

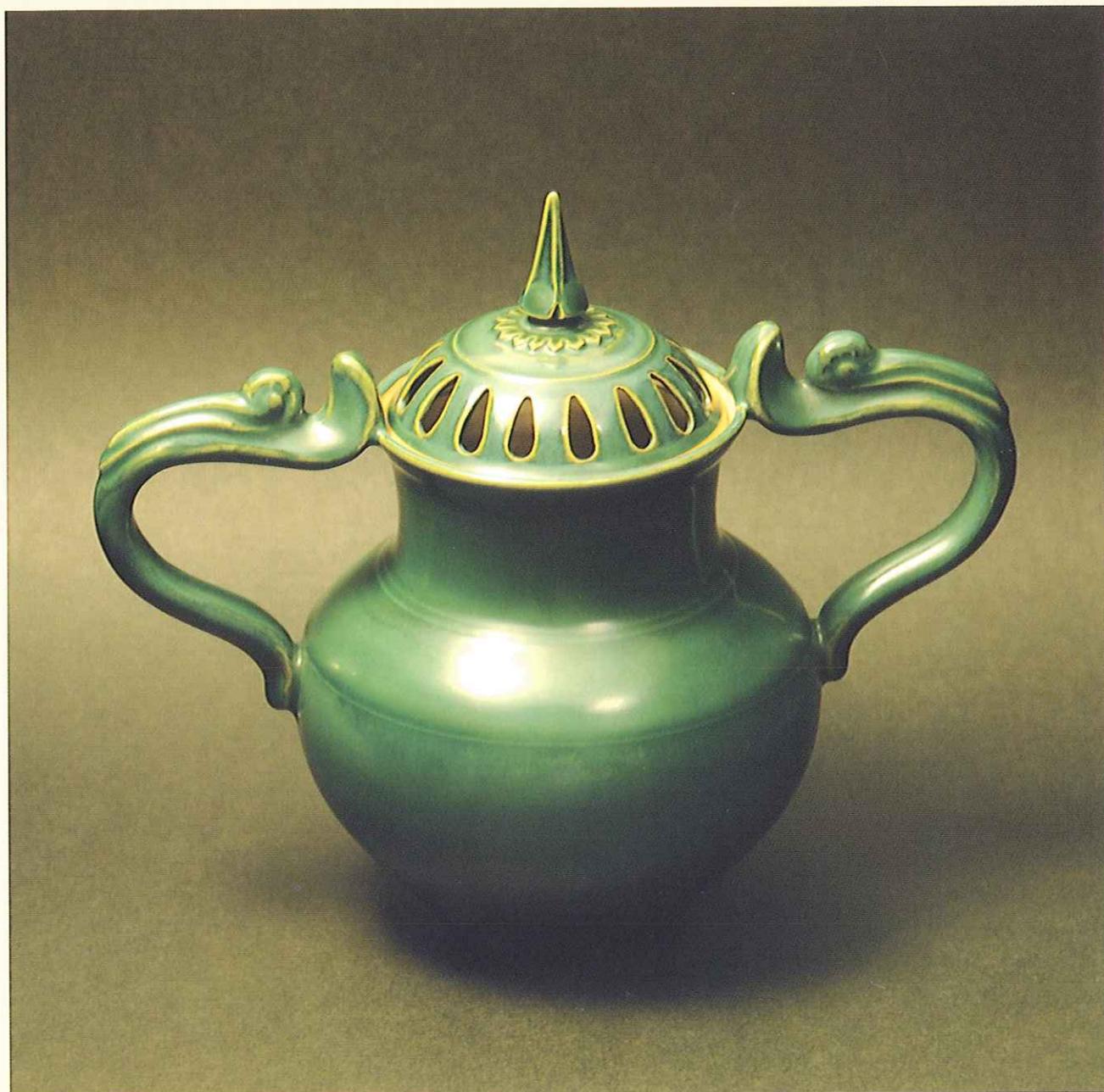
 FUJICO

技報「創る」

tsukuru

FUJICO Technical Report 2008

No.16



目 次

巻頭言	・フジコー技報第16号によせて 九州経済産業局長 橋高 公久	1
随想	・北九州と私 (財)北九州産業学術推進機構理事長 北九州市立大学理事長 阿南 惟正	4
技術解説	・鉄鋼材料の摩擦攪拌接合(FSW) 東北大学大学院 工学研究科 材料システム工学専攻 接合界面制御学講座 教授 粉川 博之	6
	・色素増感太陽電池の研究開発動向 ー低コストかつ高効率を目指してー 九州工業大学大学院 生命体工学研究科 教授 早瀬 修二	11
技術論文 (特別寄稿)	・鉄鋼圧延ロール用多合金系白鉄の圧縮特性並びに熱間摩耗特性に及ぼす化学組成の影響 橋本 光生	17
技術論文	・CPC法で製造した熱延巻取り用ロールの新材質特性について 姜 孝京、園田 晃大、嵩 純孝、永吉 英昭	25
	・CPC特殊鋼ロールの耐熱衝撃特性についての評価 園田 晃大、姜 孝京、木村 健治、牟 用煥	34
	・硫酸水溶液中における高速フレーム溶射皮膜の腐食挙動 古田 博昭、野村 大志郎、藤田 和憲	40
	・FDプロセスによるTiC成膜技術の開発 花田 喜嗣、吉永 宏、岸武 勝彦	47
	・溶射法による可視光応答型光触媒皮膜の開発 樋口 友彦、原賀 久人、吉永 宏、梅田 陽平	54
	・高温対応型の酸化物系熱電変換材料における基本特性 野村 大志郎、増住 大地、永吉 英昭	61
新製品・新技術	・異形棒鋼粗圧延(コンパクトミル)用CPC特殊鋼ロール材(FKC-705) 佐々木 満太郎	68
	・抗菌特性が優れた光触媒内装材 大野 京一郎、松島 幸徳	70
運営組織図		72
事業所・工場所在地		73

## CONTENTS

Foreword				
		Kimihisa Kittaka		1
Memoir				
		Koremasa Anami		4
Commentary	• Friction Stir Welding of Steels			
		Hiroyuki Kokawa		6
	• Research Trend for Development of Dye-sensitized Solar Cells -Aiming at Low Cost and High Efficiency Cells-			
		Shuji Hayase		11
Technical Paper (Special Write)	• Effects of Chemical Composition on Compressive and Hot Wear Properties of Multi-component White Cast Irons for Steel Rolling Mill Roll			
		Mitsuo Hashimoto		17
Technical Paper	• New Materials Characteristics of Coiler Roll Produced by CPC Process			
		Hyo-Gyoung Kang, Akio Sonoda, Sumitaka Take, Hideaki Nagayoshi		25
	• Evaluation on Thermal Shock Residence Characteristics of CPC Special Steel Roll			
		Akio Sonoda, Hyo-Gyoung Kang, Kenji Kimura, Yong-Hwan Mo		34
	• Corrosion Behavior of HVOF Sprayed Coatings in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Solution			
		Hiroaki Furuta, Daishiro Nomura, Kazunori Fujita		40
	• Development of TiC Coating Technology by FUJICO Diffusion Coating Process			
		Yoshitsugu Hanada, Hiroshi Yoshinaga, Katsuhiko Kishitake		47
	• Development of Photocatalyst Coatings Responding to Visible Light by Thermal Spraying Process			
		Tomohiko Higuchi, Hisato Haraga, Hiroshi Yoshinaga, Youhei Umeda		54
	• Basic Characteristics on Thermoelectric Materials of Oxide Responding to High Temperature			
		Daishiro Nomura, Daichi Masuzumi, Hideaki Nagayoshi		61
New Products New Technology	• CPC Special Steel Work Roll for Roughing Mill(Compact Type Mill) of Deformed Bar: (FKC-705)			
		Mantaro Sasaki		68
	• Interior Materials of Photocatalyst with Excellent Antibacterial Characteristics			
		Kyoichiro Ohno, Yukinori Matsushima		70
Organization				72
Address				73

フジコー技報第16号によせて

九州経済産業局長

橘高 公久  
Kimihiisa Kittaka



我が国の製造業は、GDPの約2割、就業者数の約2割を占めるだけでなく、研究開発費の約9割、貿易輸出額の約9割を担っており、我が国経済の持続的な発展に非常に重要な役割を果たしています。また、我が国のものづくり企業は、世界や東アジアの成長を牽引するリーディング産業を創出・形成しており、ものづくり産業の振興は、日本経済ひいては世界経済の発展にとって必要不可欠であります。

経済のサービス産業化がいわれませんが、付加価値を生み出す源泉としての確固たる製造業の基盤なくしては、関連するサービス産業も成り立ち得ません。

一方、我が国の製造業は、グローバル化による国際的な機能分業の進展、環境・資源制約の高まり、急速な少子高齢化と労働力不足等の大きな構造変化に直面しています。

こうした中、先進的な技術開発やものづくりの高付加価値・差別化の活動を図るなどにより、産学官が一体となり、我が国が世界のイノベーションセンターとして発展していくことが、我が国経済・社会の発展のために重要であります。このような背景を踏まえ、我が国製造業の国際競争力の強化に向けた施策を着実に推進していくことが必要といえます。

株式会社フジコーは、製鉄分野のメンテナンスやサービス業から始められ、現在では、溶接・複合・溶射製品の製造から、溶接材製造、機械工作、プラ

ント建設やメンテナンスのトータルエンジニアリングまで幅広く手掛けておられます。特に、搬送用ローラーでは国内トップクラスのシェアを有しておられるとお聞きしております。また、研究開発では、国、自治体等の支援メニューも広く活用されながら、精力的に取り組んでおられます。次の3事業は、経済産業省の委託事業として採択されたものですが、株式会社フジコーも、研究開発の実施機関として、ものづくりの高付加価値化に取り組んでおられます。

・地域新生コンソーシアム研究開発事業

「2段反応焼結法による SiC セラミックス複合材料の製造技術開発」(平成 17~18 年度)

・戦略的基盤技術高度化支援事業

「廃棄物発電用ボイラー管の耐熱・耐食性を向上させる摩擦熱を利用した溶接技術に関する研究開発」(平成 19~21 年度)

・地域資源活用型研究開発事業

「溶射法による広域波長型触媒を用いた生活空間浄化製品の開発」(平成 20 年度)

このような取組みにより、現場を支えるものづくり人材の、より一層の育成・強化を図る目的で実施している表彰制度「ものづくり日本大賞」の第1回(平成 17 年度)において、優秀賞を受賞されるなど、その技術力には、目を見張るものがあります。

・受賞テーマ： フレーム温度制御可能な超緻密超密着溶射技術の開発

・受賞者： 永吉英昭、尾崎龍宏

一方、九州経済産業局におきましても、本年5月に「九州新経済活性化プラン」をまとめました。これは、少子化に伴う人口減少、高齢化、環境・エネルギー問題、アジア経済の急速な発展に伴う国際競争の激化等、地域を取り巻く経済環境が大きく変化する中で、概ね10年後（2020年を想定）の九州経済の将来像を見据え、自立的経済発展及び地域活性化に向けた九州経済の方向性と対応策等について調査・検討したもので、概要は次のとおりです。

### 1. 九州地域産業の現状

九州地域は、人口、経済規模において、国内では地方経済ブロックとして最も大きく、トルコ、ベルギーなどに匹敵します。工業出荷額では食料品製造業、自動車関連産業、半導体関連産業が多く、近年の立地状況をみても、自動車、半導体関連産業は九州地域における基幹産業だといえます。一方、出荷額はさほど大きくないものの、陶磁器、飼料・有機肥料、船舶等は、全国と比較して特化係数が高く、地域において重要な産業となっています。

### 2. 九州地域の産業を取り巻く環境

東アジアの大市場に近いという地理的優位性、立地面での優位性、技術系人材が豊富、留学生の急増等、いくつかの優位性があるものの、まだこれらを十分に活用できていません。逆に、これらを十分に活用することができれば、将来の九州経済に「伸びしろ」が期待できます。

### 3. 今後の社会情勢・環境変化をふまえた九州地域の産業の将来展望

今後予測される環境変化への対応に沿った「産業展開（企業行動）の方向性」を次のとおり整理しています。

- ① 国内だけではなく世界市場をマーケットとした産業展開を図るとともに、世界各国の産業動向に留意し、九州らしき・ブランド力を強化していくことが必要です。
- ② 環境に配慮した社会づくりへの対応・貢献は必須となっています。

③ 様々な産業分野で安全・安心・健康に対応・貢献できる産業展開が望まれます。

④ 消費者の多様なニーズへの対応、及び競争力を確保するため付加価値の高い製品づくり・サービスを提供していくことが望まれます。

### 4. 必要な環境整備

九州企業が将来も活力を維持していくためには、①異業種交流、②産学連携を積極的かつ効果的に進め、強みを更に強化していくとともに、弱点を補完し合い、九州ワイドでハイブリッドな産業群（企業群）を形成することが重要で、更にそれらを促進するために多様で有能な③人材の確保・育成、並びに、④インフラ整備が重要となってきます。

### 5. アジアの課題解決先進地へ

「アジアの課題解決先進地」としてのアジアにおける地位の確立（ブランド構築）と、九州がこれらの取り組みを担う「アジアのフロントランナー」としての地位を目指すことが重要です。

以上をふまえ、2020年に向けて九州経済は、「アジアの課題解決先進地」、その先導役を担う「アジアのフロントランナー」との目標を掲げ、経済貢献によるアジアにおける地位向上と経済活動の拡大を目指し、その実現に向けて地場企業の競争力強化と付加価値向上に向けた取り組みを推進し、現在、全国比8.7%である域内総生産（GDP）を全国比10%に拡大させ、豊かで活力ある社会を実現していくことを本プランで提言しています。

また、本年6月には、このプランの提言を基に、①今後3年間で強力に推進する取り組み、②引き続き推進する取り組みをまとめた九州経済産業局のアクションプラン（QAP）を策定しました。九州経済産業局と致しましては、これに基づき、フジコーを始めとする意欲と能力のある地域企業を全力で応援してまいります。

最後に、株式会社フジコーには、これまで以上に地域活性化の推進役としてご活躍されるとともに、九州の代表的な地場企業として、これまで培われた

技術等に一層磨きをかけられ、更なる発展をとげられることを期待して御挨拶と致します。

【履歴書】

きったか きみひさ  
 橘 高 公 久  
 昭和32年 9月生

【学 歴】

昭和56年 東京大学法学部第I類 卒業  
 昭和63年 UCSD IR/PS MCAP 修了

【略歴】

昭和56年 4月 通商産業省入省（特許庁 総務課）  
 昭和58年 9月 経済協力部 経済協力課 総括係長  
 昭和60年 6月 資源エネルギー庁 総務課 総括係長  
 昭和61年 8月 大臣官房 通商産業大臣付主任  
 昭和62年 11月 立地公害局 総務課長補佐  
 昭和63年 7月 カリフォルニア大学 IR/PS 客員研究員  
 平成 元年 6月 山口県商工労働部 工業振興課長  
 平成 3年 5月 貿易局 貿易保険課長補佐（総括班長）  
 平成 5年 6月 機械情報産業局 総務課長補佐（法令審査委員）  
 平成 6年 5月 資源エネルギー庁 総務課長補佐（法令審査委員）  
 平成 7年 5月 ニューヨーク貿易保険事務所長  
 平成10年 6月 通商政策局 通商政策企画室長  
 平成11年 9月 同 資金協力室長  
 平成13年 1月 貿易経済協力局 資金協力課長  
 平成13年 4月 製造産業局 車両課長  
 平成15年 4月 中小企業庁 金融課長  
 平成17年 12月 内閣官房 内閣参事官（政府関係法人改革担当）  
 平成19年 7月 経済産業研究所 上席研究員  
 平成19年 10月 大臣官房 審議官（消費者政策担当）  
 平成20年 7月 九州経済産業局長（現職）

## 随 想

フジコー技報第16号によせて

## 北九州と私

(財)北九州産業学術推進機構

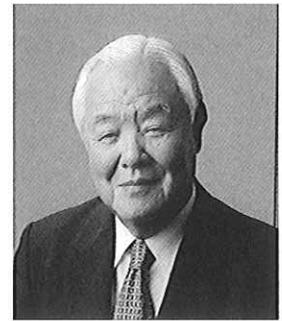
理事長

北九州市立大学

理事長

阿南 惟正

Koremasa Anami



9月のはじめ、晴れわたった休日に、皿倉山に登りました。帆柱ケーブルが整備されて、終点から山頂まで、スロープカーが付き、登りやすくなったと聞いていたからです。

久しぶりに山頂から展望する眺めは、すばらしい限りでした。一旦雲がかかったものの、風が出て晴れると、すばらしい景色になります。近くは八幡の町、洞海湾周辺、若戸大橋の向うにひろがるエコタウン、風車群、西に遠賀川、遠く響灘には白島をはじめとする島々。

しかし、考えてみれば、日本の中で、この50年の間に、これだけ景色が変わった町も少いでしょう。私が初めて八幡製鐵所に赴任したのは1956年、その時早速接したのが、この山の上からの風景でした。勿論ケーブルは無く、山頂までは徒歩で登る。その眼前に広がるのは、製鐵所の高炉と平炉の群、基処から噴き出るのは、まさに天を焦がそうとする煙と炎でした。特に、鋼鉄を造る平炉工場から出る煙は、炉内の反応の内容に変じて色が種々と変わるので、7色の煙といわれました。折からの日本の高度成長の始まりの象徴として、1958年、木下恵介監督はこの現象をとらえて、「この天の虹」を製作、高い評価を受けました。まさに、「鉄の町」というにふさわしい光景でした。それが全く変わった形で眼下に展開されています。

数日経って、博多天神の三越で行われている「よみがえる西鉄ライオンズ展」を見に行きました。この展示会は、9階の三越ギャラリー会場で広いスペースを取って開かれ、往年の最強軍団、西鉄ライオ

ンズの最盛期を画いて、きわめて迫力あるものでした。

私が八幡に入社した1956年は、丁度西鉄の日本シリーズ三連覇が始まった年、その強さに北九州のファンも熱狂していたときでした。飲み屋で西鉄の悪口でも言おうものなら、叩き出された頃です。私たちが、折を見て平和台に出かけ、その猛威に接したことがあっただけに、懐かしい内容でした。特にその中心は、鉄腕稲尾和久投手であり、三連覇した58年のシリーズ第5戦でのサヨナラホームーや、奇跡の4連投は、雨の降る古いフィルムを通して、くり返し会場に流されていました。食い入るように見つめている人は、私より少し年配の高齢者が多かったように思います。三原監督の下、中西、大下と共に猛打線の中心だった豊田泰光選手が「水戸から博多まで24時間かかった」と語っている記事がありました。事実、私が東京から八幡に赴任した時は21時間かかった思い出があります。特急「あさかぜ」ができて、14時間で東京に行けるようになったのは、その20年後だったと思います。

当時のプロ野球は、未熟だったとはいえ、力と力の対決であり、素朴でした。左投手が出たら右打者に替えたり、一回づつ分担して何人かでリレーする最近の野球とは違い、大味ながら迫力にあふれていました。西鉄の選手達の中洲での豪快な飲みっぷりも幾つかの記事で紹介されていました。

当時の製鐵所の雰囲気も、それと何かつながるものがありました。機械化、自動化が始まりかけた頃で、文字通り現場の肉体労働で汗を流し、職場の大

風呂でその汗を拭い、門の前の酒屋で角打ちをして別れる、コンピューターや自動車がない、その時代は、素朴な人間関係が自然にでき上がる雰囲気があったような気がします

1961年秋から三年余、私は社命によって、ブラジルのウジミナス建設の業務に従事し、現地イバチンガで勤務しました。ウジミナスは、日本鉄鋼業が初めて海外に進出し、技術協力し、鉄鋼一貫製鉄所を建設したプロジェクトであります。私は、高炉火入れの約1年前に赴任し、最終工程の厚板工場まで、次々と工場が動き、安定操業に入るまでを見とどけて帰国しました。この間の公私の記録をまとめたのが、昨年秋出版した「鉄の絆」であります。私は、この期間を通じ、ブラジルの人達と接し「その土地を愛し、その人を愛し、その仕事を愛する」という実感を得て帰って来ました。

1965年1月、私は八幡製鐵所に戻りました。職場は出身元の労働部でしたが、途中人事部門に移り、人事課長もつとめました。八幡の所内外の方々から暖かく迎えられたのもなつかしい思い出です。

私のいない間に5市は合併し、北九州市が発足していました。日本経済も高度成長の道を辿り、鉄鋼業も欧州先進諸国を抜き、1970年新日本製鐵が誕生したときは、生産量で世界1位のUSスチールを凌駕しました。

しかし、北九州地域では、この前後から公害問題が次第に大きくなり、かつて成長のシンボルとされた7色の煙は、厳しい批判にさらされます。鉄源は次第に戸畑地区に集約され、八幡地区は幾つかの圧延工場を残すのみとなりました。

1972年、私は新日鐵本社に移り、その後、八幡勤務の機会はなかったが、1年に2～3回は出張で来ていました。太平工業に移ってから、八幡、大分、福岡に支店があったため、北九州に来る機会は多くありました。エコタウンをはじめ、環境都市として変貌していく地域を眺めることとなりました。太平工業の会長2年目の頃、当時の末吉興一市長から「学研都市に来ないか」との勧誘がありました。

理事長は、学研都市の構想づくりにあたって有馬朗人先生で、私はその下で、運営にあたって欲しいとのことでした。

学研都市は、ご存知の通り、若松のひびきのキャンパスに、九工大、北九大、早稲田大の国公立3大学を集め、環境テーマを中心に、アジアの研究拠点を作り、同時に地域産業の振興発展に資するというものです。

私自身、転職を求めているときだったので、この話は非常に関心をそそられ、現地を視察した上で引き受けることとしました。

2001年4月オープン、私共の運営組織—北九州産業学術推進機構（FAIS）には、全国の各企業から種々な専門を持つエンジニアが集まり、各大学にも日本全国から先生達が集まり、スタートしました。産学官、種々な経歴を持った人々の集団を整々と動かすためには、目標を明示すること、それに向って全体の意地疎通と結集を図ることが重要です。幸いにして、すぐれたメンバーに恵まれ、成果をあげつつあると確信しています。

3年ほど経って、北九州市立大学の公立大学法人化の動きが出ました。このときも末吉市長の要請で、法人化の準備委員長をつとめました。この世界は、私としては全く素人の世界、しかし市のスタッフや、企業の有識者の方々の協力で、2005年4月、北九大は法人化し、私は理事長に就任しました。学長に九大から矢田俊文氏を迎え、法人化の整備と大学政策にのり出しました。学長を中心とする先生方や職員熱意と努力により、目下の処、中期目標も順調に達成しながら、進展していると思っています。

北九州は、冒頭書いたように、私が社会人としての第一歩を踏み出した所、そして10数年住んだ所、土地にも人にも強い愛着があります。現北橋市長の政策も着々と実行されつつあり、これに協力し、地域の一層の発展の資することも要請されています。

このように、北九州とのお付き合いの話を書いている内に、あらためて、この土地への愛着を感じているところです。

## 技術解説

## 鉄鋼材料の摩擦攪拌接合(FSW)

Friction Stir Welding of Steels

東北大学 大学院 工学研究科  
材料システム工学専攻  
接合界面制御学講座  
教授

工学博士 粉川 博之  
Hiroyuki Kokawa



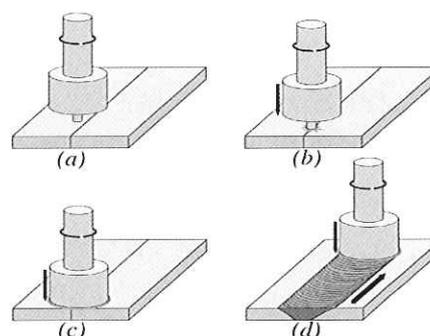
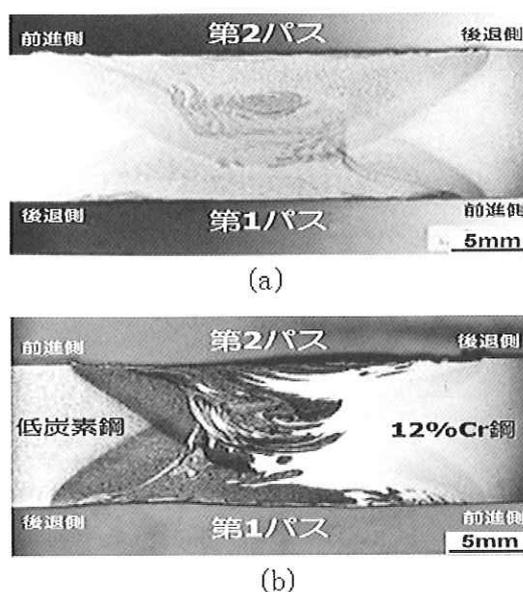
## 1. はじめに

摩擦攪拌接合 (Friction Stir Welding: FSW) は、1991年に英国溶接研究所 (TWI) で開発<sup>1)</sup>されて以来、短期間でめざましく発展し、航空宇宙、鉄道、自動車、船舶、土木構造物、半導体機器など様々な分野で、すでに実用化が進んでいる。図1に模式図で示すように、FSWは非消耗回転ツールによる摩擦熱と塑性流動を利用した固相接合で、熔融を伴わず、接合時の変形が小さく、接合欠陥が少なく、接合部の機械的特性が良好であるなどの優れた特徴を有することから、現状で熔融溶接が困難なアルミニウム合金への適用が大きな効果を奏し、アルミニウム (Al) 合金を中心に世界各国で研究と実用化が急速に進められている<sup>2),3)</sup>。最近では、Al合金以外の研究も急増し、鉄鋼材料 (ステンレス鋼を含む)、マグネシウム (Mg) 合金、銅 (Cu) 合金、チタン (Ti) 合金、鋳造合金、金属基複合材料、非晶質合金、超微細粒材料、異種材料など多岐にわたり、FSWがAl合金のみの接合法から脱皮し、より一般的な接合法として、広範囲な材料への展開が進む段階に入っている。中でも鉄鋼材料への展開の期待が大きいことから、FSWの鉄鋼材料への展開の現状<sup>4)</sup>について紹介する。

## 2. 鉄鋼材料の FSW の現状

1999年にTWIのThomasら<sup>5)</sup>が鋼のFSWを報告して鉄鋼材料におけるFSWの可能性を示して以来、炭素鋼、高張力鋼、ステンレス鋼、耐熱鋼など鉄鋼材料におけるFSWが報告されている<sup>6)</sup>。図2にThomasらの歴史的な鋼FSW論文<sup>5)</sup>からの引用写真を示す。両面接合を行った低炭素鋼 FSW部(a)

および低炭素鋼と12%Cr鋼の異材 FSW部の断面マクロ写真で、いずれも接合欠陥はない。これらのFSW継ぎ手の引張試験の結果、すべて母材部で破断し、降伏応力および最大引張応力は母材と、ほぼ同等であったと報告<sup>5)</sup>している。

図1 摩擦攪拌接合 (FSW) 過程の模式図<sup>2)</sup>図2 両面接合した低炭素鋼 FSW部(a)および低炭素鋼/12%Cr鋼異材 FSW部(b)の断面マクロ写真<sup>5)</sup>

しかし、その後しばらく鉄鋼材料のFSW報告例が増えなかった。その大きな理由の一つに、鉄鋼材料に適したFSWツール材料がないことが挙げられる。ツール材料の条件としては、高い高温強度、耐摩耗性、非反応性などが要求される。初期研究のツール材料には、タングステン(W)合金、モリブデン(Mo)合金、超合金などが用いられたが、いずれもツールの摩耗や変形が顕著で実用的には問題が多かった<sup>6)</sup>。しかし、その後、鉄鋼材料用のツール開発が進み、様々な高融点金属材料やセラミックス材料などが用いられ、ツール形状にも様々な工夫がなされて、問題が軽減されるに伴い、鉄鋼材料のFSW研究が2003年頃から着実に増加している。その代表的なツール材料である多結晶立方晶窒化ホウ素 (pcBN : polycrystalline cubic Boron Nitride) ツールの例 (MegaStir Technologies 社製) を図3に示す。

炭素鋼のFSW研究<sup>7)~10)</sup>に関しては、極低炭素鋼から1mass%を超える高炭素鋼まで、めだつたツール摩耗もなく、FSWが可能で良好な接合部が得られることが報告されている。FSWでは、割れが生じやすく、アーク溶接が困難な高炭素鋼の接合が可能であるとともに、低入熱条件でFSWすることによって接合部をA<sub>1</sub>変態点以下の高靱性組織(図4)とすることが可能であることが示された<sup>8)</sup>。

現在、米国を中心に、パイプライン鋼の溶接技術としてFSWを用いようとする動きが活発化している。図5はMegaStir Technologies社により開発されたパイプ用FSW装置を示している。



図3 pcBN (多結晶立方晶窒化ホウ素) ツール [CS4(Concave Scrolled Shoulder, Step Spiral)ピンツールの例] (MegaStir Technologies 社製)

この装置は、径12インチのパイプライン鋼の円周溶接用に開発されたものであり、非常にコンパクトで、クレーンにて施工現場に持ち込んで接合可能な構造になっている。図6は実際にパイプライン鋼X65(径12インチ、板厚6.35mm)をピン長6mmのpcBNツールを用いて1パスFSWしている様子である。現在、用いられている接合条件は、ツール回転速度400rpm、送り速度8インチ/minである。接合最終部のピン穴は、捨て板を取り付けることにより、パイプ材内に残らないように工夫されている。

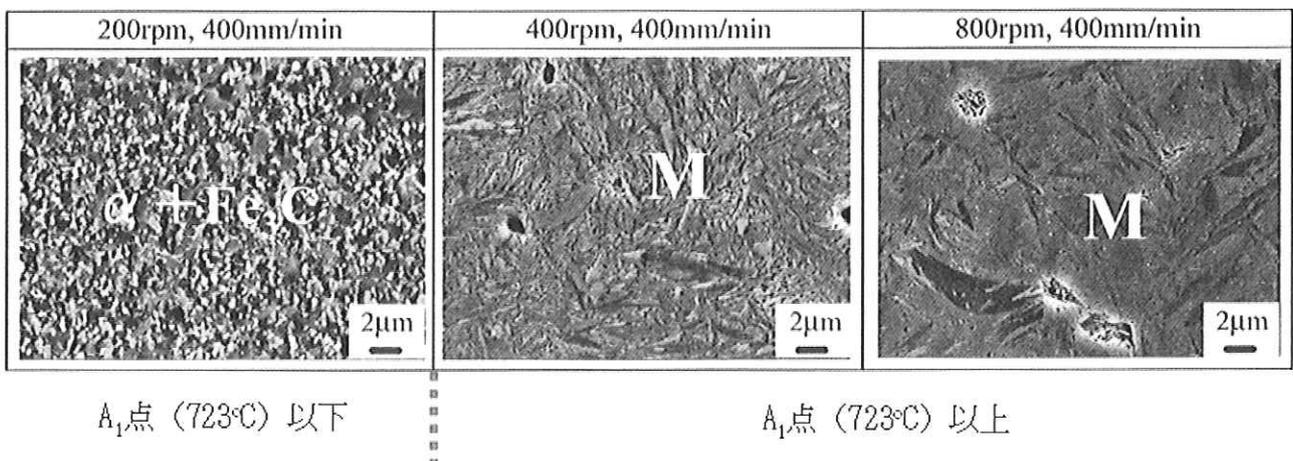


図4 高炭素鋼(S70C)をA<sub>1</sub>変態点以下でFSWすることで高靱性組織を形成<sup>8)</sup>

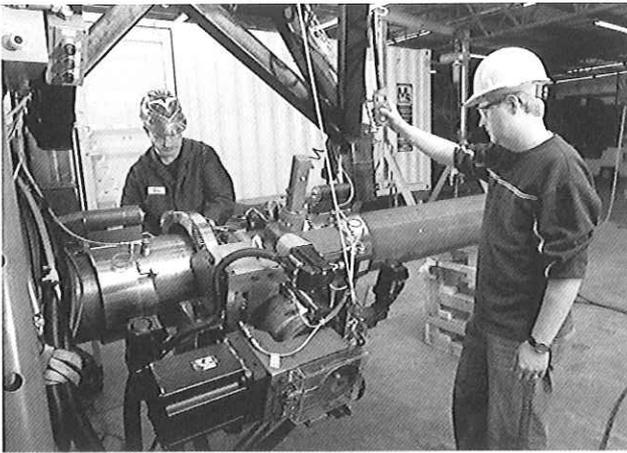


図5 パイプ用 FSW 装置  
(MegaStir Technologies 社提供)

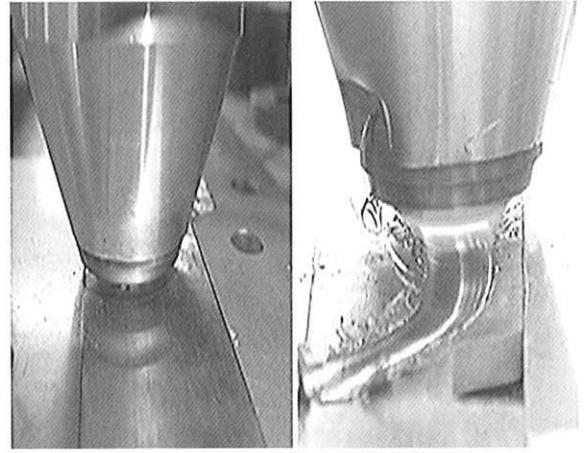


図7 D2 鋼への FSP 過程<sup>12)</sup>

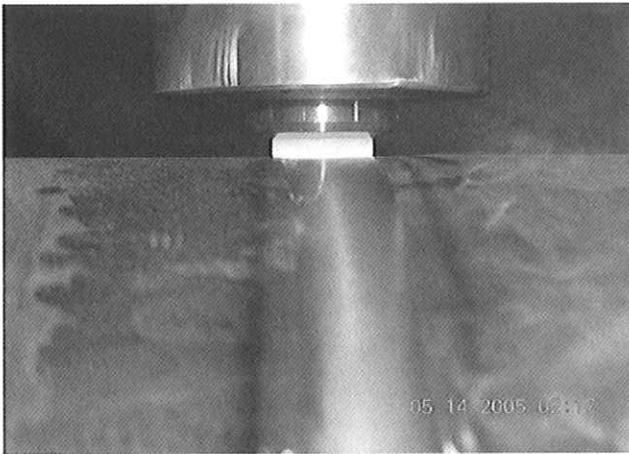


図6 パイプライン鋼の FSW 過程  
(MegaStir Technologies 社提供)



図8 D2 鋼の FSP により作られた刃物<sup>12)</sup>

摩擦攪拌プロセッシング (Friction Stir Processing: FSP) の実用例としては、D2 工具鋼に対して FSP を行い、局部領域に微細なマルテンサイトを得て、高性能な刃物を作製するプロセスが報告されている<sup>11)</sup>。図 7<sup>12)</sup>に D2 鋼に対して、ツール回転速度 400rpm、送り速度 4 インチ/min にて FSP している様子を示す。FSP 後、刃物の形に切り出して研磨後、図 8<sup>12)</sup>のような刃物として販売されている。なお、鋼に FSP を行って刃物を作製するプロセスは、米国 DiamondBlade 社により Friction Forging の名称で呼ばれており、商標登録されている。

ステンレス鋼の FSW 研究に関してもその数が増え、フェライト系<sup>13)</sup>では組織微細化により接合部が

高強度高靱性化し、フェライト-オーステナイト二相系<sup>14)</sup>では接合後も図 9 のように等相比の微細二相組織が維持されるなど、大きな利点が報告されている。オーステナイト系<sup>15,16)</sup>でも熱影響部の鋭敏化抑制などの利点が認められるが、図 10 のように攪拌部の前進側 (Advancing side) バンド組織が形成され、耐食性の劣化を招く可能性があるという問題点も報告された。

ツール摩耗の観点からは、炭素鋼、フェライト系ステンレス鋼、二相ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼の順に次第に FSW が困難になるが、最近の pcBN ツールを用いた場合オーステナイト系ステンレス鋼以外では際立った摩耗はほとんど見られない。しかし、実用化を考えると、さらに高強度、長寿命のツールが必要と考えられ、現在盛んに開発が進められている。

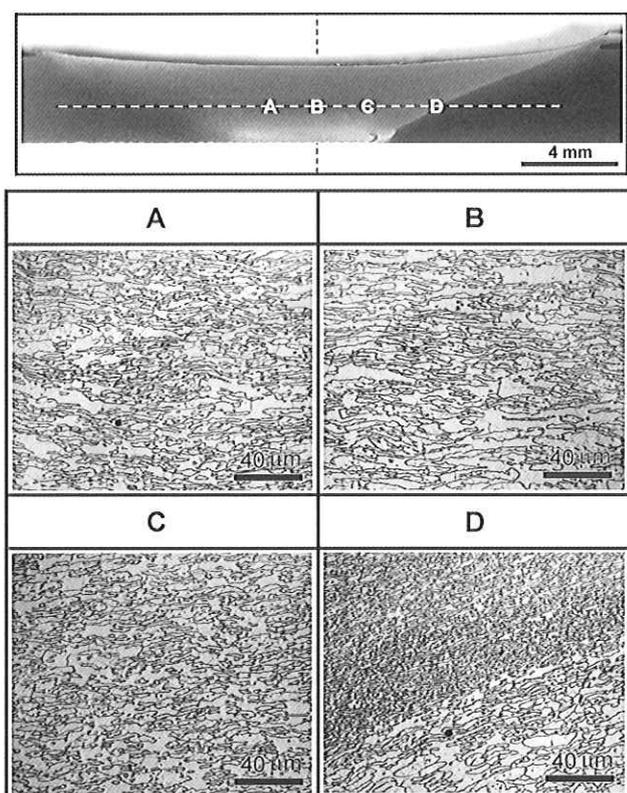


図9 二相ステンレス鋼 FSW 部組織<sup>14)</sup>

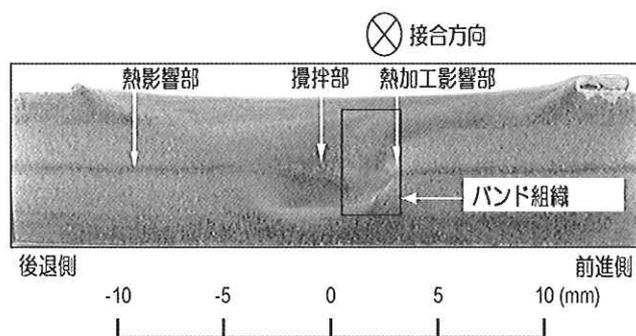


図10 オーステナイト系ステンレス鋼 FSW 部組織<sup>15,16)</sup>

また、FSW 過程のツールへの負担軽減策も検討されており、レーザと FSW のハイブリット<sup>17)</sup>の試みが報告されている。

### 3. おわりに

鉄鋼材料の溶接・接合は、アーク溶接を中心に、高度で経済的な技術がある程度確立しており、新しい接合法が入り込むのは容易ではないが、FSW の持つ数々の利点は、鉄鋼材料に対してもやはり大きな魅力である。問題点が次第に軽減、克服されつつあることから、FSW が鉄鋼材料をも含む一般的な接合法の一つとして、多かれ少なかれ、次第に浸透していくものと思われる。

### 参考文献

- 1) W.M. Thomas, E.D. Nicholas, J.C. Needhan, M.G. Murch, P. Temple-Smith, and C.J. Dawes: *International Patent Application PCT/GB92/02203 and GB Patent Application 9125978.8*, UK Patent Office, London, December 6, 1991.
- 2) 佐藤裕, 粉川博之: 摩擦攪拌(FSW)プロセス ~ 材料科学的視点から~, まてりあ, 42・3 (2003), 214-220.
- 3) 佐藤裕, 粉川博之: 軽金属の新しい接合技術 - 摩擦攪拌接合 (FSW) -, 金属, 76・10 (2006), 1163-1168.
- 4) 粉川博之, 佐藤裕: FSW の鉄鋼材料への展開, 溶接技術, 55・12 (2007), 55-59.
- 5) W.M. Thomas, P.L. Threadgill and E.D. Nicholas: Feasibility of friction stir welding steel, *Sci. Technol. Weld. Join.*, 4-6 (1999), 365-372.
- 6) 溶接学会編: 摩擦攪拌接合 - FSW のすべて -, 産報出版, (2006), pp. 129-141.
- 7) 藤井英俊: 鉄鋼材料の摩擦攪拌接合 (FSW) の現状, 溶接技術, 53・12 (2005), 60-67.
- 8) L. Cui, H. Fujii, N. Tsuji, K. Nakata, K. Nogi, R. Ikeda and M. Matsushita: Transformation in stir zone of friction stir welded carbon steels with different carbon contents, *ISIJ Intern.*, 47・2 (2007), 299-306.
- 9) L. Cui, H. Fujii, N. Tsuji and K. Nogi: Friction stir welding of high carbon steel, *Scripta Mater.*, 56・7 (2007), 637-640.
- 10) Y.S. Sato, H. Yamanoi, H. Kokawa and T. Furuhashi, Microstructural evolution of ultrahigh carbon steel during friction stir welding, *Scripta Mater.*, 57・6 (2007), 557-560.
- 11) C.D. Sorensen, T. Nelson, S.M. Packer and C. Allen, Friction Stir Processing of D2 Tool Steel for Enhanced Blade Performance, *Friction Stir Welding and Processing IV*, Edited by R.S. Mishra, M.W. Mahoney, T.J. Lienert and K.V. Jata, TMS, Warrendale, PA,

- (2007), 409-418.
- 12)DiamondBlade ホームページ  
(<http://www.diamondbladeknives.com/>)
- 13)S.H.C. Park, Y.S. Sato, H. Kokawa, K. Okamoto, S. Hirano and M. Inagaki: Microstructure and mechanical properties of friction stir welded 430 stainless steel, Proc. ISOPE 2005, Seoul, 2005, Vol. IV, pp. 6-12.
- 14)Y.S. Sato, T.W. Nelson, C.J. Sterling, R.J. Steel, C.-O. Pettersson: Microstructure and mechanical properties of friction stir welded SAF 2507 super duplex stainless steel, Mater. Sci. Eng. A, 397 (2005), 376-384.
- 15)S.H.C. Park, Y.S. Sato, H. Kokawa, K. Okamoto, S. Hirano, M. Inagaki: Rapid formation of the sigma phase in 304 stainless steel during friction stir welding, Scripta Mater., 49-12 (2003), 1175-1180.
- 16)S.H.C. Park, Y.S. Sato, H. Kokawa, K. Okamoto, S. Hirano and M. Inagaki: Corrosion resistance of friction stir welded 304 stainless steel, Scripta Mater., 51-2 (2004), 101-105.
- 17)中田一博：鉄鋼，ニッケル合金および高融点金属のFSW，溶接技術，55・11（2007），132-135.

色素増感太陽電池の研究開発動向  
—低コストかつ高効率を目指して—

Research Trend for Development of Dye-sensitized Solar Cells  
-Aiming at Low Cost and High Efficiency Cells-

九州工業大学 大学院  
生命体工学研究科  
教授

理学博士 早瀬 修二  
Shuji Hayase



1. はじめに

色素増感太陽電池は酸化物半導体ナノマテリアルと有機物を含む無機有機ハイブリッド体からなり、低コスト型次世代太陽電池として注目を集めている。効率は11%を超え<sup>1)~4)</sup>、アモルファスシリコン太陽電池と同等の効率に達している。現在、企業、大学、公的研究機関で更なる高効率化(15%)、モジュール化、大面積化、耐久性に関する研究が行われている。本報告では、我々の研究結果を交えて、高効率化に関する研究動向を述べる。

2. 色素増感太陽電池の構造と発電機構

色素増感太陽電池の構造、および発電機構を図1、図2に示す<sup>1)</sup>。

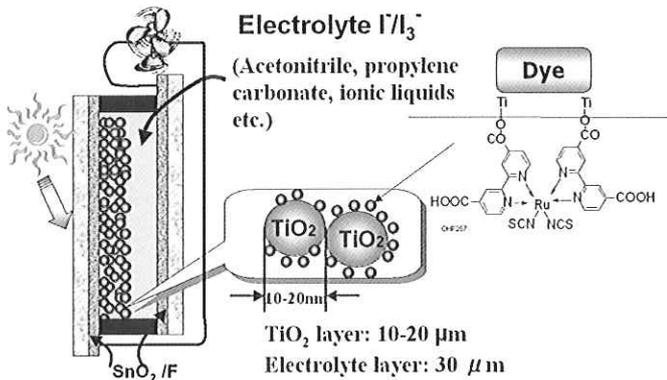


図1. 色素増感太陽電池の構造

色素増感太陽電池はナノサイズの酸化物半導体(20μm程度、通常はチタニア)の集積体、色素分子、ヨウ素を含む電解液から成る。色素はナノチタニア粒子の表面に単分子層で結合している。色素が太陽光を吸収し、励起された色素から電子がチタニアナノ粒子に注入される。

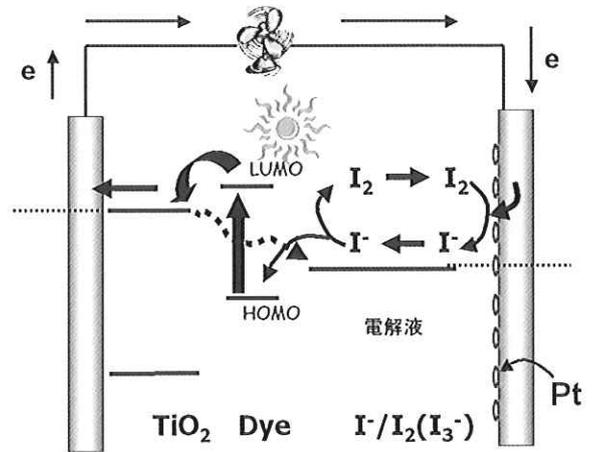


図2. 色素増感太陽電池の発電機構

n型半導体であるチタニアナノ粒子は電子を収集し、透明導電膜に導くナノ配線の役割を果たす。一方、対極からチタニア/色素層への電子の移動は、電解液に溶けているヨウ素レドックス(ヨウ素イオン/ヨウ素混合物)によって行われる。色素吸着量を増やすためにチタニア層は、ナノポーラス構造を有する。そのナノポーラス層中でヨウ素レドックスとチタニア/色素層を有効にコンタクトさせるために、液体電解液は大きな意味を持つ。色素増感太陽電池が塗布、加熱という簡単なプロセスで作製される太陽電池(図3参照)でありながら10%を超える高効率を得られ、しかも酸素、水等に関係なく高い初期特性が得られる理由は、ポーラスチタニア/色素/ヨウ素レドックス電解液からなる物質の組み合わせ、セル構造に大きく起因する。イオンを電荷移動媒体に用いるセル構造が、10~30μmに及ぶ長い電子拡散長、msecからsecオーダーの長い電子寿命を可能にしている。

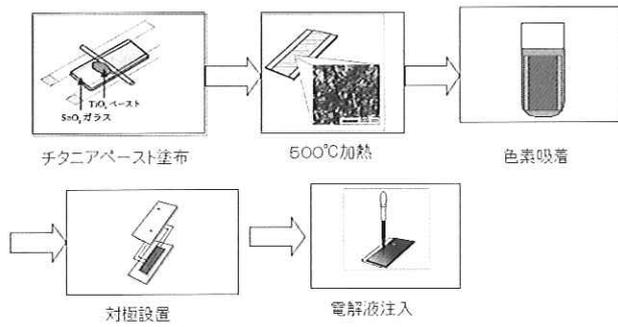


図3. 色素増感太陽電池の一般的な作製方法

### 3. 高効率化に関する研究開発動向

#### 3.1 光収集の広帯域化

太陽光はチタニア表面に強く結合している色素が吸収する。高効率化のためには、400nm から近赤外、できれば赤外の波長領域までの光を吸収する必要がある。単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、GaAs、CIGS、CdTe、色素増感太陽電池の最高効率（1cm<sup>2</sup>以上の面積、公的機関測定、M. A. GREEN et al., Prog. Photovolt: Res. Appl. 2006, 14, 455）を図4にまとめた。

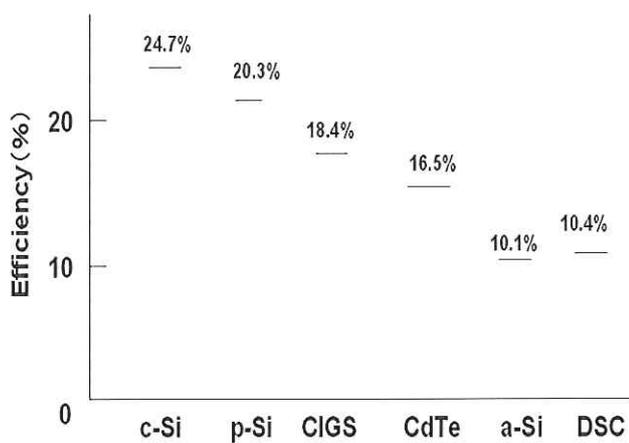


図4. 各種太陽電池の性能比較

(1cm<sup>2</sup> 以上の面積、公的機関測定、M. A. GREEN et al., Prog. Photovolt: Res. Appl. 2006, 14, 455)

色素増感太陽電池によく用いられるルテニウム色素は、400nm～800nm の光を吸収することができる。これはアモルファスシリコンと同程度である。一方効率の高い結晶性シリコンは 500nm～1100nm までの太陽光を吸収することが可能である(図5)。

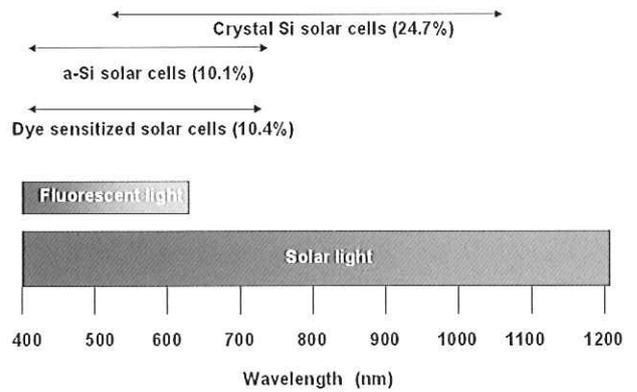


図5. 太陽光、蛍光灯と色素増感太陽電池のスペクトルマッチング

色素増感太陽電池は400nm～700nm までほぼ定量的に光子を電子に変換しており、色素増感太陽電池の性能を向上させるためには近赤外(800nm～900nm)の光を有効に吸収し電子に変換する色素が必須である。従って、400nm～900nm をカバーできる新色素を目指した研究が盛んに行われているが<sup>5)・12)</sup>、現状では満足できる色素は報告されていない。

一方、二種類の色素を混合し、吸収波長帯を足し合わせることで、広帯域をカバーしようとする研究がある。しかし、色素を混合した場合には、異種色素同士の色素間相互作用により、逆に性能が低下することも報告されている。ここではセル構造を工夫したタンデム型、ハイブリッド型色素増感太陽電池を紹介する。

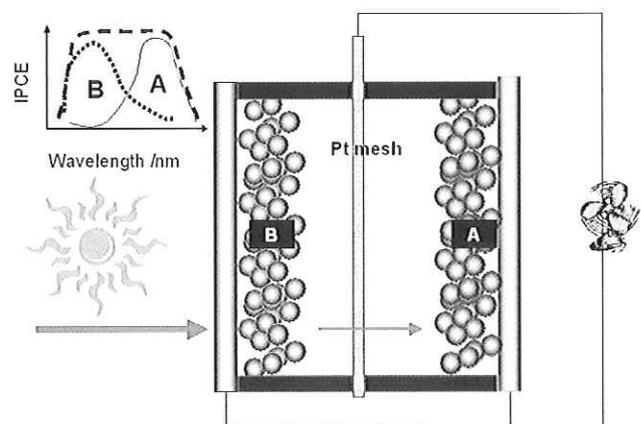


図6. 並列型色素増感太陽電池

図6には、チタニア層を二層に分けて、それぞれ異なった波長領域で吸収する色素を吸着させた色

色素増感太陽電池の報告例を示す<sup>13)</sup>。透明基板から進入した光は、まず B 色素で吸収され、電解液、メッシュ白金電極を通過した後に色素 A に吸収される。ハイブリッドセルとして A+B の IPCE(Incident Photon to Current Efficiency、各波長での太陽光に対する効率)カーブが期待できる。並列であり、電圧は単セルと同じであるが、電流は A 色素を吸着した単セルと B 色素を吸着した単セルの足し合わせである。一方、直列型セル(タンデム型)(図7)も報告されている。色素 B は n 型チタニアナノ粒子に吸着しており、色素 A は p 型酸化ニッケルナノ粒子に吸着している。光を吸収した色素 B からチタニアへ電子が注入される。一方、対極では A 色素が励起され、ヨウ素に電子を注入し、ヨウ素/ヨウ素イオンを介して色素 B に移動する。一方、電子を失った色素 A には、p 型酸化ニッケル層を介して電子が供給される。色素 A 側と色素 B 側で同じ発電電流にする必要がある。電圧は A 色素を吸着した単セルと B 色素を吸着した単セルの和となる。

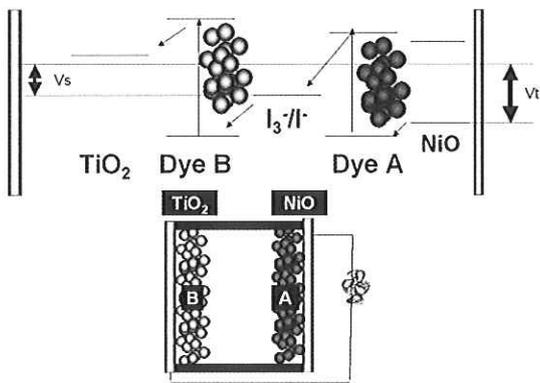


図7. チタニアと酸化ニッケルを使ったタンデム太陽電池

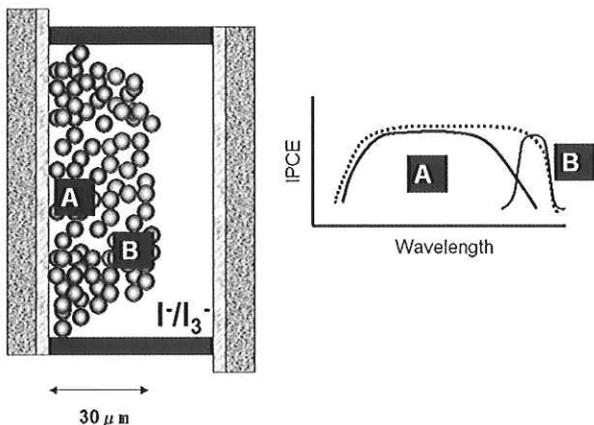


図8. 二層色素型ハイブリッド色素増感太陽電池

図8に我々の研究例を示す。ナノポーラスチタニア層を二層に塗りわけ太陽電池を作製した。一層のポーラスチタニア層を二層に塗り分けるのはこれまで困難であったが、加圧二酸化炭素中での色素吸着により初めて可能となった。並列構造であり、それぞれの単セルと電圧は同じであるが、電流がそれぞれの単セルの和となる。紹介したそれぞれのセルの基本動作は確認されている。実際に 15% の高効率を達成するためには、A 色素に相当する 800nm ~ 900nm の光を選択的に吸収し発電できる近赤外色素の開発が必須であり、多くの研究機関が開発を急いでいる。また、CIGS 太陽電池セルと色素増感太陽電池セルを単に積層したセルも報告されているが、単に二種類のセルを重ねただけの構造であるために、ここでは省略した<sup>14)~16)</sup>。

### 3.2 電子収集の観点からのアプローチ

酸化物半導体であるチタニアナノ粒子表面には広い表面積がゆえに、多くの界面準位が存在する。界面準位は電子移動のためのトラップになり、チタニア中の電子拡散定数を低下させ電子収集効率を低下させる(図9)。

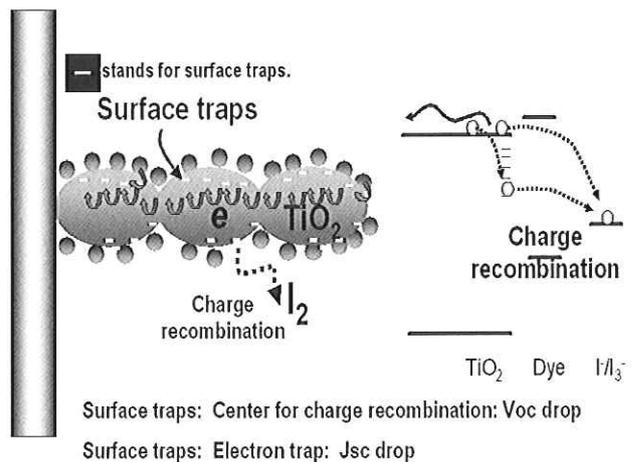


図9. チタニア中の電子移動様式

また、界面準位にトラップされた電子は、色素または電解液中のヨウ素に逆に移動するため、界面準位は、電荷再結合センターとなる。界面準位は、チタニア層の熱刺激電流(TSC)を測定することにより相対的に比較できる<sup>17),18)</sup>。

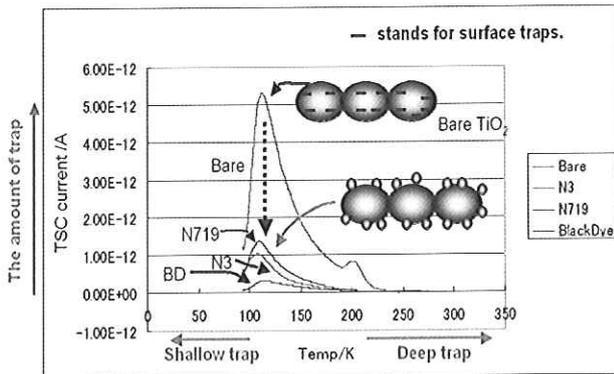


図 10. 各種色素でチタニア表面をハッシベーションしたときのチタニア層の熱刺激電流 (TSC)

TSC: Thermally Stimulated Current (熱刺激電流)

図 10 に我々が測定したナノポーラスチタニア層に色素を結合させた場合の熱刺激電流の変化を示す。低温側で見られる TSC カーブは、相対的に浅いトラップ、高温で見られる TSC カーブは、深いトラップに相当する。190K に存在する TSC ピークが色素を吸着させることにより減少した。界面準位の濃度を少なくするためには、結晶のゆがみが生じていると考えられるチタニア表面に色素を吸着させればよいということがわかった。その後の研究により、色素に限らず有機物をチタニア界面に化学結合で結合させチタニア界面を有機物でパッシベーションすることにより、TSC ピーク強度が減少しチタニア層中の電子拡散係数、電子寿命が増大することが確認された<sup>17),18)</sup>。

膜厚が 15 $\mu\text{m}$  に達するチタニア膜中の無数に存在する直径 20nm 程度のナノポア表面を有効に色素分子でパッシベーションすることは難しい。我々は加圧二酸化炭素中でナノポーラスチタニア層表面を有効にしかも速やかに色素吸着させることに成功した<sup>19)</sup>。色素吸着時間はルテニウム色素の仲間であるブラックダイを使った場合、2~3 日程度かかるが、加圧二酸化炭素中では 2 時間で終了できた。しかも色素中にチタニアを長時間浸漬することによって起こる、高効率化に不都合な色素会合を防止することができ、性能向上を図ることができた。

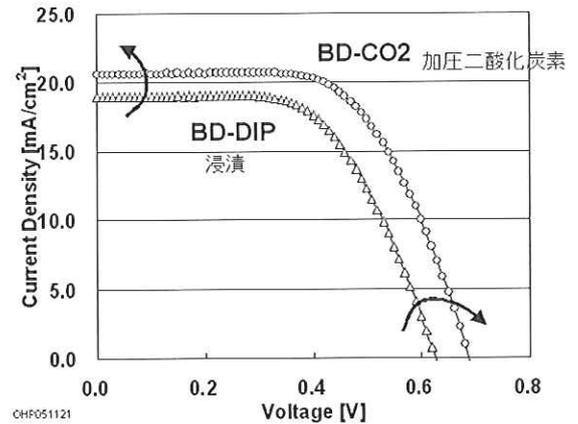


図 11. 通常の浸漬方法で作製したセルと加圧二酸化炭素中で作製したセルの発電性能比較

図 11 に通常の浸漬法で作製したセルと加圧二酸化炭素中で作製したセルの太陽電池特性を示す。図 12 には、我々が記録した最高効率のセルの I-V 特性を示す。これらの結果は、加圧二酸化炭素中で色素分子の拡散が加速されること、および加圧二酸化炭素中ではチタニア表面が二酸化炭素でパッシベーションされ、色素との反応性が著しく向上（二桁程度）してことで説明できる。

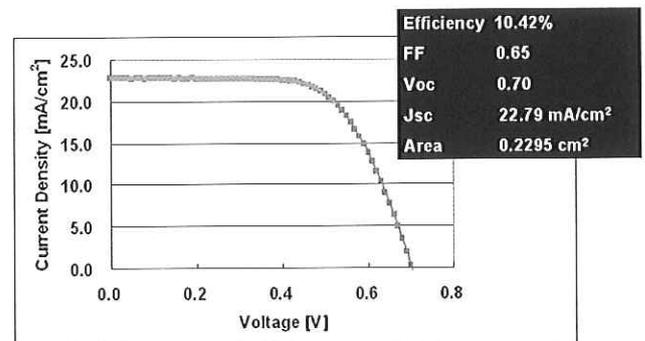


図 12. 加圧二酸化炭素中で作製した色素増感太陽電池の性能

### 3.3 電子収集、光収集から見た新しいデバイス構造に関する提案

一般に色素増感太陽電池は、透明導電膜付ガラス基板/色素吸着チタニア層/電解液/対極（透明導電膜付ガラス、または金属箔）の構造を有している（図 1 参照）。最近透明導電膜基板を用いないバックコンタクト型色素増感太陽電池に関していくつかの報告があるが<sup>20),21)</sup>、我々の例を紹介する。

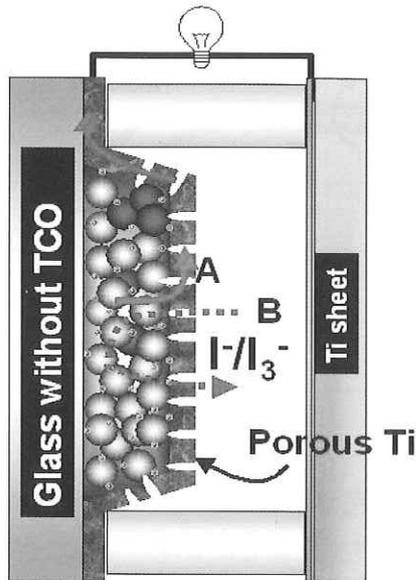


図 13. 三次元ポーラスチタン構造を有する全金属電極型太陽電池

我々が提案している 3D 全金属電極型色素増感太陽電池の構造を図 13 に示す<sup>22)</sup>。チタニア膜は単なるガラス基板 (透明導電膜を持たない) 上に形成される。その後、ポーラスチタン電極を立体的にポーラスチタニア層上に形成する。対極にはチタン箔を用いる。チタン箔とチタニア極をセル化した後に、その隙間に電解液を注入する。透明導電膜を使わない全金属電極型色素増感太陽電池である。透明導電膜を使わない利点として、透明導電膜によって吸収される光のロス (5%程度) がなくなり、チタニア層による光収集が容易になること、および現状では透明導電膜基板が高価であり、低コスト化が期待できることなどがある。

3D チタン電極は高い導電性と、イオン拡散性を阻害しない特性が要求される。このため、膜厚 300nm 以上で、かつポーラスな構造が必要である。我々は、テトラポット型酸化亜鉛を犠牲剤として 500nm 以上の膜厚で (表面抵抗  $2\Omega/\square$ 、ちなみに透明導電膜は  $10\text{--}30\Omega/\square$ ) かつ、高いポーラス度を有する 3D 立体 Ti 電極の作製に成功した<sup>22)</sup>。図 14 に作製した 3D 全金属色素増感太陽電池の特性を示す。従来の透明導電膜基板と同等の性能が得られており、3D 立体電極が十分電子収集能力があることが実証できた。

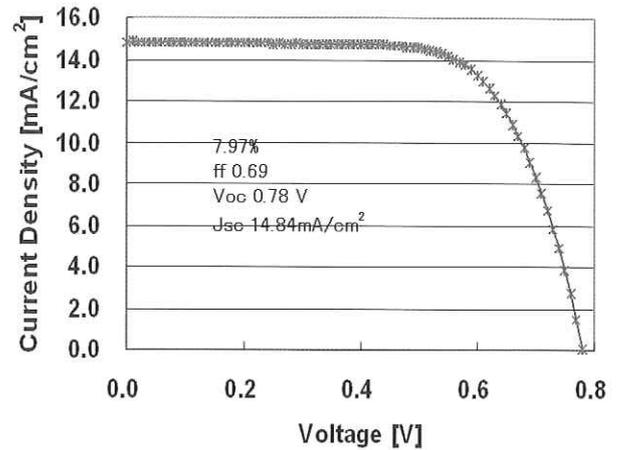


図 14. 全金属電極型色素増感太陽電池の性能

#### 4. まとめ

光収集、電子収集の観点から、色素増感太陽電池の高効率化の研究動向を、我々の研究例を含めて述べた。電子収集を最適化し、高性能セルの基盤を構築するだけでは目標とする 15%を達成することは困難と考えられる。800nm~900nm の光を有効に吸収する色素開発が必須である。有機色素に限らず、無機色素、化合物系にも視野を広げる必要がある。

#### 参考文献

- 1) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353, 737 (1991).
- 2) Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, L638 (2006).
- 3) M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 1613 (2001).
- 4) Z. -S. Wang, T. Yamaguchi, H. Sugihara, H. Arakawa, *Langmuir*, 21, 4272 (2005).
- 5) M. K. Nazeerudin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 6382 (1993).

- 6) T. Renouard, R. -A. Fallahpour, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 41, 367 (2002).
- 7) R. Amadelli, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 7099 (1990).
- 8) Z. -S. Wang, C. -H. Huang, B. -W. Zhang, Y. -Y. Hou, P. -H. Xie, H. -J. Qian, K. Ibrahim, *New J. Chem.*, 24, 567 (2000).
- 9) Z. -S. Wang, F. -Y. Li, C. -H. Huang, L. Wang, M. Wei, L. -P. Jim, N. -Q. Li, *J. Phys. Chem.*, B, 104, 9676 (2000).
- 10) Z. -S. Wang, K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, H. Sugihara, *J. Phys. Chem.*, B, 109, 3907 (2005).
- 11) K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *New J. Chem.*, 27, 783 (2003).
- 12) Y. -G. Kim, J. Walker, L. A. Samuelson, J. Kumar, *Nano Lett.*, 3, 523 (2003).
- 13) M. Murayama, T. Mori, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40, 1664 (2007).
- 14) P. Liska, K. R. Tampi, M. Graetzel, D. Bremaud, D. Rudmann, H. M. Upadhyaya, A. N. Tiwari, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 203103 (2006).
- 15) F. Vera, R. Schrebler, E. Muñoz, C. Suarez, P. Cury, H. Gómez, R. Córdova, R.E. Marotti and E.A. Dalchiele, *Thin Solid Films* 490, 182 (2005).
- 16) W. Kubo, A. Sakamoto, T. Kitamura, Y. Wada and S. Yanagida, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 164, 33 (2004).
- 17) F. Inakazu, Y. Ogomi, Y. Noma, Y. Fujita, M. Kono, Y. Yamaguchi, Y. Kashiwa, T. Kogo, and S. Hayase, *MRS proceedings*, 2007, Boston In press
- 18) Y. Noma, T. Kado, D. Ogata, Y. Hara and S. Hayase, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47, 505 (2008).
- 19) Y. Ogomi, S. Sakaguchi, T. Kado, M. Kono, Y. Yamaguchi, S. Hayase, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (12), A2294 (2006).
- 20) J. M. Kroon. et al *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 15, 1 (2007).
- 21) N. Fuke, A. Fukui, Y. Chiba, R. Komiya, R. Yamanaka, and L. Han, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, 46, L420 (2007).
- 22) Y. Kashiwa, Y. Yoshida and S. Hayase, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 033308 (2008).

鉄鋼圧延ロール用多合金系白鑄鉄の圧縮特性  
並びに熱間摩耗特性に及ぼす化学組成の影響

Effects of Chemical Composition on Compressive and Hot Wear Properties  
of Multi-component White Cast Irons for Steel Rolling Mill Roll



製品事業部 専門部長  
博士(工学) 橋本 光生  
Mitsuo Hashimoto

要 旨

V、Cr、Mo 及び W 等を含有した多合金系白鑄鉄は耐摩耗性に優れるため、ホットストリップミル仕上げ圧延機用ワークロール材として広く普及している。この種の圧延機には多段式が適用されており、ロール間での圧延荷重により発生する接触圧力に耐えることが必要である。また、耐摩耗性は最も重要な性能として要求される。本研究は Fe-2%C-5%V-5%Cr-5%Mo-5%W-5%Co 合金を基本成分として、C と V、Cr、Mo 及び W 含有量を変化させ、圧縮特性並びに熱間摩耗特性に及ぼす影響を調査した。炭素バランス ( $C_{bal}$ ) が  $0\pm 1\%$  の広い範囲で、MC 及び  $M_2C$  炭化物とマルテンサイト基地が得られ、この領域では硬さは 600HV 以上となる。圧縮耐力は高硬度材料で高く、 $\sigma_{0.2}(\text{MPa})=3.52\text{HV}_{30}-588$  の関係が得られた。Hertz の接触圧力と圧縮耐力の間には  $P_{max}=1.65 \cdot \sigma_{0.2\%}$  の関係式が成立つ。最近の高負荷型圧延機での接触応力 2.6GPa に耐えるには圧縮耐力 1.6GPa、すなわち 600HV 以上の硬さが必要である。耐摩耗性も硬さが高いとよく、高硬度が得られる多合金白鑄鉄は望ましいロール材料である。

Synopsis:

Multi-component white cast irons containing V, Cr, Mo and W have been widely popularized as roll materials for hot strip finishing mills because of their excellent wear resistance. Work rolls of multiple rolling mills applied usually to hot strip finish rolling are required to endure the contact pressure occurred by rolling force between work roll and back-up roll. And the wear resistance is required as a primary performance. In this research, influence of C, Cr, Mo, V and W contents on compressive properties and hot wear properties were investigated using Fe-2%C-5%V-5%Cr-5%Mo-5%W-5%Co alloy as basic chemical composition. Martensitic matrix with MC and  $M_2C$  type carbides is obtained in a wide region with carbon-balance ( $C_{bal}$ ) of  $0\pm 1\%$ . In that place, hardness is over 600HV. 0.2% compressive proof strength was found to increase with increasing hardness and also found that the relation is;  $\sigma_{0.2}(\text{MPa}) = 3.52\text{HV}_{30} - 588$ . The equation of  $P_{max}=1.65 \cdot \sigma_{0.2\%}$  was obtained between Hertzian contact pressure and compressive proof strength. In order for rolls to endure the contact pressure of 2.6GPa in recent rolling mills with a heavy load, the compressive proof strength over 1.6GPa with macro-hardness over 600HV30 is necessary. And wear resistance is better with higher hardness, therefore the multi-component white cast irons with high hardness is desirable for the roll materials.

**Keywords;** multi-component white cast iron, rolling mill roll, alloying elements, microstructure, hardness, compressive proof strength, contact pressure, wear resistance.

## 1. 緒言

鉄鋼圧延用ロール材として V、Cr、Mo、W の外 Co を含有した多合金系白鑄鉄が開発され、ホットストリップミル仕上げ圧延機用ワークロールとして広く普及している。熱間仕上げ圧延には 4 重もしくは 6 重の多段式圧延機が採用されており、ワークロールには圧延荷重により補強ロール若しくは中間ロールとの間で発生する接触圧力に耐えることが必要である。また、ロールの性能は主として使用時の摩耗が少ないことで評価される。しかしながら、ロール材の適用の可否並びにその改善は実際の圧延に供した結果に基づき、特定の性質を組成の変更により改善しているのが実情である。したがって、ロールが具備すべき性質でその性能に影響を及ぼす機械的性質並びに摩耗特性に関する系統的な研究が望まれてきた。著者らは、本系合金の機械的性質および摩耗特性に及ぼす炭素 (C) とバナジウム (V)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo) 及びタングステン (W) の影響について調査報告してきた<sup>2)6)</sup>。本論ではワークロールが具備すべき性質の中で最も重要なものである圧縮特性及び熱間摩耗特性に着目し、これらの改善についての材質指針を提供することを目的として Fe-V-Cr-Mo-W-Co-C 系合金中の C と V、Cr、Mo 及び W の含有量を変化させ、その影響を調査した。

## 2. 実験方法

実験試料としては C 含有量を 2.0mass%、V、Cr、Mo、W 及び Co をそれぞれ 5mass% (以下%と略す) 含有したものを基本成分とした。これに、C 含有量を 1.0、1.5、2.0、2.5 及び 3.0% の 5 水準、V、Cr を 0、

2.5、5、7.5 及び 10% の 5 水準、Mo、W を 0、2.5、5 及び 7.5% の 4 水準に変化させた 75 種類の白鑄鉄を用いた。中間合金、各種合金鉄及び電解鉄を用いて目標組成に配合した原材料 20kg を高周波誘導炉により 1873K に大気溶解し、473K に予熱した CO<sub>2</sub> 鑄型 (試料寸法  $\phi 100 \times 300\text{mm}$ ) に 1843K で注湯した。各試料は焼なまし、焼入れ—焼戻し熱処理により調質した。焼入れは 1273K・1.8ks でオーステナイト化後衝風により 10K/min の平均速度にて 673K まで冷却し、引続き室温まで空冷した。焼戻しは 798K・1.8ks に加熱保持後空冷した。熱処理後の各試料を光学顕微鏡で観察し、晶出炭化物の形態と面積率について調査した。硬さはビッカース硬さ計を用い、荷重 294N でマクロ硬さ (HV30) を、3N で基地のマイクロ硬さ (HV0.3) を測定した。圧縮試験は  $\phi 10\text{mm} \times 30\text{mm}$  の試験片を用いて万能試験機で行った。摩耗試験は直径 80mm × 幅 10mm の多合金系白鑄鉄試験片と直径 160mm × 幅 15mm の相手材 (S45C) の試験片を用い、2 円盤の転がりすべり摩耗方式で行った。試験条件はホットストリップミルの仕上げ圧延機におけるワークロールの使用条件に準じて、試験材及び相手材温度 873K、接触荷重 686N、すべり率 11% とし、無潤滑で 10,000 回転後の摩耗減量を測定した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 ミクロ組織と硬さ

本実験で作製した試料の代表的な顕微鏡組織写真を Fig.1 に示す。基本成分とした 2%C・5%V・5%Cr・5%Mo・5%W・5%Co 調質試料のミクロ組織を Fig.1(a)

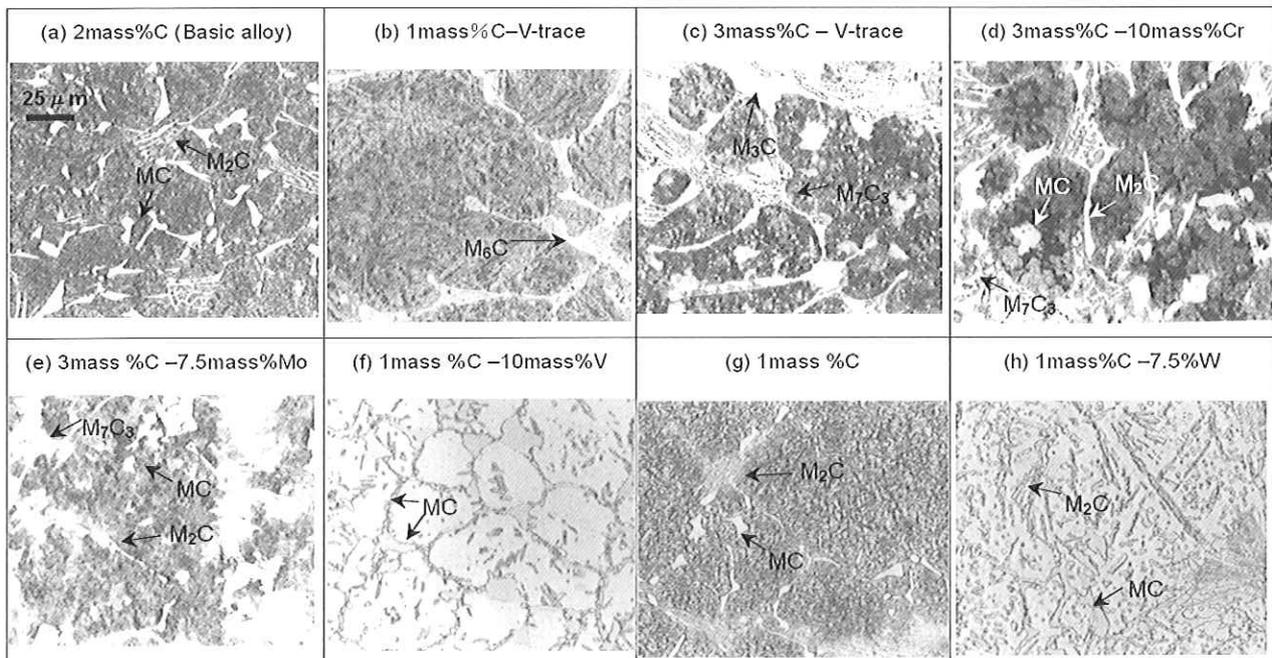


Fig.1 Microstructures of multi-component white cast irons with Fe-V-Cr-Mo-W-Co-C alloy system. Basic alloy: 2%C-5%V-5%Cr-5%Mo-5%W-5%Co(mass%). Heat-treatment: Annealed, hardened and tempered.

に示すが、V が主成分である MC 炭化物と Mo、W が主成分の  $M_2C$  炭化物と変態基地から構成される。

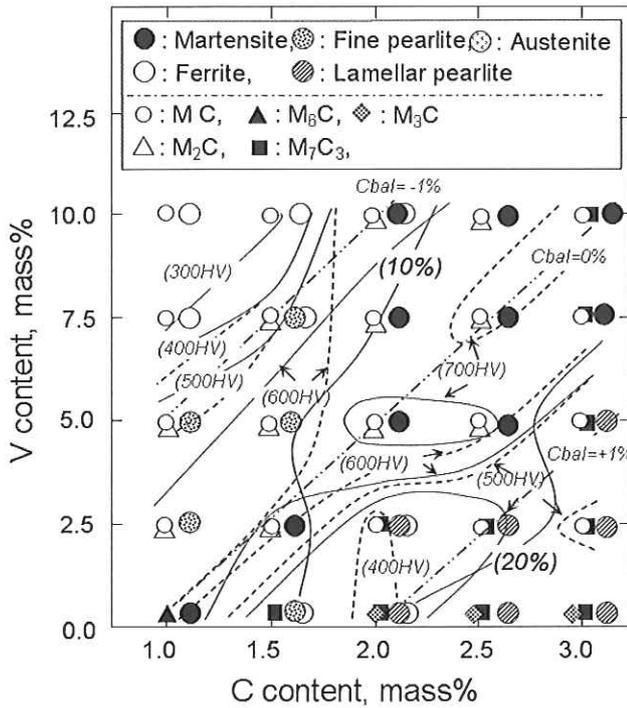


Fig.2 Effect of vanadium content on types of carbides precipitated from melt, matrix structure and hardness in Fe-M-V-C alloys. M:5%Cr-5%Mo- 5%W-5%Co (mass%). Solid line: Macro- hardness (HV30), Dashed line: Matrix hardness (HV0.3).

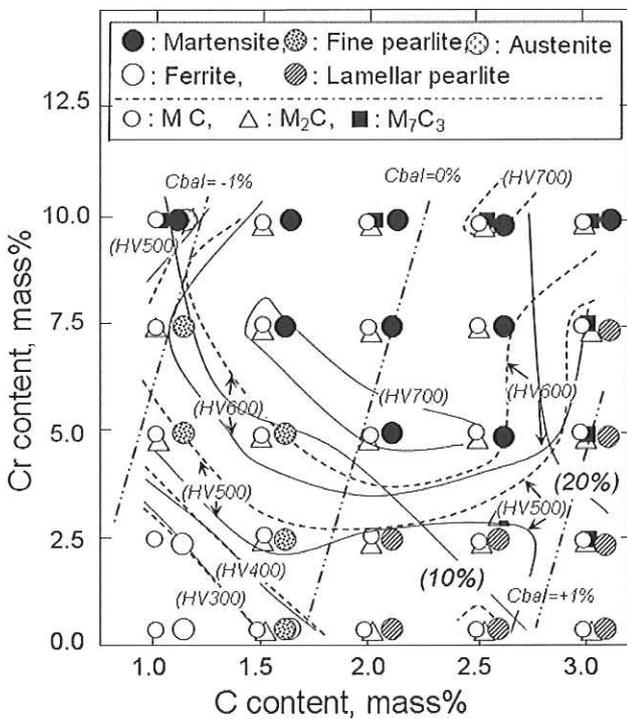


Fig.3 Effect of chromium content on types of carbides precipitated from melt, matrix structure and hardness of Fe-M-Cr-C alloys. M:5%V-5%Mo- 5%W-5%Co (mass%). Solid line: macro- hardness (HV30), Dashed line: matrix hardness (HV0.3).

本系合金試料における晶出炭化物並びに基地組織の種類をC量とV、Cr、Mo及びW量の関係でFig.2～Fig.5にそれぞれ示す。また、これらの図中には炭化物の総晶出量(面積率)、基地硬さ及びマクロ硬さを併示した。まず、ミクロ組織とC及び合金量との関係をこれらの図を参照しながら述べる。V量の影響についてみると、MC炭化物はFig.2中の0%V材を除いて、Vを含有するFig.2～Fig.5に示した全ての試料で晶出する。 $M_2C$ 炭化物はFig.2中の低V-高C、高V-低C試料、Fig.3中の1%C試料及びFig.4中の高C-0%Mo試料を除いた広い範囲の試料で晶出し、MC炭化物と共存する。化学組成が基本合金より離れるとMC及び $M_2C$ 以外の炭化物が晶出するようになる。すなわち、Fig.2におけるVを含有しない場合で、1%C試料では $M_6C$ 炭化物のみが晶出し(Fig.1(b))、1.5%C以上の試料では $M_7C_3$ 炭化物が晶出し、2%C以上の試料では $M_3C$ 炭化物が加わる(Fig.1(c))。 $M_7C_3$ 炭化物は高Cほど高Vでも晶出することも明らかである。Crが主成分である $M_7C_3$ 炭化物の晶出をCr量及び他4合金元素量を変化させた試料系(Fig.3～Fig.5)でみると、Fig.3中の高C-高Cr(Fig.1(d))、低Mo・W域で晶出する傾向があり、Fig.4及びFig.5中の3%C試料では、0～7.5%のすべてのMo、W量で晶出する(Fig.1(e))。また、C含有量が1%と低く、Vが10%と高い場合、もしくはCrを含有しない試料ではMC炭化物のみが晶出する(Fig.1(f))。

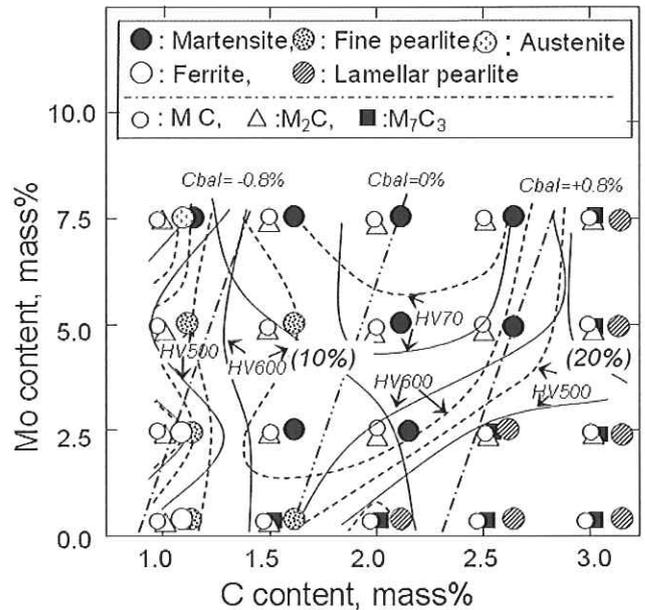


Fig.4 Effect of molybdenum content on types of carbides precipitated from melt, matrix structure and hardness of Fe-M-Mo-C alloys. M:5%V-5%Cr- 5%W-5%Co (mass%). Solid line: macro- hardness (HV30), Dashed line: matrix hardness (HV0.3).

晶出炭化物量はC量及び各炭化物形成元素の含有量が高くなるほど増加するが、 $M_7C_3$ 炭化物が晶出した試料では炭化物量が相対的に多い。

次に基地組織についてC量とV、Cr、Mo及びW量の関係でFig.2～Fig.5を参考にして述べる。図中には、基地組織と関係の深いパラメータである炭素バランス( $C_{bal}$ 値)、すなわち試料中の炭化物生成元素が化学量論的にそれぞれの炭化物を形成するとして消費されるC量を補正した炭素量を併示している。この場合、各炭化物形成元素に対し、Crは $Cr_{23}C_6$ 炭化物、VはVC炭化物、MoとWはそれぞれ $M(Mo, W)_2C$ 炭化物を形成するとして、 $C_{bal}=C\%-(0.060\%Cr+0.063\%Mo+0.033\%W+0.235\%V)$ の式を用いた<sup>7)</sup>。基地組織は $C_{bal}$ が0%を中心にして-1%～+1%間の広い範囲で焼戻されたマルテンサイト(以下マルテンサイトと略称する)となる(Fig.1(a, b, d))。これより低 $C_{bal}$ 側では微細パーライトが(Fig.1(g))、さらに低C・高Vになるとフェライトが(Fig.1(f))、高Mo及びW試料の一部でオーステナイトが残存する傾向がある(Fig.1(h))。 $C_{bal}$ が高い領域では層状パーライトを呈し、その領域は $M_7C_3$ 炭化物の晶出域とほぼ一致する。

基地硬さは組織を構成する相の種類と量により決まり、マルテンサイトを有する領域では600HV以上の高硬度を示す。パーライト領域では400～600HVであり、フェライトが生成する領域ではさらに低くなる。基本化学成分の2%C・5%V試料の硬さは680HVを示し、2%C・7.5%Mo試料が786HVで最高硬さを示す。

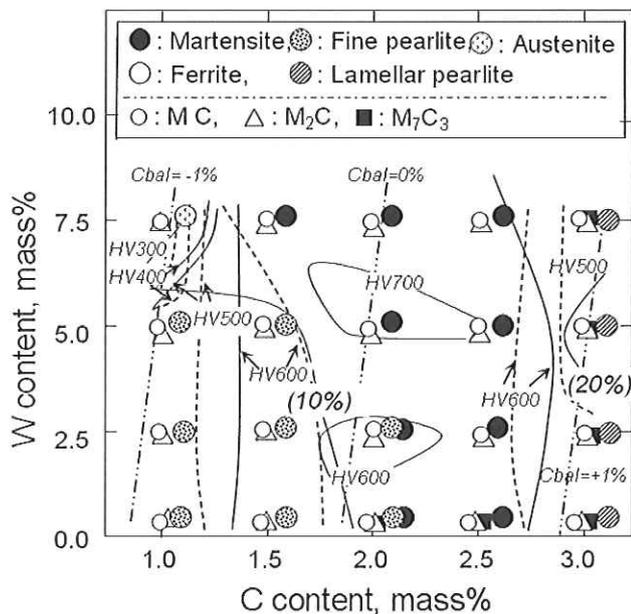


Fig.5 Effect of tungsten content on types of carbides precipitated from melt, matrix structure and hardness of Fe-M-W-C alloys. M: 5%V-5%Cr- 5%Mo-5%Co (mass%). Solid line: macro-hardness (HV30), Dashed line: matrix hardness (HV0.3).

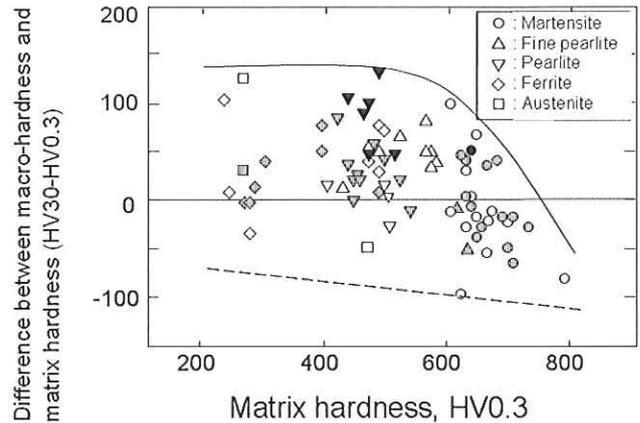


Fig.6 Difference between macro-hardness and matrix hardness in Fe-V-Cr-Mo-W-C (5mass%Co) alloys. Area fraction of carbide; Solid: over 20%, Stripe: 10 to 20%, Open: less than 10%.

試料のマクロ硬さは基地硬さに加えて晶出炭化物とも密接に関係していると考えられる。Fig.2～5の図中にマクロ硬さ区分を実線で、基地硬さ区分を破線で示した。マクロ硬さと基地硬さの領域は類似の傾向を示すが、広い範囲でマクロ硬さは基地硬さより高い値を示す。そこで、マクロ硬さと基地硬さの差を求めて基地硬さとの関係をFig.6に示した。基地硬さが600HV以下、すなわち多量の晶出炭化物と層状及び微細パーライト基地を有する試料ではマクロ硬さは基地硬さより130HV以下の範囲で高い値を示す。一方、600HV以上のマルテンサイト基地試料では一概に上昇するとは限らず、オーステナイトやパーライトが晶出炭化物の近傍に一部残存もしくは析出する場合かえって低下する。

以上のことから、基地がパーライト組織の場合、硬い晶出炭化物がマクロ硬さの上昇に寄与するが、基地そのものが十分硬いマルテンサイト組織の場合は、晶出炭化物の影響が少ないことが分かる。

### 3.2 圧縮特性に及ぼすC及び合金元素量の影響

多合金系白鉄を多段式圧延機においてワークロールとして用いる際には、緒言で述べたように補強ロールあるいは中間ロールとの間での圧延荷重によりロール材が降伏もしくは破壊しないことが必要である。本実験試料では圧縮試験において降伏点が現れなかったため、この種の材料で実用的な強さとして代用されている0.2%耐力を降伏強さに代って採用した。本系合金試料の圧縮耐力をC及び各種合金元素含有量との関係でFig.7～10に示す。

図中には圧縮耐力の境界を実線で、圧縮強さ(圧縮破壊強さ)の境界を破線で併示したが、絶対値は異なるものの両者は同じ傾向を示す。すなわち、圧縮耐力並びに圧縮強さは基地が硬いマルテンサイト領域が高く、パーライト領域になるにつれて低下する。

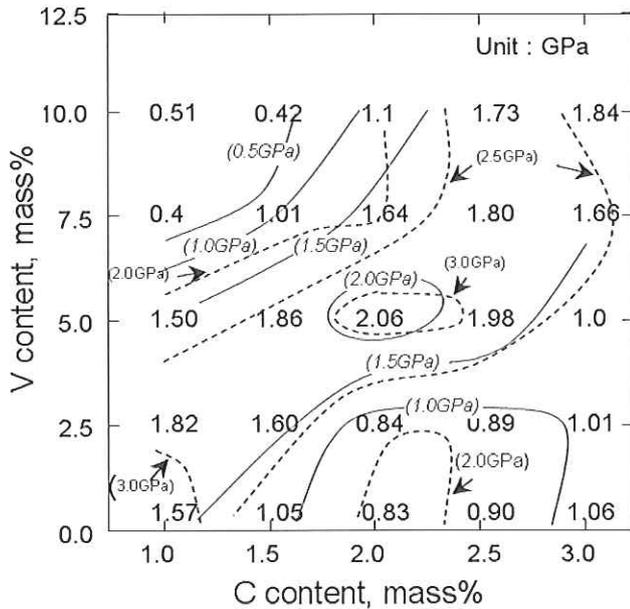


Fig.7 Effect of vanadium content on compressive 0.2% proof strength and compressive strength of Fe-M-V-C alloys. M:5%Cr-5%Mo-5%W-5%Co (mass%). Solid line: Compressive 0.2% proof strength, Dashed line: Compressive strength.

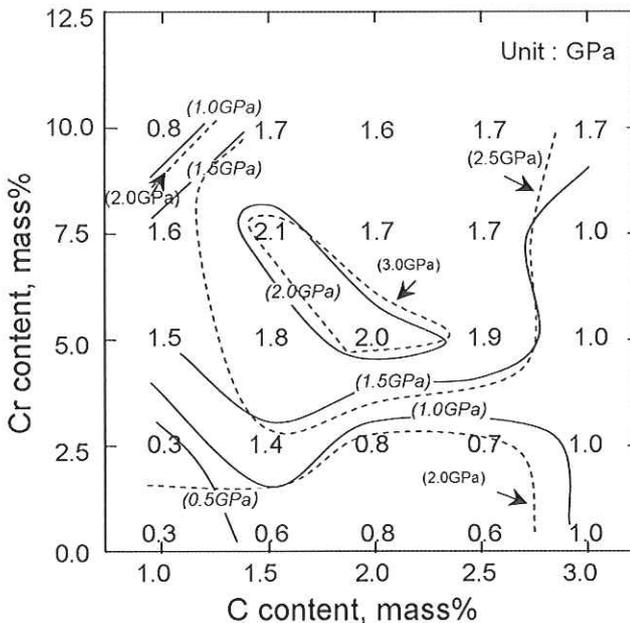


Fig.8 Effect of chromium content on compressive 0.2% proof strength and compressive strength of Fe-M-Cr-C alloys. M:5%V-5%Mo-5%W-5%Co (mass%). Solid line: Compressive 0.2% proof strength, Dashed line: Compressive strength.

フェライトの析出域 (Fig.7、8、9) 及びオーステナイトの残留域 (Fig.9、10) ではさらに低下する。したがって、圧縮特性は基地硬さの影響を強く受け、炭化物の種類及び量は本実験範囲においては基地組織に影響を及ぼす二次的な影響に留まる。基本合金成分試料の圧縮耐力は2.06GPaを示し、最高値は1.5%C-7.5%Cr試料で2.14GPaを示す (Fig.8)。一方、圧縮強さは圧縮耐力より概して1GPa程度高い値をとり、基本

合金成分試料の圧縮強さは3.11GPaで、最高値は1.0%C-0%V試料の3.31GPaであった。

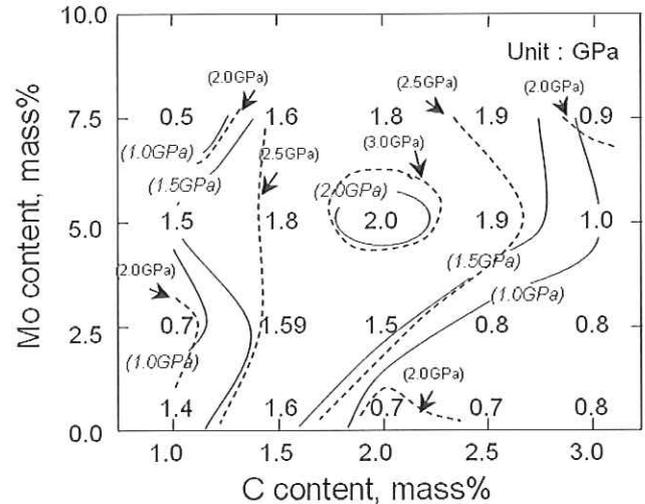


Fig.9 Effect of molybdenum content on compressive 0.2% proof strength and compressive strength of Fe-M-Mo-C alloys. M:5%V-5%Cr-5%W-5%Co (mass%). Solid line: Compressive 0.2% proof strength, Dashed line: Compressive strength.

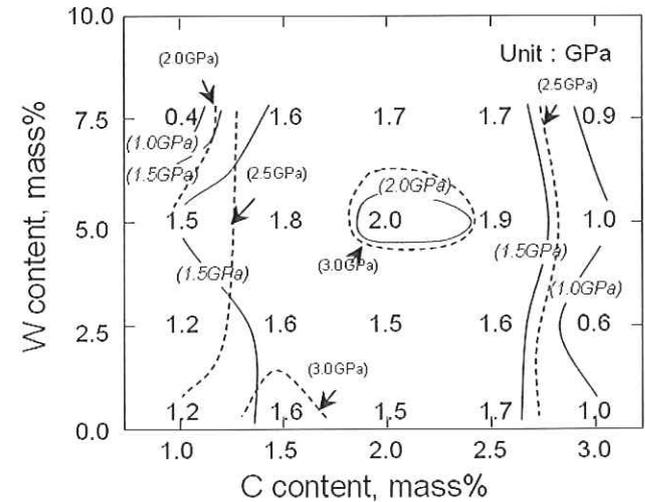


Fig.10 Effect of tungsten content on compressive 0.2% proof strength and compressive strength of Fe-M-W-C alloys. M:5%V-5%Cr-5%Mo-5%Co (mass%). Solid line: Compressive 0.2% proof strength, Dashed line: Compressive strength.

圧縮特性は硬さとの相関が強いと言われているので、圧縮耐力を基地組織で区分し、マクロ硬さとの関係で整理し、Fig.11に示す。両者の関係は、硬いマルテンサイト及び微細パーライト基地を有する合金系 (第一グループ) と軟かい層状パーライト、フェライト及びオーステナイト基地を有する合金系 (第二グループ) の二つに分かれる。前者が比較的高く、その傾きにも若干差がある。

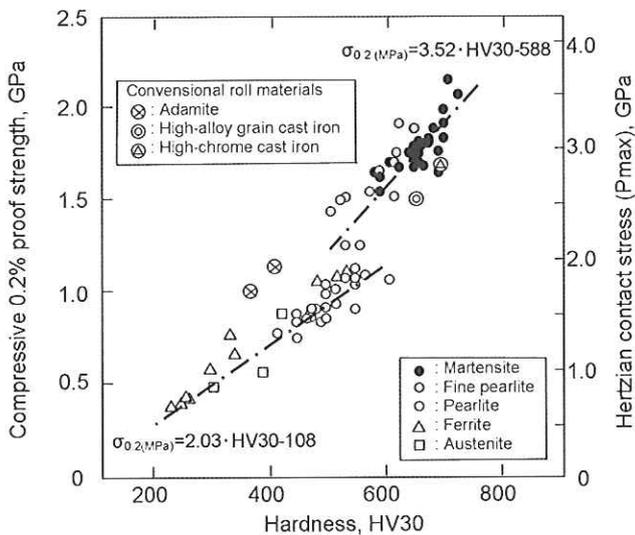


Fig.11 Relationship between macro-hardness and compressive 0.2% proof strength of Fe-V-Cr-Mo-W-C (5mass%Co) white cast irons.

ここで、両者の回帰式を求め図中に示すが、ワークロールとして有用な高硬度の第一グループについては次式が得られた。

$$\sigma_{0.2\%}(\text{MPa}) = 3.52 \cdot \text{HV30} - 588 \quad \dots(1)$$

図中には3種類の既存ワークロール材の値を併示した。微細パーライト基地を有するアダマイト材は、ほぼ第一グループの回帰式の延長線よりやや高い。一方、マルテンサイト基地の高クロム铸铁及びベイナイト基地の高合金グレン铸铁材は、多量に晶出した炭化物が影響したものと推定されて同回帰式よりやや低い。

さて、この種の圧延機における接触圧力に関しては、J.I.Greenberger<sup>9)</sup>により 300Ksi (2.07GPa) 以下で使用すると報告があるのみである。そこで、ワークロールに具備すべき特性である圧縮耐力を接触圧力との関係で、剪断(せん断)応力の観点から考えてみる。

Fig.12 に鋼板圧延に用いられる多段式圧延機の構成模式図を示す。圧延作業において、ワークロールは補強ロールもしくは中間ロールと接触し、圧延作業時には両ロール間に圧延荷重による大きな接触圧力が負荷される。この種の接触問題に関しては、Hertz(ヘルツ)により実用に供される結果が導かれている。

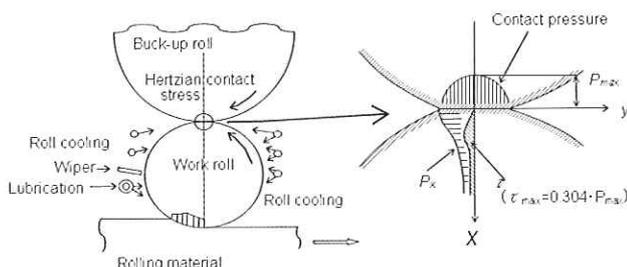


Fig.12 Typical rolling model of 4-high rolling mill.

接触する二つの円筒状ロールの半径を  $R_1$ 、 $R_2$ 、縦弾性係数を  $E_1$ 、 $E_2$ 、ポアソン比を  $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 、そして軸方向の単位長さ当りの圧延荷重(線荷重と呼ぶ)を  $q$ 、接触幅を  $2b$  とすると、最大接触圧力  $P_{\max}$  は次式により計算される。

$$P_{\max} = \frac{2 \cdot q}{\pi \cdot b} = \sqrt{\frac{q}{\pi} \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) / \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)} \quad \dots(2)$$

これより、線荷重の増大や、ロールの半径が小さくなることによる接触幅の減少により接触圧力は大きくなる事が分かる。

また、 $\nu_{1,2} = 0.3$  とすると、最大せん断応力 ( $\tau_{\max}$ ) は表面から  $0.78 \cdot b$  の距離内部に入った位置にて生じ、その値は  $\tau_{\max} = 0.304 \cdot P_{\max}$  である<sup>8)</sup>。

一方、材料試験における圧縮耐力相当時のせん断応力は圧縮耐力の  $1/2$  であるから、 $\tau_{\max} = 0.5 \cdot \sigma_{0.2\%}$  となる。

したがって、ワークロールが降伏しないことを使用可能な基準とすると、前記両関係により最大接触圧力と圧縮耐力の関係は次式となる。

$$P_{\max} = 1.65 \cdot \sigma_{0.2\%} \quad \dots(3)$$

本系合金が広く用いられているホットストリップミルの仕上げ圧延における代表的な Hertz の接触圧力をみってみる。最も一般的で基本となる4重圧延機では1.5~2GPa、圧延製品の形状制御能力は高いがロールへの負荷が増大した6重圧延機では2.6GPa<sup>10)</sup>。CVC(Continuous variable crown) 圧延の例では2.3GPaとなる<sup>6)</sup>。ここで、Fig.11の右側座標に、左側欄の圧縮耐力に相当する Hertz の接触圧力を式(3)の関係を用いて併示した。これより、圧縮耐力は4重圧延機用では1.2GPa、6重圧延機では1.6GPa、CVC 圧延においては1.4GPa以上が必要となる。この結果、Fig.11からマクロ硬さでみると、600HV以上が望ましく、このためには基地をマルテンサイト組織とする必要がある。本合金系の組成で考えると、 $C_{bal}$  が-1~+1%の範囲で2%程度程度の材料が望ましいと言える。

### 3.3 熱間摩耗特性に及ぼすC及び合金元素量の影響

各試料の熱間摩耗試験を行い、試験片の摩耗減量とCとV、Cr、Mo及びW含有量との関係をFig.13~Fig.16にそれぞれ示す。

摩耗量は1.5%~2.0%Cの  $C_{bal}$  値が0%近傍を中心にして高硬度域で少なく、低C及び高C領域に向かって増加する。これは、低Cでは基地組織の硬さ低下と硬い炭化物の減少、そして高Cでは基地の層状パーライト化による硬さの低下と炭化物の過剰晶出による脆化が影響したものと推定される。

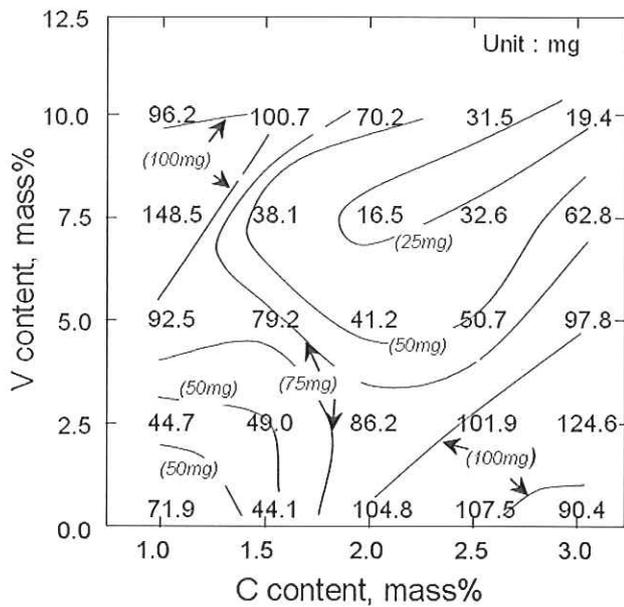


Fig. 13 Effects of carbon and vanadium content on wear loss in heat-treated Fe-M-V-C alloys by hot wear test. M:5%Cr-5%Mo-5%W-5%Co (mass%).

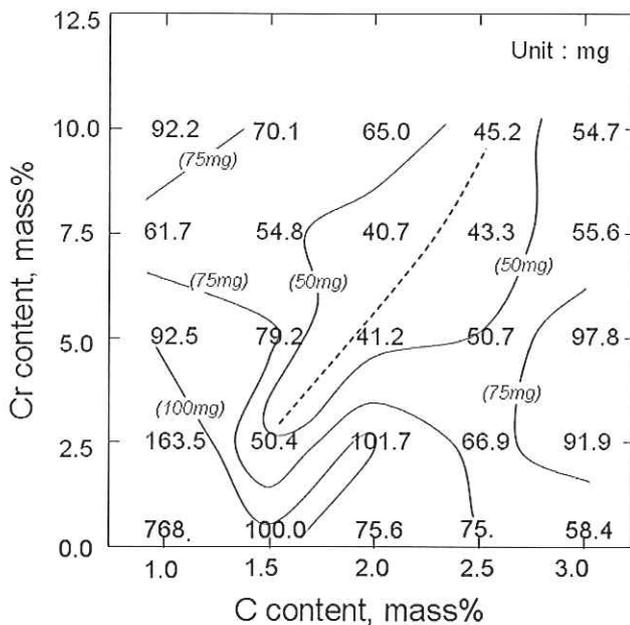


Fig. 14 Effects of carbon and vanadium content on wear loss in heat-treated Fe-M-Cr-C alloys by hot wear test. M:5%V-5%Mo-5%W-5%Co (mass%).

基地に一部が固溶し焼入性を向上させる Cr 及び Mo が低いと、焼入性の不足により基地硬さが低下し、耐摩耗性にも影響するものと考えられる。V、Cr 及び Mo 量を変えた場合は 2%C 材で各合金が 7.5%含有したものが、W 量を変えた場合は 1.5%C 材で W を 7.5%含有したものが最も少ない摩耗量を示した。

特に V 量を変化させた 2%C・7.5%V 及びこれに準ずる少ない量を示した 3%C・10%V 試料の領域は、Fig. 2 に示したとおり、MC 炭化物が初晶として晶出するた

め一般的にはロール材として用いられない過共晶域にある。しかし、粗大な初晶炭化物が偏析しない場合はロール材として期待できる。なお、オーステナイトが残存した、例えば 1%C・10%Cr 試料の摩耗量は比較的多い。

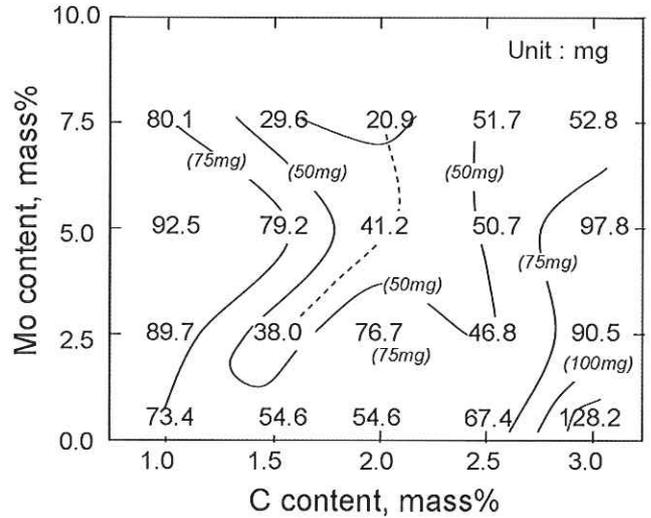


Fig. 15 Effects of carbon and molybdenum content on wear loss in heat-treated Fe-M-Mo-C alloys by hot wear test. M:5%V-5%Cr-5%W-5%Co (mass%).

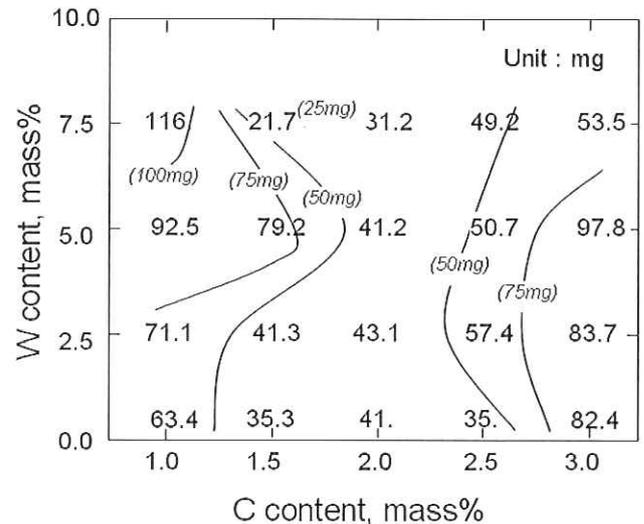


Fig. 16 Effects of carbon and tungsten content on wear loss of heat-treated Fe-M-W-C alloys by hot wear test. M: 5%V-5%Cr-5%Mo-5%Co (mass%).

Fig. 17 に試料のマクロ硬さと摩耗量の関係を示す。データのばらつきはあるが、摩耗量は硬さの上昇とともに減少する。しかし、ばらつきから判断して、耐摩耗性に及ぼす硬さ以外の要因も多いと言える。例えば、同じ硬さでも V や Mo 量の高い試料ほど摩耗量は少ない。

圧縮耐力と摩耗量の関係を見ると、圧縮耐力が高くなるほど摩耗量が減少する傾向が認められるものの、その相関関係は弱い。

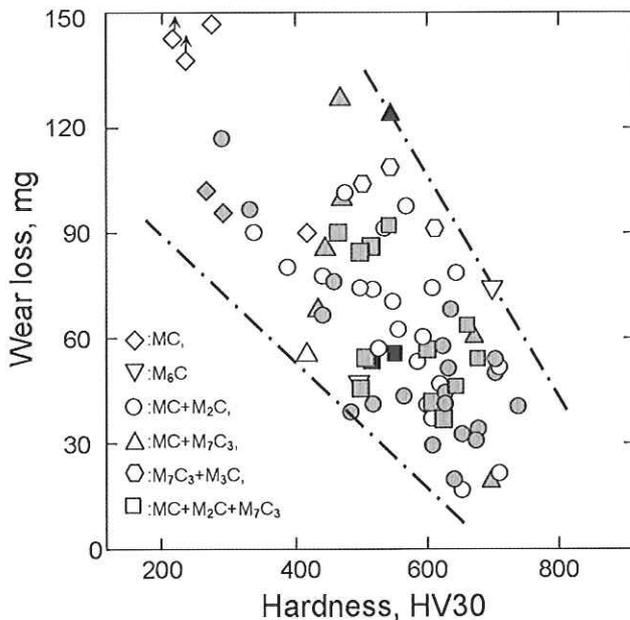


Fig.17 Relationship between wear loss and hardness of Fe-V-Cr-Mo-W-C (5mass%Co) white cast irons. Area fraction of carbide; Solid: over 20%, Stripe: 10 to 20%, Open: less than 10%.

炭化物の種類との関係でみると、本実験範囲では炭化物の種類との関係に明らかな特徴は認められなかったが、MC 及び  $M_2C$  炭化物の晶出する試料は摩耗量が少ないことが分かる。

また、摩耗量に対する炭化物の量の影響は顕著ではない。高C材では結晶粒界に晶出する  $M_2C$  及び  $M_7C_3$  炭化物により炭化物の総晶出量が著しく多い場合にはかえって摩耗量が増加している。

以上のことより、MC 炭化物と  $M_2C$  炭化物が微細かつ分散して晶出し、マルテンサイト基地となる化学組成が耐摩耗性に対しては望ましいと考えられる。

#### 4. 結言

Fe-2%C-5%V-5%Cr-5%Mo-5%W-5%Co (各々 mass%) を基本成分とし、C を 1.0~3.0%、V、Cr を 0~10%、Mo、W を 0~7.5% の範囲で変化させた多合金系白鑄鉄について、金属組織、硬さ、圧縮特性及び熱間摩耗特性を調査し、次の結果が得られた。

- 1) 広い成分範囲で MC 炭化物及び  $M_2C$  炭化物が晶出する。さらに C 及び合金量が高い場合は続いて  $M_7C_3$  炭化物が晶出する。V を含有しない場合には MC 炭化物は晶出せずに  $M_6C$ 、 $M_7C_3$  もしくは  $M_3C$  炭化物が晶出する。
- 2) 基地組織は、 $C_{bal}$  が 0% を中心にして -1% ~ +1% 間の広い範囲でマルテンサイトとなり、 $C_{bal}$  が低い領域では微細パーライト及びフェライトが生成され、高い領域では層状パーライトを生成する。
- 3) 基地硬さはマルテンサイトを有する領域では 600 HV 以上、パーライト領域では 400~600HV、フ

ェライト領域では 400HV 未満となる。マクロ硬さと基地硬さはほぼ同じ傾向を示す。ただし、パーライト領域ではマクロ硬さは炭化物の影響で基地硬さより 130HV 以内の範囲で高くなる。

- 4) 圧縮耐力は硬さとの相関が強く、高硬度ほど高い。マルテンサイト若しくは微細パーライト領域では  $\sigma_{0.2}(\text{MPa}) = 3.52\text{HV}_{30} - 588$  の関係が得られた。
- 5) Hertz の接触圧力とこれに耐える圧縮耐力の間には  $P_{\max} = 1.65 \cdot \sigma_{0.2\%}$  の関係式が成立つ。
- 6) ホットストリップミルの仕上げ圧延機での Hertz の接触圧力 2.6GPa に耐えるには、圧縮耐力 1.6GPa が必要であり、600HV 以上の硬さが望ましい。
- 7) 摩耗は高硬度ほど少なく、基本成分の近傍で V、Cr、Mo 及び W のいずれか 1 成分を基本成分の 5% より多い 7.5% を含有した試料で摩耗が少ない。

本論は、「鑄造工学」誌に掲載された内容について整理し、加筆したものである。

#### 参考文献

- 1) H. Takigawa, T. Tanaka, S. Otomo and M. Hashimoto: Sinnittetsu-giho 364(1997) 60.
- 2) M. Hashimoto, Y. Nishiyama, N. Sasaguri and Y. Matsubara: J.JFS 78(2006) 238.
- 3) M. Hashimoto, Y. Nishiyama, N. Sasaguri and Y. Matsubara: J.JFS 79(2007) 23.
- 4) M. Hashimoto, Y. Nishiyama, K. Yamamoto, N. Sasaguri and Y. Matsubara: J.JFS 79 (2007) 650.
- 5) M. Hashimoto, Y. Nishiyama, K. Yamamoto, N. Sasaguri and Y. Matsubara: J.JFS 79 (2007) 732.
- 6) K. Hakomori, Y. Kusumoto, Y. Nishiyama, M. Hashimoto, M. Usuda and Y. Matsubara: J.JFS 80 (2008) 272.
- 7) Y. Matsubara, N. Sasaguri, and M. Hashimoto: Proc. of Asian foundry congress (AFC-4), Australia, (1996) 251.
- 8) J. I. Greenberger: Iron and Steel Engineer (1959) 99.
- 9) S. P. Timoshenko and J. N. Goodier: Theory of Elasticity, 3rd Ed., McGraw-Hill, (1970) 420.
- 10) T. Yanaka, T. Matsuda, M. Ayagaki, K. Kimura, H. Toyama and I. Okano: Seitetsu-Kenkyu 308 (1982) 104.

## CPC 法で製造した熱延巻取り用ロールの新材質特性について New Materials Characteristics of Coiler Roll Produced by CPC Process



技術開発センター室長  
博士(工学) 姜 孝京  
Hyo-Gyoung Kang

技術開発センター係長  
園田 晃大  
Akio Sonoda

技術開発センター主任  
嵩 純孝  
Sumitaka Take

技術開発センター長  
博士(工学) 永谷 英昭  
Hideaki Nagatani

### 要 旨

熱間圧延用ラッパーロールの耐腐食性、耐焼付き性、耐摩耗性及び耐熱性などを大幅に改善するため、新 CPC 製造技法、最適合金成分の設計及び熱処理技術を用い新材質ロールの開発を行った。従来材と開発材について基礎物性・機械的特性、実機レベルでの使用環境に応じた各種性能比較テストを行った。また、負荷条件が異なるミルでの実機適用テストを行った。その結果、新材質ロールは既存ロールに比べ耐腐食性、耐焼付き性、耐摩耗性、耐熱性などが大きく改善され、熱延ラッパーロールにおいて3倍以上の耐用延長が期待できる。

### Synopsis:

To improve considerably the corrosion resistant, seize resistance, wear resistance, and heat resistance of the coiler roll for hot rolling, the new material roll has been developed by using new CPC production technique, the optimum alloy design, and heat treatment technology. For the conventional and developed materials, fundamental physical properties, mechanical properties, and various efficient comparison tests responding to the using environment in apparatus level were done. Then, on-line application tests were done at the mills having the different load conditions. As a result, the corrosion resistance and wear resistance of the new developed material are respectively more excellent over 4 times and 5 times than those of the conventional material. Also, the seize resistance and high temperature oxidation resistance of the developed material were largely improved. By applying the new developed material roll, the high life over the 3 times can be expected.

### 1. 緒言

熱延鋼板の圧延設備に用いられる熱延プロセス用ロールは多くの場合、高温での腐食環境で使われる。特に、鋼板の巻取り設備用のラッパーロールは巻取り鋼板の生産鋼種や板の厚みなどにより負荷の程度に差はあるものの一般的に、耐腐食性、耐焼付き性、耐摩耗性、耐熱衝撃特性及び耐打ち疵性など多くの耐久性が要求される。特に、最近の環境問題、合金鉄の高騰、原油価格の上昇により、整備時間と製造コス

トを大幅に削減する努力が行われ、ロールに対しても更なる高耐用が求められている。これらのニーズに応えるため当社の新 CPC (Continuous Pouring process for Cladding) 製造技法、最適合金成分の設計技術及び熱処理技術を用いて既存のロール材質より更なる大幅な特性を改善した新材質ロールを開発したので紹介する。また、開発された新材質ロールを実機ラインでの適用テストを行い既存ロールとの耐用比較を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材及び試験方法

供試材は銑鉄、軟鋼、フェロマンガ、フェロシリコン、フェロクロム、フェロモリブデンなどの原料を用い、Ar ガス雰囲気の高周波誘導炉で溶解した。溶湯温度 1550°C から金型モールド (内径  $\phi 90 \times 400\text{L}$ ) に casting し、所定の熱処理前の試験片寸法に加工した。金型モールド casting 材の凝固速度を測定した結果、CPC 製造法により製造された実機品のロール材の凝固速度と類似していることを確認した。開発材の熱処理は 1000°C で 7 時間固溶化処理を行い強制空冷により焼入れ後、400°C ~ 600°C の範囲で 7 時間時効処理を行った。3 次元レーザー顕微鏡と光学顕微鏡による組織観察及び X 線回折によって、供試材の組織を調べ、また村上試薬を用いて、点算法 (铸肌から 10mm の位置、倍率 400 倍、視野数 60) により  $\text{M}_7\text{C}_3$  及び MC 炭化物の面積率を計測した。常温での硬さは試験片 (25×25×20mm) を用いマイクロビッカース硬さ計で荷重 20kg、負荷時間 15 秒の条件下で測定を行った。また、高温間マイクロビッカース硬さ試験機を用いて室温 ~ 700°C の範囲にわたって測定を行った。引張試験は JIS4 号試験片を用いて万能試験機で常温と 500°C の温度条件で行った。熱膨張試験は、供試材を  $\phi 5 \times 20\text{mm}$  に仕上げ、文献<sup>2,3)</sup>の方法を用いて、熱膨張曲線により線膨張係数 (25°C ~ 800°C)、 $\gamma$  化温度及び Ms 点温度をそれぞれ求めた。

### 2.2 物性比較テスト

従来材と開発材について実機レベルでの使用環境に応じた耐腐食性、高温酸化性、熱衝撃性、熱間摩耗特性及び耐焼付き性の比較テストを行った。

耐腐食試験は試験材 (50×50×20mm) を用い 35°C の塩水噴霧試験を 2 時間行い 60°C の 4 時間乾燥後 50°C で 2 時間湿潤の処理を 1 サイクル (8 時間) とし、総合 6 サイクル繰り返しテストを行った。腐食減量 ( $\text{mg}/\text{mm}^2$ ) の測定は JIS Z 2371 の塩水噴霧試験方法 (複合サイクル試験) に基づいて行い、試験前・後の外観をマクロ写真により比較した。

高温酸化試験は試験片 (25×25×20mm) をアセトンで超音波洗浄・乾燥した後、その質量を測定し、酸化試験に供した。酸化試験は大気中の電気炉に 900°C で 24 時間維持した後アルミナ坩堝を用いて冷却を行った。酸化試験後の試験片と捕集したスケールの質量を測定し、酸化増量 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ ) を算出した。

熱衝撃特性は試験材 (25×25×20mm) を試験前に浸透探傷試験法 (PT 検査) によりき裂の有無を事前確認し、所定テスト温度 (500 ~ 800°C) に保持した大気中の電気炉に投入し 5 分間保持した後、予め準備した水槽 (500ml の容器中、水温 25°C ± 2°C) の中へ投入する水中焼入れ方式によって行った。

熱間摩耗試験と耐焼付き性試験は当社が開発した熱間焼き付き・摩耗試験機<sup>4)</sup>を用いて Table 1 と Table 2 の試験条件によってそれぞれ行った。

Table 1 Experimental conditions of wet rolling-sliding wear test at high temperature

Counterpart material	S45C
Size of counterpart piece	$\phi 100 \times 15\text{mm}$
Size of test piece	$\phi 80 \times 10\text{mm}$
Load	10kg
Rolling velocity	500rpm
Sliding ratio	5%
Temperature of counterpart material	600°C
Cooling conditions	Water cooling, 600ml/min
Test time	2hrs

Table 2 Experimental conditions of seizing test

Counterpart material	SUS430
Size of counterpart piece	$\phi 100 \times 15\text{mm}$
Size of test piece	$\phi 80 \times 10\text{mm}$
Load	50kg
Rolling velocity (Test piece)	50rpm
Sliding ratio	10% ~ 60%
Temperature of counterpart material	850°C
Cooling conditions	Water cooling, 600ml/min
Test time	1min.

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 腐食環境違いによる表面損傷

熱延工場での鋼板巻取り時、ラッパーロールへ掛かる負荷は巻取り鋼板の鋼種 (普通鋼、高珪素鋼板、ハイテン材、純 Ti 鋼など)、形状 (縦縮鋼板)、板厚み、ライン速度 (フロント、テール)、リード率及び押し付け圧力などによって左右される。今回は既存ロールを用い鋼板の巻取り温度が違う 2 ミル (以下、A ミル、B ミルと記す) での実機使用ロールの表面腐食状況を調査した。まず、巻取り温度が 780°C と高温の A ミルと 600°C 以下の B ミルの例を上げ、高温水蒸気下での腐食の違いを調査した。Fig.1 に使用後ロールの表面損傷状態を示す。Fig.2 には A ミルロールの通板部 (ロールの中心部) と端部 (非通板部) に対しての XRD 分析結果を示す。非通板部は腐食による損傷はなく酸化物の回折ピークも観察されないが、通板部の場合は  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  と  $\text{Fe}_3(\text{Si,Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  酸化物のピークが観察された。

Fig.1 の写真 (a) と (b) から明らかに巻取り温度が高い A ミル (a) の場合、部分的に優先腐食されて肌荒れ現象が観察される。SEM 写真 (Fig.1 (b)) から明らかに、

中心部では白く観察され優先的に酸化された酸化部であることが分かる。一方、Bミルの場合は、部分的に初期肌荒れ現象はあるものの酸化程度は少なく、Fig.3のXRD分析結果からも明らかにBミルの $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ と $\text{Fe}_3(\text{Si,Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 酸化物のピークは低い強度を示し酸化の程度が少ないことが確認された。

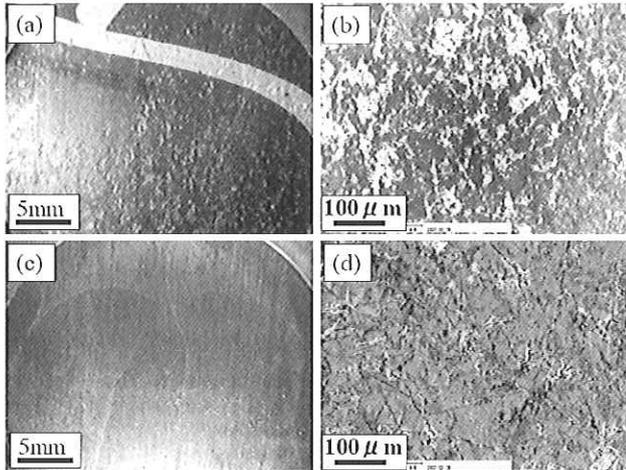


Fig.1 Macrostructures and SEM images (b and d) showing corrosion conditions at roll surface, where (a) and (b) : A mill, (c) and (d) : B mill

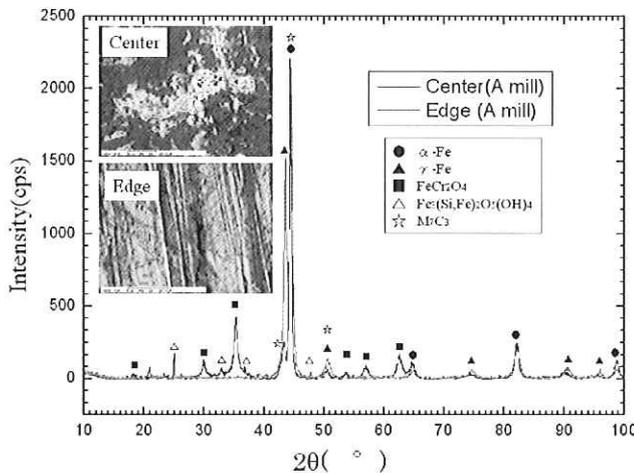


Fig.2 X-ray diffraction scans showing corrosion conditions at used roll surface for conventional alloy

従って、今回調査ロールの肌荒れ現象は使用環境の違いによる高温腐食酸化の程度が深く関わっていることが予測される。肌荒れ現象の発生メカニズムは下記のように考えられる。①使用環境(高温・雰囲気酸素分圧)下での初期酸化層生成 ②合金添加元素の一部が酸化層界面への拡散 ③濃度枯渇層での局所的な酸化腐食先行 ④酸化層成長の加速化 ⑤熱応力及び摩擦力により酸化スケール層のき裂及び剥離発生 ⑥局所的な酸化・腐食の深化及び添加成分の濃度偏析により選択的に優先腐食及び剥離進行⑦肌荒れ発生すると考

えられる。このように使用環境の違いによる肌荒れ現象は、その程度が酷い場合は鋼板へ転写されるなど直接的に品質の問題に関わることになる。従って、高温下で使用される場合を想定して既存材の高温腐食酸化性の改善に重点をおいて材質設計を行う必要がある。

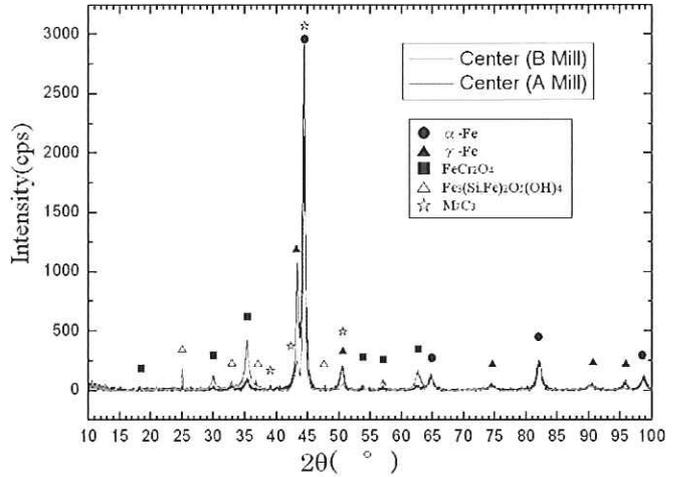


Fig.3 X-ray diffraction pattern of roll surface used at different using conditions for conventional alloy

### 3.2 開発材の基礎的性質

#### 3.2.1 創製法とミクロ組織

従来材と開発材の標準的な成分を Table 3 に示す。従来材は 0.6% C・8% Cr ステンレス鋼であり、開発材は従来材より耐腐食性を大幅に改善させるため 0.6% C・14% Cr の成分を基本にして 3% Ni を添加させることにより、焼入れ温度における δ-フェライト量を抑制、焼戻し抵抗の増加、強度と靱性が改良されかつ耐食性の改善を図った。

Table 3 Chemical composition for conventional and developed alloy

Alloy	Composition (wt.%)
Conventional	0.5C-6Ni-7Cr-Si, Mn, Mo, V
Developed	0.6C-3Ni-14Cr-Si, Mn, Mo, Co, Cu, Nb

但し、Ni は Cr よりも γ 相の形成能が大きく Ms 点を低下させ、残留オーステナイトを生成し、強度の低下を招くので、Ni よりも γ 相の形成能が小さく変態点を下げない Co を適量添加させ高温強度や焼入性の確保を図った。開発材は MC 炭化物形成元素を既存材での V の代わりに Nb を適量添加させることにより、粒界及び粒内へのクロムカーバイドの析出を抑制させ金属 Cr 減少による耐食性及び靱性の低下を抑制(脆化層の析出防止)、固溶原子によるドラッグ効果、析

出物によるピーニング効果を通して高温での固溶化処理中  $\gamma$  結晶粒の成長防止や焼入性の向上、時効処理中の析出硬化、析出炭化物の微細均一分布させることにより焼付き性の向上を狙った。さらに、析出硬化型元素である Cu を適量添加させることにより析出硬化熱処理でマルテンサイトマトリックス中に析出硬化型元素のリッチ相として微細に分散析出させることにより基地の強度向上を狙った。特に、高温酸化性と高温水蒸気下での耐腐食性を大幅に改善させるため安価である Si を比較的多く添加した。

Fig.4 と Fig.5 に従来材と開発材の熱処理前・後の 3 次元レーザ顕微鏡組織写真を示す。従来材の場合、熱処理前後の基地組織はマルテンサイトと残留オーステナイトとして構成されており、粒界には  $M_7C_3$  炭化物が観察される。熱処理後は、微細マルテンサイト組織は焼戻し処理により部分的に分解し粗大なラス状のベイナイト組織と微細マルテンサイト組織として観察される。また、部分的旧  $\gamma$  粒界には未固溶炭化物が観察された。開発材の鋳放し材は合金組成と凝固中の過冷却により従来材に比べオーステナイト量が多く、 $\gamma$  粒界には炭化物が晶出している。開発材の熱処理後(固溶化・時効処理、以下 SA と記す)では、基地は焼戻しマルテンサイトとして構成されており、旧  $\gamma$  粒界には  $M_7C_3$  炭化物が観察される。また、基地(旧  $\gamma$  粒内)には 2 次析出炭化物が粒状に観察された。

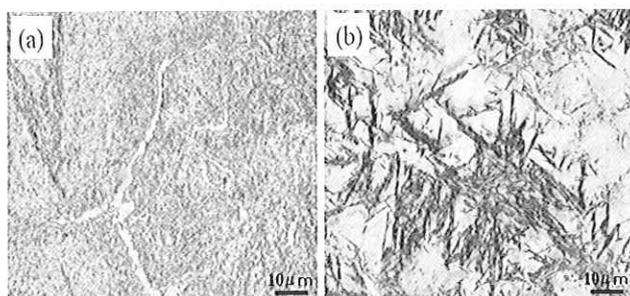


Fig.4 Typical micro-structures of conventional alloy :  
(a) as cast, (b) after SA

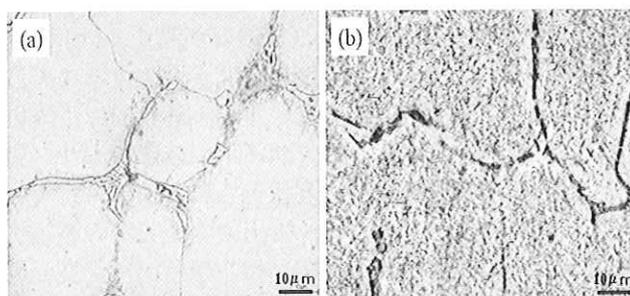


Fig.5 Typical micro-structures of developed alloy :  
(a) as cast, (b) after SA

### 3.2.2 炭化物の種類と量

供試材の組織構成を同定するために X 線回折 (Cu-K $\alpha$ ) を行った。まず、従来材の回折パターンを Fig.6 に示す。さらに、村上試薬を適用し炭化物を顕在化させ炭化物の面積率(%)測定した結果や残留  $\gamma$  量の測定結果を Table 4 に示す。従来材は  $\alpha$ -Fe の(110)、(200)、(211)や  $\gamma$ -Fe の(111)、(200)、(220)の X 線回折ピークが見られる他に  $M_7C_3$  の炭化物の X-線回折ピークも見られる。このことから従来材は  $\alpha$ -Fe、 $\gamma$ -Fe と  $M_7C_3$  炭化物から構成されていることが分かった。一方、従来材の残留  $\gamma$ -オーステナイトの量は、鋳放しのみでは 10.3%、熱処理後は 1.5%であり、非平衡凝固時生じた残留  $\gamma$  は熱処理によって大きく低減された。

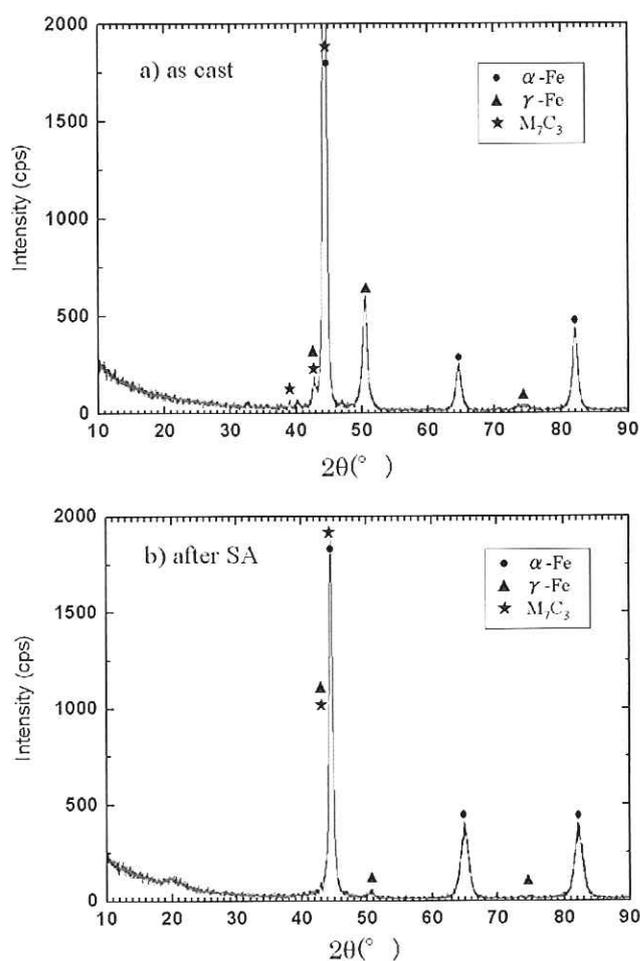


Fig.6 X-ray diffractograms of conventional alloy

開発材の回折パターンを Fig.7 に示す。鋳放し材の場合、従来材に比べると、組織構成は類似しているが、 $\gamma$ -Fe のピークが高いことがわかる。これは、ミクロ組織観察結果及び残留  $\gamma$  量の測定結果からもよく対応するように、Ni などオーステナイト安定化元素の添加によりオーステナイト量は 45.8% を占める。その他に  $M_7C_3$  炭化物や  $\alpha$ -Fe のピークが観察された。SA 材の場合は、 $M_7C_3$  の炭化物の他に 2 次析出炭化物であ

る  $M_{23}C_6$  炭化物のピークがわずかながら観察された。 $\gamma$ -Fe のピークは殆ど観察されず残留  $\gamma$  量測定結果 0.5%の結果とよく対応している。一方、炭化物の面積率は炭化物形成元素が少ない既存材(6.4%)に比べ開発材の方が 10.2%と高く組織観察結果ともよく対応する。開発材は従来材と比べて残留  $\gamma$  量が少なく炭化物の増加により固溶炭素が減少され、Table 5 に示すように従来材に比べ低い線膨張係数率が得られたものと考えられる。この結果は、耐力の向上にもつながり摩耗特性、熱き裂性、焼付き性にも有利に作用するものと予測される。

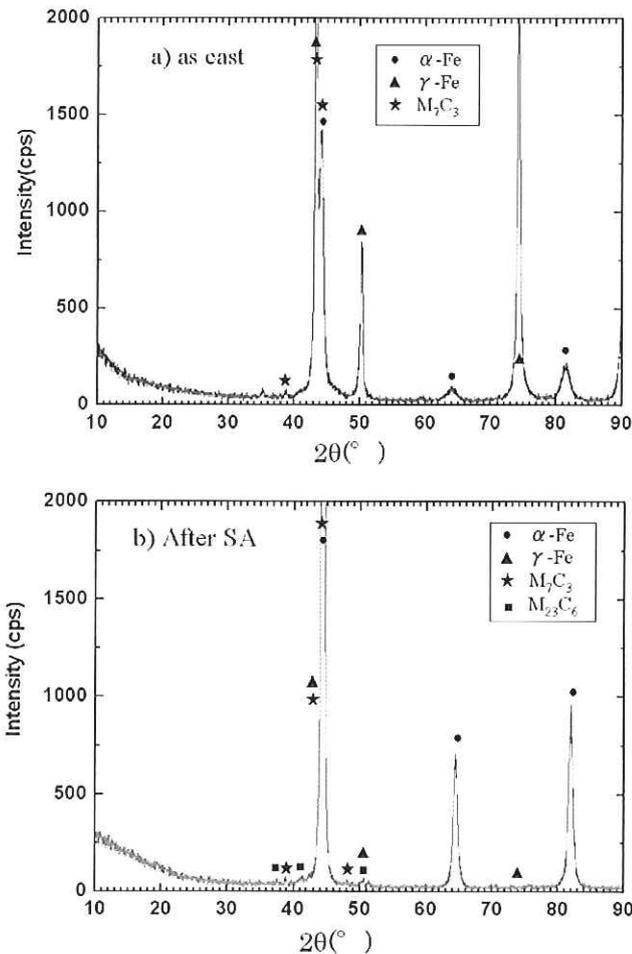


Fig.7 X-ray diffractograms of developed alloy

Table 4 Results showing amount of retained austenite and area fraction of carbides

Alloy	Conventional		Developed	
	As cast	After SA	As cast	After SA
Amount of retained austenite(%)	10.3	1.5	45.8	0.5
Area fraction of carbides(%)	-	6.4	-	10.2

### 3.2.3 開発材の熱処理特性

開発材は析出硬化型ステンレス鋼としてマルテンサイト変態開始点( $M_s$ )が  $202^{\circ}C$ であり、固溶化熱処理後焼入れ処理により、基地組織はマルテンサイト組織を呈する。固溶化熱処理時にオーステナイト地に固溶していた析出硬化元素が、室温ではマルテンサイト地に過飽和に固溶することになり、固溶化熱処理後に続いて析出硬化処理を行うことにより、過飽和に固溶していた析出硬化元素が析出し、高い硬度が得られる。開発材及び従来材の熱処理条件と硬さの関係を Fig.8 に示す。

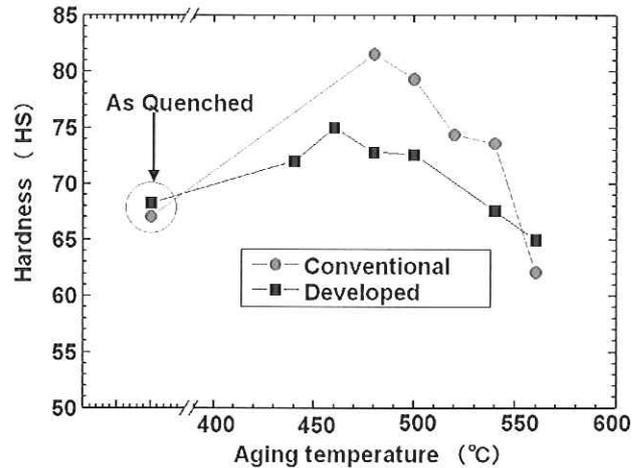


Fig.8 Isochronal hardness curves as function of heat treatment conditions

既存材は  $480^{\circ}C$ の焼戻し処理で最高硬さを示した後、焼戻し温度の増加により硬さが低下し  $560^{\circ}C$ では開発材より軟化の程度が大きいことが分かる。一方、開発材は  $1000^{\circ}C$ の 7 時間の固溶化処理後焼入れ処理により硬さ増加が確認された。それは、Ni 添加の影響により焼入れ後の組織に占めるマルテンサイト相の割合を増加させることやMC形成元素の影響によりマルテンサイトラス内に粒状のMC炭化物の析出や $M_{23}C_6$ タイプの粒状析出炭化物がマルテンサイトラス内部や残留  $\gamma$  とマルテンサイトの境界近傍に微細に分布することによるものと考えられる。この  $M_{23}C_6$ 析出炭化物はTEM分析の結果<sup>5)</sup>によるとCr濃度が高く、FeやNiの濃度は低いものの時効温度や時間が増加することによりFeやNiの濃度が増加し、主に不連続的に不規則的な形状粒子としてマルテンサイトラス内部やサブ結晶粒界に沿って観察されると報告されている。さらに、TEM観察の報告によると、析出硬化型元素リッチ析出相がマルテンサイトラスの中や残留  $\gamma$  中に観察されている。開発材は上記の析出炭化物の出現により  $460^{\circ}C$ レベルで最高硬度を示したものと判断される。

Table 5 Room and high temperature properties of materials

Alloy	Conditions	T.S. (MPa)	Y.S. (MPa)	El. (%)	R.A. (%)	Hardness (HS)	$\alpha$ ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	Ac1 ( $^{\circ}\text{C}$ )	Ms ( $^{\circ}\text{C}$ )
Conventional	at R.T	860	800	0.00	0.00	75	13.2	570	210
	at 500 $^{\circ}\text{C}$	900	820	0.30	0.20	35			
Developed	at R.T	910	890	0.20	1.80	75	11.7	670	202
	at 500 $^{\circ}\text{C}$	950	900	0.22	10.00	57			

$\alpha$  : Coefficient of expansion (20 $^{\circ}\text{C}$ ~800 $^{\circ}\text{C}$ )

### 3.3 材料特性

#### 3.3.1 常温及び高温での機械的特性

供試材の機械的性質及び物理的性質を Table 5 に示す。開発材は従来材に比べ組織観察結果からも予測できるように最高硬さを示す時効処理条件により引張強さと耐力ともに高い値を示している。また、伸びと絞り率も既存材に比べ高い結果を示した。高温 (500 $^{\circ}\text{C}$ ) での結果も同一な傾向を示しており、開発材の場合、耐力は高温でも非常に高く、伸びと絞り率は高温側で改善される。20~800 $^{\circ}\text{C}$ での線膨張係数の比較結果を見ると開発材の方が低い値を示し、高温耐力も高いことから耐熱裂性の面からも改善が期待できると考えられる。Ac1 変態点は既存材にくらべ開発材が非常に高く、Ms 点は添加元素の成分差により開発材の方が若干低い傾向を示した。ラッパーロールは600~900 $^{\circ}\text{C}$ の高温の鋼板を巻取るため実際のロール表面は300 $^{\circ}\text{C}$ ~600 $^{\circ}\text{C}$ レベルの高温状態になるため、その温度域での性質が重要である。Fig.9 に高温での硬さ測定結果を示す。開発材は従来材より全ての測定温度領域で高い傾向を示しており、高温硬度が優れることが分る。それは、開発材の場合、高温強度維持性を持つ特殊添加元素の影響であると考えられる。高温領域での硬さの向上は、実際使用環境でのロールの機械的な摩耗特性に有利に作用すると共に耐焼付き性にもよい結果をもたらすものと推測される。

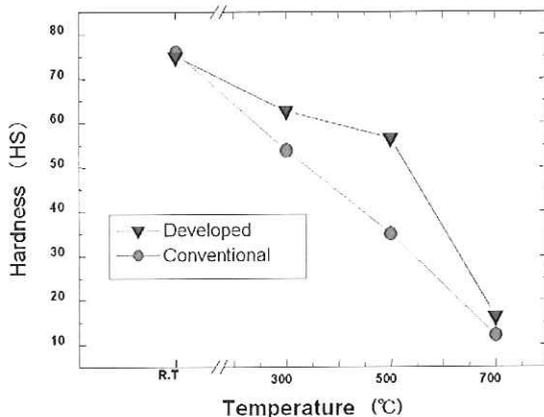


Fig.9 Relationships between hardness and testing temperature

#### 3.3.2 耐焼付き特性

ステンレス合金は Cr 添加量が高いほど焼付きし易いことが知られているが、この理由に対してはまだ明確になっていない。非金属つまり、炭化物、黒鉛などを多く含む材質の方が金属結合を起し難いことから焼付き性は改善されると知られている。一方、材質の硬さが低い金属は摩擦力により表層が塑性流動し易いことから焼付きし易いと知られている<sup>6)</sup>。Fig.10 と Table 6 にすべり率を40%~70%範囲での耐焼付きテストの結果を示す。開発材は従来材に比べて優れた結果を示している。それは、開発材の場合添加元素による表面酸化層の性状の違い(例えば、Si 酸化物の自己潤滑性)や析出炭化物の量が高いことから優れた焼付き性を発揮したものと考えられる。また、高温での硬さが高い開発材の場合、摩擦力によって表層が塑性流動し難い点や、表面の酸化膜が破れて新生面が現われ難いと共に変形による歪みが少ないため拡散し難いことも関係するものと考えられる。

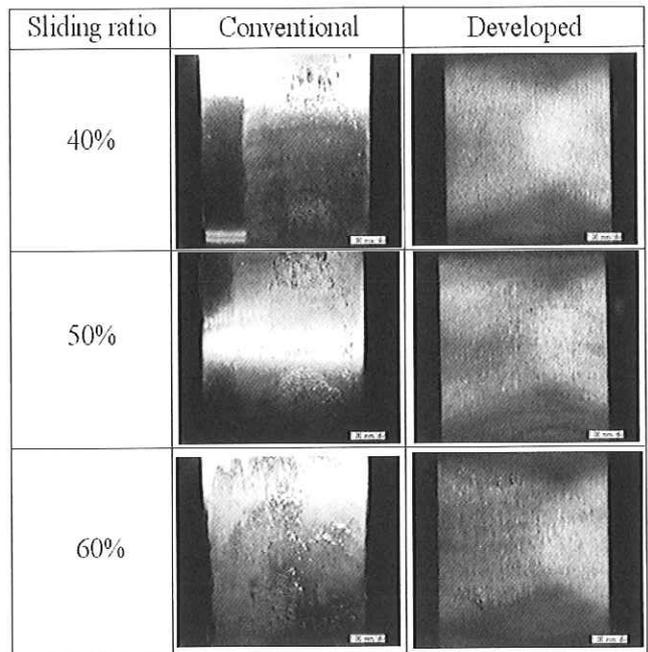


Fig.10 Photos showing result of seizing test under different sliding conditions

Table 6 Result of seizing test

Alloy	Sliding ratio			
	40%	50%	60%	70%
Conventional	×	×	×	-
Developed	○	○	△	△

Width of seized band (○ : ~0.5mm, △ : 0.5mm~3mm, × : 3mm~)

### 3.3.3 耐腐食性

ラッパーロールは一部のミルで高温水蒸気下の高温腐食を主体とする摩耗が発生する場合がありますので、複合サイクル試験による耐食試験を行った。腐食によるサンプルの表面の状況と腐食減量をそれぞれ Fig.11 と Table 7 に示す。Fig.11 の腐食テスト後の外観写真から明らかに3サイクルと6サイクルテスト材共に従来材に比べ開発材の方が腐食による損傷の程度が少なく、時間の増加と共に腐食程度は明らかな差を示している。Table7 の腐食による減量を定量比較した結果から、開発材は既存材に比べ4倍以上の優れた結果を示した。一般的にCr/C, Ni/C 及び Mo/C 量の増加により耐食性が上昇すると報告<sup>7)</sup>されている。開発材の場合、Cr 量の増量、Ni 及び特殊元素添加による改善はもちろん、MC 形成元素の添加により MC 炭化物を生成することにより、マトリックス中への固溶 C (C バランス、開発材：-0.43、従来材：-0.06) の減少をもたらすことが耐腐食性を大きく上昇させる要因の一つであると考えられる。

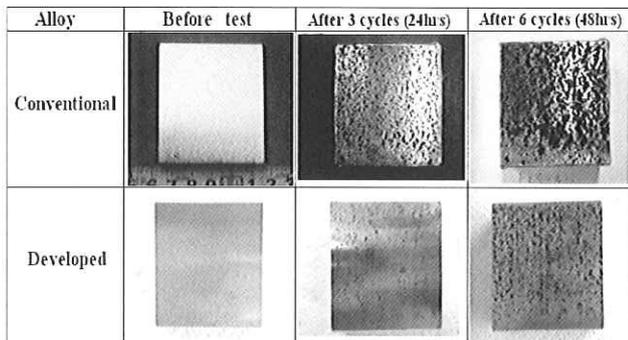


Fig.11 Photos showing result of salt spray corrosion test

Table 7 Result of salt spray corrosion test

Alloy		Conventional	Developed
Weight loss (mg/mm <sup>2</sup> )	48hrs	0.0200	0.0049
	Ratio	1	1/4.1

### 3.3.4 高温酸化特性

高温酸化特性はロール材質の高温での使用中ロールの熱間摩耗性、肌荒れ性及び焼付き性現象と直接的な関係が深く通板鋼材の表面品質にも影響を与える。高温酸化性試験結果を Fig.12 と Table 8 に示す。

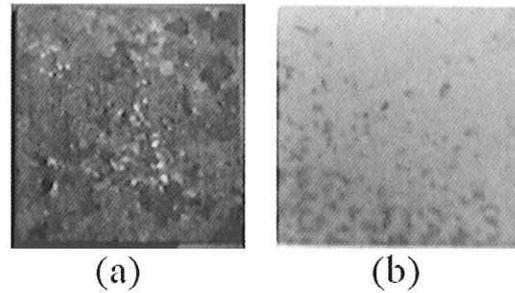


Fig.12 Photos showing result of high temperature oxidation test: (a) conventional alloy, (b) developed alloy

Table 8 Result of high temperature oxidation test

Test conditions		900°Cx24hrs	
		Weight gain (g/m <sup>2</sup> ·hr <sup>2</sup> )	Ratio
Alloy	Conventional	52.22	1
	Developed	2.18	1/24.0

写真からも明らかに、従来材は全体的に赤い錆が主で部分的に黒い酸化スケールが表層に観察される反面、開発材は灰色と黒色の錆が殆んど占めていることが分かる。酸化テストによる酸化スケールの増量を測った結果(Table 8)から開発材は既存材に比べ24倍程度少なく非常に優れた高温酸化特性を示した。一般的に高温酸化特性は材質のCr濃度と関連性が高く570°C以上の場合には3つ(Fe<sub>1-x</sub>O, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の酸化物が形成されると報告<sup>8)</sup>されている。開発材の場合Crの基地への固溶量が従来材より多いためCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や(Mn,Cr,Ni)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の安定酸化物が初期段階で形成するものと考えられる。EPMAによる基地中のCr濃度の分析値からも従来材に比べ開発材のCr濃度は安定なCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物が形成する13%以上の濃度を示していることから開発材の方が優れた高温酸化特性を示したものと考えられる。一方、Si添加によるSiO<sub>2</sub>の酸化皮膜の形成とMC炭化物形成元素の添加によりM<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物の形成によりCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化スケールの成長速度の抑制に影響したものと推測される。中村<sup>9)</sup>によるとNdなどのレアメタル(NdやPr)の添加は保護Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化スケールの生成のための核生成サイトとして作用するとの報告もあり、今回添加した特殊元素の添加が有効に作用したものと考えられる。

### 3.3.5 熱衝撃特性

ロール表面には使用環境の中で通板時の摩擦発熱や鋼板の加工発熱が加わって大きな熱負荷が掛かる。その後、外部からの冷却やロール内部への熱拡散等によりロール表面が急冷される結果、ロール表層部に熱衝撃を受ける。本実験では、まず急激な温度変化による熱衝撃特性を簡易的に把握するため従来材と開発材との相対比較評価を行った。その結果を Table 9 に示す。

Table 9 Result of thermal shock test

Alloy	Test temperature			
	500°C	600°C	700°C	800°C
Conventional	○	○	○	○
Developed	○	○	○	○

従来材と開発材共に 500°C~800°C範囲では熱衝撃による表層部の 1 mm 以上の熱衝撃によるき裂は観察されず、優れた熱衝撃特性を示した。合金の物理的性質と機械的性質を加味した K.K.Mehta ら<sup>10)</sup>の耐熱き裂性能評価式(1)からも、開発材は特に 0.2%耐力が高く熱膨張係数が低いいため、既存材よりも大きく改善されるものと考えられる。

$$P_{H/C} = \sigma_y \cdot \lambda / E \cdot \alpha \cdot c \cdot \rho \times 10^3 \dots (1)$$

ここに、

- $P_{H/C}$  : 熱き裂抵抗パラメータ、
- $\sigma_y$  : 0.2%耐力 (MPa)、
- $\lambda$  : 熱伝導率 (W/mK)、
- $E$  : ヤング率 (GPa)、
- $\alpha$  : 熱膨張係数 ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )、
- $c$  : 比熱 (J/kgK)、
- $\rho$  : 密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

### 3.3.6 熱間耐摩耗性

ロール素材の摩耗特性の評価は可能限り実機ロールの使用条件に合わせた高温・長時間での評価が必要である。特に、13Cr 系ステンレス合金のように耐食性が優れた材質ほど化学的な摩耗の影響を実現するために長時間の評価が必要である。摩耗に影響する因子として、荷重(接触圧力)、回転速度、潤滑油の有無、テスト時間などが上げられる。今回は弊社が開発した熱間摩耗試験機を用い上記の条件を同一にしてテストを行い、相対比較テストを行った。Table 10 に 600°Cでの 2 時間での熱間摩耗テスト結果を示す。

Table 10 Result of high temperature wear test

Alloy		Conventional	Developed
Weight loss (mg)	2hrs	284	55
	Ratio	1	1/5.2

開発材は従来材に比べ 5.2 倍程度の優れた結果を示した。それは、組織観察結果からも分かるように、開発材は従来材より  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  や MC 析出炭化物量が分布すること及び残留  $\gamma$  量の差に起因するものと考えられる。末次ら<sup>11)</sup>のステンレス鋼の比摩耗量と析出物や基地組織との調査結果とよく対応する。実機レベルではもっと過酷な高温水蒸気環境で長時間曝される可能性が高く、高温使用中での酸化腐食問題も加わる

ため開発材と従来材との寿命の差が大きく現われたものと考えられる。

### 3.3.7 実機ロールへの適用結果

全ての特性評価結果で優れた結果を示した開発材を実際の熱延工場でのラッパーロールに適用を行った。適用は鋼板の巻取り条件が違う 2ヶ所(以下 A ミル、B ミルと記す)での結果を整理した。A ミルの場合は、巻取り温度が 700°C以上高く、SUS 及び特殊鋼の頻度が高いため比較的ロールに掛かる負荷が高い。B ミルの場合は巻取り温度が 700°C以下のレベルで主に普通鋼を生産するラインであり A ミルに比べるとロールに掛かる負荷が比較的に低い。まず、A ミルでの既存材は 96 日、開発材は 74 日間それぞれ使用後の既存材と開発材の外観比較結果を Fig.13 に示す。写真からも明らかに、開発材は既存材のような赤錆は観察されず納入時の光沢を維持されていることが分かる。Table 11 に耐摩耗性の比較結果を示す。開発材は既存材に比べ 3.5 倍優れる結果を示した。

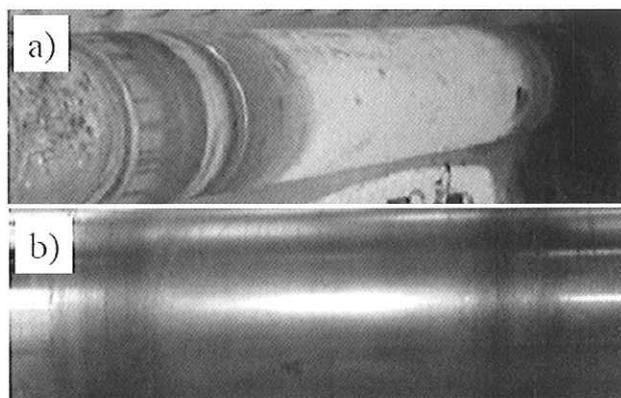


Fig.13 Photos showing corrosion different of coiler roll used at A mill: a) conventional alloy, b) developed alloy

Table 11 Comparison result of wear resistance for coiler roll used at A mill

Alloy	Using period (day)	Wear amount ( $\phi$ mm)	Wear speed ( $\phi$ mm/Month)	Wear speed ratio
Conventional	96	2.70	0.84	1
Delveloped	74	0.58	0.24	1/3.5

一方、比較的負荷が少ない B ミルでの 85 日間使用後の外観比較結果を Fig.14 に示す。ロール表面は A ミルの既存材の酸化色とは異なり腐食酸化の程度が比較的小さいものの赤錆及び黒錆が混合した腐食酸化表面を示している。それに比べて開発材は黒い酸化膜が観察されるが、全体的に光沢の肌を維持していることが分かる。

Table 12 に既存材との耐摩耗性の比較結果を示す。

開発材は既存材に比べて 5.6 倍程度優れた結果を示した。この結果は 600℃で 2 時間熱間摩耗テストでの耐用比較結果である 5.2 倍の結果とよく一致していることが分かる。しかし、比較的巻取り温度が 700℃以上高い A ミルではラボ評価の耐用差より小さい。

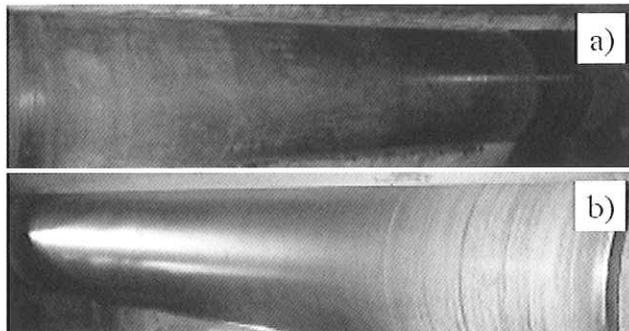


Fig.14 Photos showing corrosion different of coiler roll used at B mill: a) conventional alloy, b) developed alloy

Table12 Comparison result of wear resistance for coiler roll used at B mill

Alloy	Using period (day)	Wear amount ( $\phi$ mm)	Wear speed ( $\phi$ mm/Month)	Wear speed ratio
Conventional	85	0.95	0.335	1
Delveloped	85	0.17	0.060	1/5.6

#### 4. 結論

これまでに得られた試験結果を要約すると、次の通りである。

- 1) 開発材は合金成分の調整並びに熱処理による組織制御によって残留  $\gamma$  量の極少化や析出硬化の効果により、従来材に比べて熱膨張特性が優れるとともに高温での機械的特性が優れる。

- 2) 開発材の耐腐食性及び耐摩耗性は従来材よりそれぞれ 4 倍、5 倍以上改善された。
- 3) 高温酸化特性及び耐焼付き性の評価結果より開発材は従来材と比べ大幅に改善できた。
- 4) 開発材を実機ラッパーロールへ適用テストを行った結果、負荷条件による差はあるが、3 倍以上の耐用改善が確認できた。

#### 参考文献

- 1) 尾崎、姜、園田：フジコー技報 No.13(2005) 54
- 2) 桑野、大城、松田：鋳物、54(1982) 586
- 3) 桑野、大城、松田：鋳物、54(1983) 558
- 4) 沼、坂本、植田、斉藤：フジコー技報 No.6 (1998) 25
- 5) H.R. Habibi Bajguirani : Materials Science Engineering A338(2003) 142
- 6) 加藤 : フジコー技報 No.3 (1995) 34
- 7) 李、坂本、斉藤：フジコー技報 No.3 (1995) 26
- 8) Martinez-Villafane et al., : Materials Science Engineering A363(2003) 15
- 9) Y.Nakamura : Metallurgical Trans., 5 (1974) 909
- 10) K.K.Mehta, W.Schmid, and P. Schuler : Thyssen Edelst.Tech. Ber. Band, (1978) Heftl, 34
- 11) T.Suetsugu et al., : CAMP-ISIJ 16(2003) 1406

# 技 術 論 文

## CPC 特殊鋼ロールの耐熱衝撃特性についての評価 Evaluation on Thermal Shock Resistance Characteristics of CPC Special Steel Roll



技術開発センター係長

園田 晃大

Akio Sonoda

技術開発センター室長

博士(工学) 姜 孝京

Hyo-Gyoung Kang

技術開発センター主任

木村 健治

Kenji Kimura

技術開発センター主任

博士(工学) 牟用煥

Yong-Hwan Mo

### 要 旨

当社は新しい CPC プロセスを適用し、棒鋼・線材の熱間粗圧延に適用できる高い耐摩耗性と高靱性を兼備した CPC 特殊鋼ロールを開発した。熱間圧延ロールでは熱衝撃によるヒートクラックが問題となる場合があるが、本研究では、熱衝撃によるヒートクラックの発生条件を切欠き材の引張試験によって評価する方法を提案し、開発材と既存のハイス材とを比較して評価した。材料に発生する熱応力と応力勾配を FEM によって解析し、解析結果と、切欠き材が引張応力を受けた際に発生する最大応力とを応力勾配で対応させた。これにより、材料のヒートクラックの発生条件に関して定量的な評価を行うことができた。また、その妥当性についても確認を行った。その結果、開発材は既存ハイス材に比べ高い耐熱衝撃特性を持つことを実証した。

### Synopsis:

FUJICO has developed the special steel work roll with high wear resistance and high toughness for the roughing mill of steel bar and wire rod by applying the new CPC process. When using as hot rolling rolls, there is a problem of heat crack initiation by thermal shock. In this paper, we have proposed an evaluation method for the initiation conditions of heat crack under thermal shock by using the tensile test of a notched specimen. The developed special steel and conventional high-speed steel were used as test materials. The thermal stress and stress gradient occurred in each material were analyzed by the finite element method (FEM). The maximum stress when tensile stress was applied to the material with a notch was compared to the stress gradient of thermal stress. As a result, the quantitative evaluation in regard to the initiation conditions of a heat crack for materials was possible, and also the verification was confirmed. As the result, it was confirmed that the thermal shock resistance of the developed special steel was higher than that of the conventional high-speed steel.

### 1. 緒言

棒鋼、線材の熱間圧延ロールにおいて、耐摩耗性に優れた当社の CPC (Continuous Pouring process for Cladding) ハイスロールは国内外で広く適用されている。圧延ロールのような大きな熱負荷が加わる使用環境下では、ロール表面には熱衝撃によるヒートクラックの発生と成長、微小欠け落ちに起因した肌荒れの発生が起り、その結果ロール改削量の増加と圧延量の制限が必要となってしまう場合がある。

熱衝撃とは、物体が急激な加熱または冷却をうけることによって衝撃的な熱応力を受ける現象をいう。熱衝撃では温度分布に大きな勾配が生じ、部材の内部自体でひずみが拘束されているため大きな熱応力と内部方向への応力勾配が局所的に生じる。高温で使用される機械部品やダイカスト用金型などにも、熱衝撃により発生するヒートクラックの問題がある<sup>2)~4)</sup>。

試験片を用いた様々なヒートクラック試験によりヒートクラックの発生条件の評価が行われている<sup>5)6)</sup>が、

試験片では実際の使用形状や熱応力の応力分布を再現することが難しく、耐ヒートクラック性の評価が困難であった。

そこで、本研究では熱衝撃時に発生する熱応力の FEM (有限要素法: Finite Element Method) 解析と、切欠き材料の引張試験を行い、得られた結果を対応させ、ヒートクラックの発生抵抗についての評価を行った。評価する材料には、当社の既存ハイス材と開発材である高じん性特殊鋼材の 2 種類を用いた。

## 2. 熱衝撃時に材料に負荷される応力

### 2.1 熱衝撃試験

熱衝撃によって発生する熱応力を解析するために、下記の方法で行った。1)浸漬による熱衝撃試験、2)結果 1)を用いた FEM による熱伝達係数の逆解析、3)FEM による熱応力解析。

#### 2.1.1 材料および実験方法

供試材には、既存材と開発材（高じん性材）の 2 種類のハイス材を用いた（以下、それぞれを A 材、B 材と記す）。供試材を  $\phi 90\text{mm}$  の円筒金型にそれぞれ鋳造し、Fig.1 のような  $\phi 9\text{mm}$  の試験片形状に加工した。また、温度測定のための試験片には熱電対を差し込むための穴 ( $\phi 0.5\text{mm}$ 、深さ  $25\text{mm}$ ) を試験片の中心部まで加工し、焼入れ、焼戻しの熱処理を行った。Table 1 にそれぞれの材料の合金成分と機械的性質を示す。

試験は、予め加熱した電気炉に試験片を入れた後 5 分間保持させた後水中に浸漬させる熱衝撃を与えた。加熱温度は  $400^\circ\text{C}$  から  $800^\circ\text{C}$  まで  $100^\circ\text{C}$  刻みで行った。

また、熱伝達係数逆解析のための試験片中心部の温度測定は、同様の方法で試験片中心部の温度が  $600^\circ\text{C}$  になった時点で水中に浸漬させて行った。

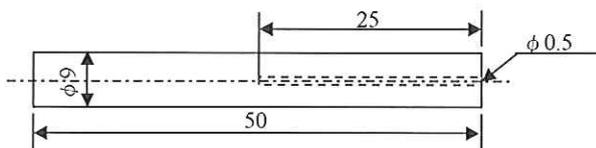


Fig.1 Configuration of specimen

Table 1 Chemical composition and mechanical properties of test materials

Material	Composition	HV	$\sigma_B$
A	C-7.5%V-others	769	764
B	C-6%V-others	539	836

HV : Vickers Hardness(kgf/mm<sup>2</sup>)

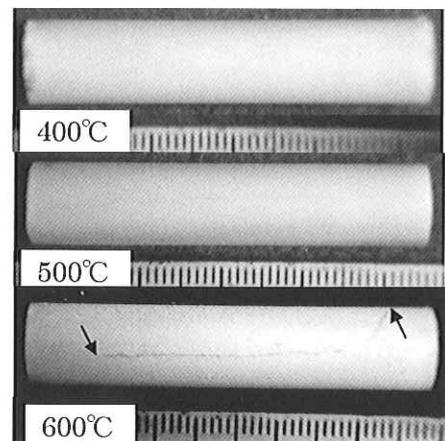
$\sigma_B$  : Ultimate Tensile Strength(MPa)

### 2.1.2 試験結果

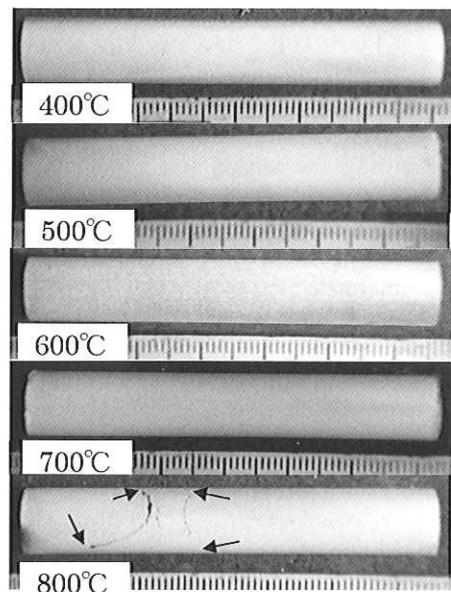
#### (1) ヒートクラックの発生

熱衝撃試験後の試験片におけるヒートクラックの観察結果を Fig.2 に示す。A 材では加熱温度が  $400^\circ\text{C}$  および  $500^\circ\text{C}$  ではヒートクラックは発生しなかったが、 $600^\circ\text{C}$  でヒートクラックが観察された。一方、高じん性材の B 材では  $400^\circ\text{C}$  ~  $700^\circ\text{C}$  まではヒートクラックは発生せず、 $800^\circ\text{C}$  でヒートクラックが観察され、A 材よりも良好な結果であった。

クラックの発生状態を詳細に観察すると、試験片の加工時に生じた放電痕から発生していた。Fig.3 が放電痕とクラックである。放電痕の形状から藤田ら<sup>8)</sup>の方法を用いて応力集中係数を算出すると、約 1.7 であった。



(a) Material A (after test at  $400^\circ\text{C}$  ~  $600^\circ\text{C}$ )



(b) Material B (after test at  $400^\circ\text{C}$  ~  $800^\circ\text{C}$ )

Fig. 2 Heat cracks after thermal shock test :(arrow shows crack tip)

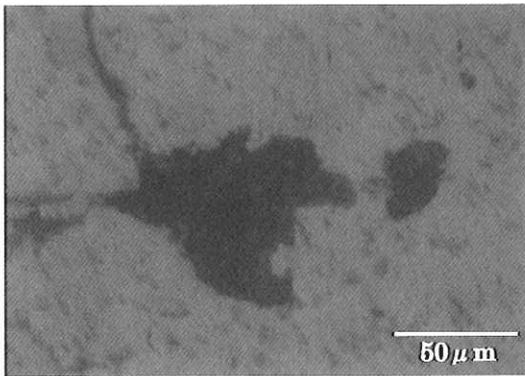


Fig. 3 Discharged pit of material B before test)

(2) 試験片の温度変化

試験片を水中に浸漬時したとき試験片中心部の温度変化を測定した結果を Fig.4 に示す。冷却開始から 2 秒ほどの間に試験片は 150℃付近まで急速に冷却され、その後はゆるやかに冷却されていることがわかる。

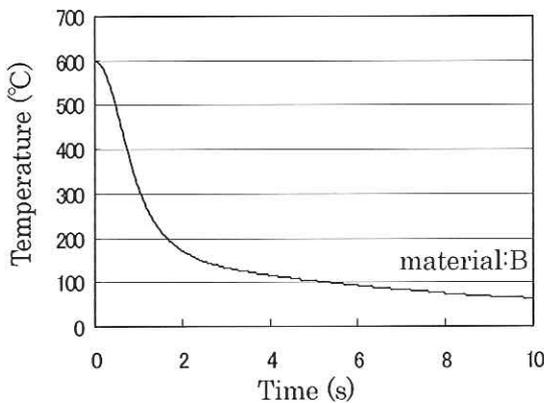


Fig.4 Temperature change of specimen during thermal shock test

2. 2. 2 熱伝達係数の逆解析

本研究では、熱伝達係数を求めるために、熱衝撃試験における試験片の温度変化を FEM 解析結果と対応させた。熱伝達係数  $h$  を 4000~16000(W/m<sup>2</sup> · K) に変化させ、モデルを 600℃から水温 (25℃) まで冷却させたとき試験片中心部における温度変化の解析結果を Fig.5 に示す。Fig.5 から、熱衝撃試験と最もよく一致するの熱伝達係数  $h$  が 14000(W/m<sup>2</sup> · K) のときであることがわかる。

ここで、FEM 解析結果の一例として、Fig.6 に  $h$  が 14000(W/m<sup>2</sup> · K) のとき、冷却から 0.2 秒後のコンタ一図を示す。

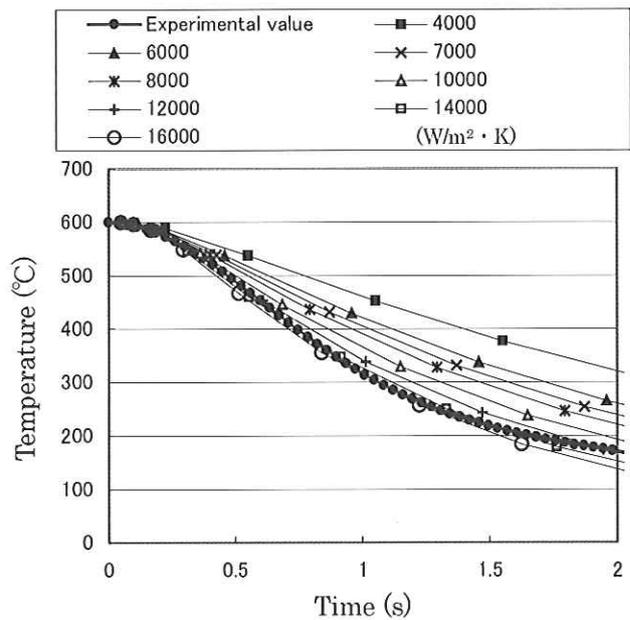


Fig.5 Temperature change of specimen during thermal shock test

2. 2 FEM 解析

2. 2. 1 解析方法

FEM 解析で用いた材料の機械的性質を Table 2 に示す。解析は汎用有限要素法プログラム(ANSYS Ver.10)を用いて行った。また、試験片は 3 次元ソリッド要素によりモデル化 (1/8 モデル) した。

Table 2 Mechanical properties and physical properties used for FEM analysis

material	$E$	$\nu$	$\alpha$	$c$	$\lambda$	$r$
A	225	0.291	11.3	448	21.4	7620
B	235	0.269	11.3	450	26.6	7590

$E$ : Young's Modulus(GPa)

$\nu$ : Poisson's ratio

$\alpha$ : Coefficient of expansion(10<sup>-6</sup>/K)

$c$ : Specific heat(J/kg · K)

$\lambda$ : Thermal conductivity(W/m · K),  $r$ : Density(kg/m<sup>3</sup>)

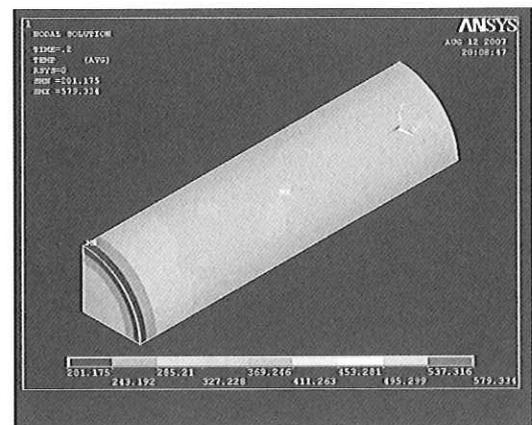
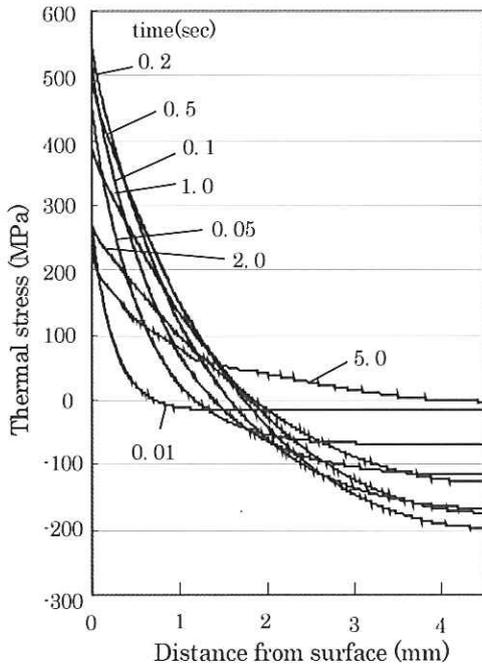


Fig.6 FEM analytical result of specimen temperature: ( $h$ :14000 (W/m<sup>2</sup> · K), Time:0.2s)

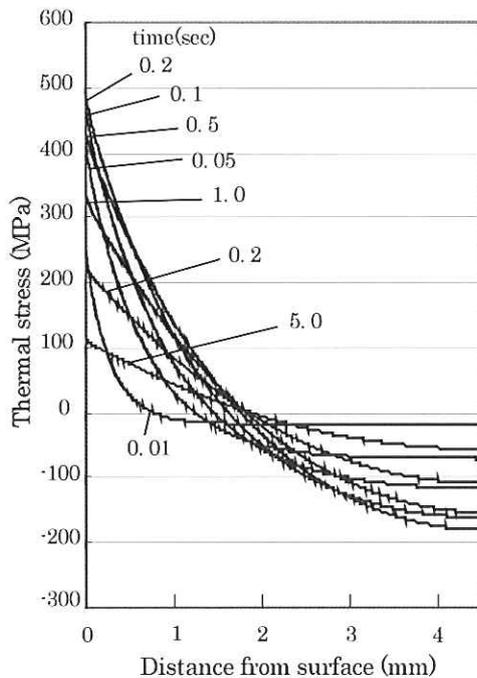
2. 2. 3 熱応力解析

熱伝達係数  $h$  が 14000(W/m<sup>2</sup> · K) の場合、600℃からの冷却で試験片に発生する熱応力の FEM 解析を A

材およびB材について行った。試験片表面から中心部までの距離と熱応力との関係について、冷却時間ごとに表したものが Fig.7 である。熱応力はいずれの時間においても試験片表面で最大となるが、冷却から 0.2 秒後に最も大きな熱応力が発生している。なお、Fig.7 に示す熱応力は円周方向の第一主応力であるが、軸方向応力もほぼ同じ大きさであった。



a) Material A



b) Material B

Fig.7 FEM analytical result of thermal stress

試験片は浸漬された時に、表面は瞬時に冷却され収縮するが、表面の下層は収縮されないため、表面の熱収縮が抑制され試験片表面には引張応力が発生する。表面と表面下層の温度勾配があるため、同時に内部方向へ応力勾配が生じる。温度勾配が大きいと試験片表面の引張応力も大きくなるが、時間の経過とともに表面層から内部への熱伝達が起こり、温度勾配も小さくなるため引張応力も小さくなる。Fig.8 はそれぞれの冷却時間における試験片表面に発生する熱応力の応力勾配と最大応力との関係を表したものである。

ここで、試験片に発生した応力勾配  $\chi$  は  $\chi = 1 / \sigma_{\max} (d\sigma/dx)$  で定義した。また、応力勾配  $\chi$  を次章で述べる切欠き材の引張における切欠き半径  $\rho$  ( $1/\rho$  は応力勾配に対応する) を用いて  $\chi = 2/\rho$  で近似した<sup>9)</sup>。

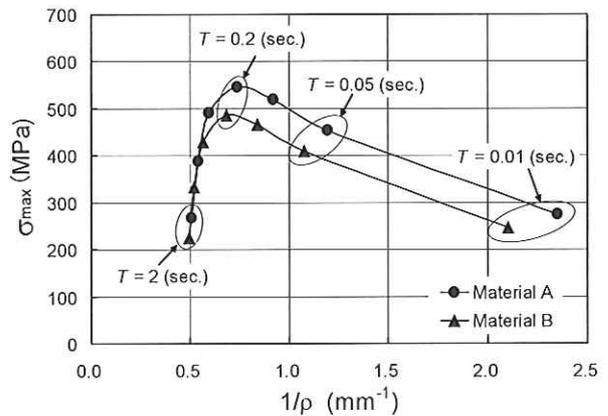


Fig.8 Relationship between  $\sigma_{\max}$  and  $1/\rho$

### 3. 切欠き材の強度

#### 3.1 試験方法

供試材には前章と同じ A、B 材を用いた。Fig.9 に引張試験に用いた試験片形状を示す。切欠き深さ、切欠き底の試験片直径および平行部の試験片直径を一定にし、切欠き半径  $\rho$  のみを変化させた。

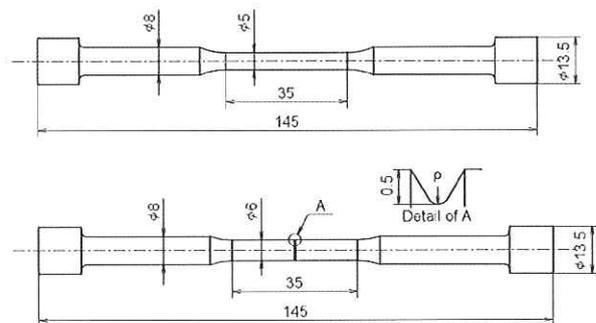


Fig.9 Configuration of specimen

### 3.2 試験結果

Fig.10 は切欠き材の引張試験における最大応力  $\sigma_{max}$  と切欠き半径の逆数  $1/\rho$  で整理したものである<sup>10)</sup>。いずれの領域でもA材よりもB材の方が高い最大応力を示している。

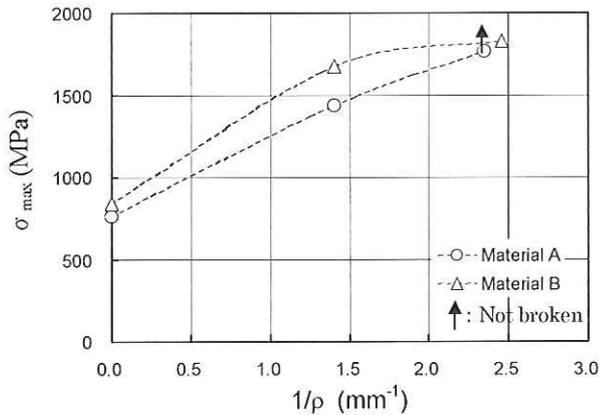


Fig.10 Relationship between  $\sigma_{max}$  and  $1/\rho$

## 4. ヒートクラック発生条件の考察

### 4.1 ヒートクラック発生条件の定量的予測

A材では600°Cから冷却の熱衝撃試験において、B材では800°Cからにおいてヒートクラックが発生した。そこで、Fig.11にA材では600°Cの試験条件、B材では800°Cの試験条件において、FEM解析により得られた熱応力にヒートクラック部に観察された放電痕による応力集中係数1.7を考慮した  $1/\rho$  と  $\sigma_{max}$  (以下  $\sigma_c$  と記す) との関係、および切欠き材の引張試験から得られた  $1/\rho$  と  $\sigma_{max}$  (以下  $\sigma_e$  と記す) との関係をまとめて示す。

ヒートクラックが発生するとき、 $\sigma_c > \sigma_e$  なる領域が存在し、これら2つの曲線が交わる点で破断が起きるものと予測される。Fig.11においても  $\sigma_{cA} > \sigma_{eA}$  および  $\sigma_{cB} > \sigma_{eB}$  となる領域が確認され、ヒートクラックが発生すると予測される。

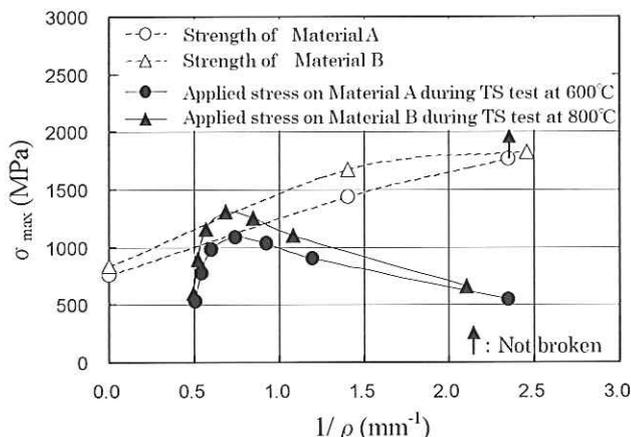


Fig.11 Relationship between  $\sigma_{max}$  and  $1/\rho$

また、材料の表層が熱衝撃により破壊されヒートクラックが発生するとき、材料表層の温度は常温ではない。そこで、どのくらいの温度での切欠き材の引張試験が適切か、という問題がある。0.2秒後で熱衝撃により発生する熱応力が最も高く破壊が起こると考えられるが、FEM解析からこのときの試験片最表層の温度は約300°Cであった。

ここで、A材、B材ともに300°C付近までの機械的特性は常温とほとんど変化がない(硬さ変化がない)ため、本研究では切欠き材の引張試験を常温で行った。

### 4.2 ヒートクラック発生の予測の確認

熱伝達係数が同じ条件のとき、熱衝撃試験温度が変わっても、最大の熱応力が発生する冷却からの時間は同じと考えられる<sup>11)</sup>。そこで、冷却から0.2秒後における温度ごとの最大熱応力をFig.12に示す。FEM解析から0.2秒後における  $1/\rho_{0.2s}$  は、 $1/\rho_{A,0.2s}=0.74$ 、 $1/\rho_{B,0.2s}=0.68$  と求められた。そこで、 $1/\rho_{0.2s}$  における切欠き材の引張試験の最大応力  $\sigma_e$  をA材とB材についてFig.11から求めてFig.12に示す。Fig.12により、ヒートクラックの発生しない最大の熱衝撃試験温度  $T_{max}$  は、材料Aでは595°C、材料Bでは780°Cであることがわかり熱衝撃試験の結果とよく対応した。

A材よりも高靱性材であるB材の方が、より高い温度からの熱衝撃に耐えるということを確認した。

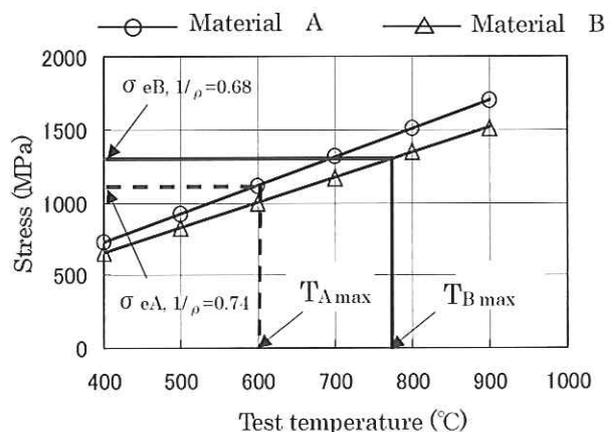


Fig.12 Relationship between thermal stress and test temperature

## 5. 結言

開発材と既存のハイス材を用いて熱衝撃試験とFEM解析、および切欠き材の引張り試験を行って得られた結果を以下に示す。

- 1)熱衝撃時に発生する熱応力のFEM解析と、切欠き材料の引張試験を行い、得られた結果を応力勾配で対応させた。
- 2)熱伝達係数の逆解析を行い、熱衝撃試験での熱伝達係数は  $h=14000(W/m^2 \cdot K)$  であることを求めた。

- 3) 熱衝撃で発生する熱応力は、条件によって異なるが、本実験では 0.2 秒後に最大の熱応力が発生することを明らかにした。
- 4) 本結果によって、ヒートクラック発生条件の定量的評価方法を提案した。様々な形状の材料についても、FEM 解析を用いれば本手法を使用できる。
- 5) 熱衝撃試験により材料にヒートクラックが発生する温度を予測し、妥当性を確認した。
- 6) ヒートクラック発生条件の評価から、既存ハイス材 (A 材) よりも、高靱性の開発材 (B 材) の方が、より高い温度からの熱衝撃に耐えることを明らかにした。

#### 参考文献

- 1) 姜孝京、園田晃大、木村健治、永吉英昭：フジコ一技報 No.15,(2007)38-46
- 2) 木原諄二、銅屋公一、中村一元、吉原達夫、佐野義一：鉄と鋼 7, (1983)62-69
- 3) 大谷直道、田中雄一：機論 A 64 , (1998)112-118
- 4) 遠藤誠一、高橋純一、原伊砂夫：自動車技術会論文集 33, (2002)105-109
- 5) S. S. Manson : MACHINE DESIGN, 12, (1958) 114-120
- 6) S. S. Manson :MACHINE DESIGN, 26, (1958)99-103
- 7) 平修二：熱応力と熱疲労，日刊工業新聞社，(1974)149
- 8) 藤田輝昭、土田栄一郎：機論 A 46, (1980)525-533
- 9) 日本金属学会集委員会：金属材料の強度と破壊，(1964)327-328
- 10) 佐野義一、西谷弘信：機論 A 51, (1985)189-192
- 11) 機械設計便覧編集委員会：機械設計便覧，丸善 (1973)

# 技術論文

## 硫酸水溶液中における高速フレイム溶射皮膜の腐食挙動 Corrosion Behavior of HVOF Sprayed Coatings in $H_2SO_4$ Solution



技術開発センター係長

古田 博昭

Hiroaki Furuta

技術開発センター係長

野村 大志郎

Daishiro Nomura

技術開発センター課長

藤田 和憲

Kazunori Fujita

### 要旨

硫酸水溶液中の高速フレイム溶射皮膜における腐食挙動を解明するため、NiCrMoFeCo合金、WC-NiCrMoFeCo、WC-12Co、およびWC-NiCrを用いて、皮膜の重量変化と溶出した金属イオンの濃度を測定し、皮膜の表面性状を調査した。その結果、WCサーメットの耐食性が乏しく、耐食性が良好なNiCrMoFeCo合金においても333Kでは腐食速度が速く、実用的ではないことが分かった。また、溶射皮膜の腐食速度は、組織の不均一性に大きく影響され、組織の均一化を図ることが皮膜の耐食性を向上させることを明確にした。

### Synopsis:

To make clear the corrosion behavior of the HVOF sprayed coatings such as NiCrMoFeCo alloy, WC-NiCrMoFeCo cermet, WC-12Co cermet, and WC-NiCr cermet, the weight change, the amount of metallic ions, and the surface characteristics of the sprayed coatings were investigated by corrosion test in  $H_2SO_4$  solution. As a result, it was confirmed that the WC-cermet was poor in the corrosion resistance, and the corrosion rate of NiCrMoFeCo alloy with good corrosion resistance was also fast at 333K and that was not practical. Then, it was clear that the corrosion rate of thermal sprayed coatings was largely affected by the non-uniformity of microstructures. Therefore, to improve the corrosion resistance of sprayed coatings, it should be necessary to improve the uniformity of microstructures for these coatings.

### 1. 緒言

製造業で使用されている機械部品の防食を目的として、溶射法が広く適用されている。溶射法による皮膜は、熔融または半熔融した粒子の積層構造であるため、表面は粗くなり、粒子間の境界や微細な気孔、あるいは酸化物などが介在し、原材料と比較して化学的に活性な状態となっている。防食の観点から見ると、これらは欠陥種として働き、局所的な腐食を引き起こす場合がある。この特徴的な皮膜構造から、溶射のままの状態で使用されることは少なく、機械加工や封孔処理を行って使用する場合が多い。

金属材料の腐食過程には、電気化学的な素反応が必ず含まれるため、耐食性に関する材料の評価には、電気化学的な観点からの検討がなされている。本稿では、高速フレイム溶射で作成した、異なる溶射皮膜の希硫酸水溶液中での腐食挙動について、電気化学的試験、皮膜の重量変化および溶質イオン濃度を測定し、原材料の粒子径と溶射条件が腐食挙動に及ぼす影響について調査した。溶射材料は、硫酸水溶液中においても良好な耐食性を示すと推定されるNiCrMoFeCo合金、WC-NiCrMoFeCo およびポピュラーな溶射材料としてWC-12CoとWC-NiCrを用いた。

## 2. アノード分極特性

アノード分極特性の評価用試験片は、50 mm×60 mm×3.2 mm の SS400 材に皮膜厚みが 200 μm から 250 μm となるように溶射し作成した。試験に供した溶射材料を Table1 に示す。溶射した試験片を 15 mm×15 mm サイズに切り出し、基材裏面に銀ペーストを塗り、リード線を取り付け、エポキシ樹脂で固定した。試験片の表面は有効面積が  $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$  となるように市販のシリコン混和物を用いてマスキングした。

硫酸水溶液は、0.05 mol/L に調整し、空気を通して空気飽和状態にした。分極曲線の測定は、エタノールで洗浄した試験片を硫酸水溶液に浸漬し、-0.1 V の Ag/AgCl(飽和 KCl) で 300 s 間カソード還元し、300 s 間放置した後、腐食電位から走査速度 0.2 mV/s でアノード分極を行った。参照電極には飽和 KCl の Ag/AgCl 電極を使用した。これらの試験手順は、高谷らの手法を参考にした<sup>1~2)</sup>。

Table 1 List of specimens

Mark	Materials	Combustion		Barrel length (mm)
	Composition (wt.%)	Pressure (MPa)	Ratio	
WC-12CO	WC-12Co	0.68	1.35	203.2
WC-NiCr	WC-20CrC-7Ni			
WC-HC-R	WC-15NiCrMoFeCo			
HC-L	NiCrMoFeCo			

試料の表面粗さの違いにおけるアノード分極特性の比較結果を Fig.1 に示す。溶射皮膜は Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25NiCr で、水溶液は pH が 1 のクロム酸水溶液を用いた。表面粗さは研削により Ra 0.3 μm、溶射のまま Ra 5 μm ~ 8 μm とした。腐食電位は、研削したものが貴で 0.72 V にあり、溶射のままのものが 0.65 V であった。0.7 V ~ 1.0 V 付近では電流値がほぼ一致し、1.0 V 以上では研削したものが約 1.5 ~ 2.5 倍の電流値を示した。これは電圧走査により、試料表面が変化するためと考えられるが、他の材質で評価する場合、研削による疵の影響も考慮する必要があり複雑性が増すため、表面粗さは溶射のままの状態とし、アノード分極の傾向を比較するだけに留めた。また、各試料の表面粗さは Ra 4 μm ~ 8 μm の範囲であった。

WC サーメット系および NiCrMoFeCo 合金の 0.05 mol/L の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液におけるアノード分極特性を Fig.2 に示す。4 種類の皮膜ともに類似した分極特性を示し、0 から 0.9 V 付近に電流停滞域が認められた。腐食電位は、WC-12Co と WC-HC-R で -0.1 V 付近にあり、WC-NiCr で -0.15 V、HC で -0.17 V であった。一次不動態域は、4 種類の皮膜ともに 0 V から 0.9 V 付近にあり、1 次不動態域の 0.5 V 付近で比較すると、

電流値は WC-NiCr ( $7.5 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) > WC-12Co ( $5.5 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) > WC-HC-R ( $4.8 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) > HC ( $4.3 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) の順となっている。その後 0.9 V 以上になると電流値が増大し、1 V 付近で WC-HC-R ( $2.2 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) が最小で、HC-L ( $1.7 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) が最大となった。

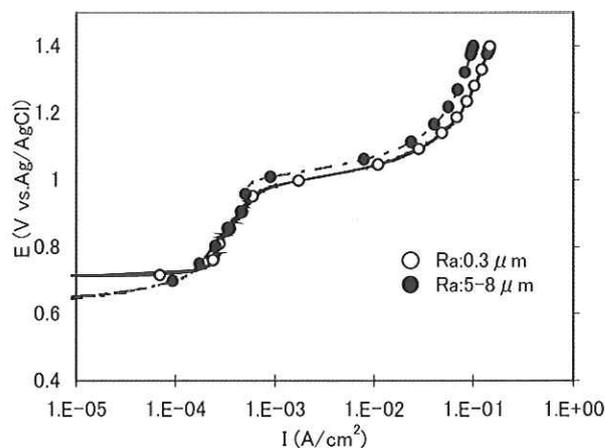


Fig.1 Polarization curves of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25NiCr thermal sprayed coatings in 0.05 mol/L H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> at 333K

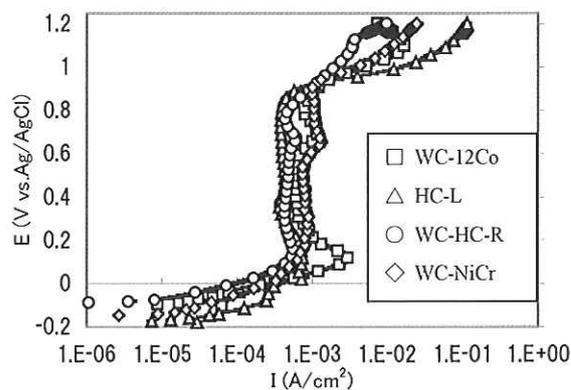


Fig.2 Polarization curves of thermal sprayed coatings in 0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 293 K

## 3. 浸漬試験

浸漬試験片は、50 mm×100 mm×5 mm の SUS304 材に皮膜厚みが 200 から 250 μm となるように 50 mm×100 mm 範囲の 1 面に溶射し、市販のシリコン混和物を用いて、試験面が 30 mm×80 mm 範囲となるようにマスキングを行った。浸漬試験用の硫酸は、試験片毎に 0.05 mol/L に調整した 1 L の硫酸水溶液を準備した。浸漬試験は常温および 333 K で最大 604.8 ks 間実施した。浸漬試験は、重量変化を測定し腐食度を  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$  で評価した。また、溶射皮膜を構成する主成分元素の溶出イオン濃度を、高周波プラズマ発光分光分析装置を用いて測定した。浸漬試験前後の表面観察および組織観察には、3 次元レーザー顕微鏡を用いた。

浸漬試験に供した試験片は、アノード分極特性を評価した同一仕様のものを準備した。0.05 mol/Lの硫酸水溶液中における、293 K および 333 K での浸漬試験後の腐食減量および腐食度を Fig.3, Fig.4 および Fig.5 に示す。WC-12Co は直線的な腐食減量を示し、浸漬温度 293 K で  $23 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、333 K で  $59 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  となり、比較材の中で最大の腐食度を示した。293 K では WC-HC-R が、 $17 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  となり WC-12Co より腐食度が若干低い、333 K では  $61 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  となり、WC-12Co とほぼ同一の腐食度となった。HC-L は、293 K では浸漬初期の腐食減量が多く、その後の大きな重量変化は認められなかった。293 K での腐食度は、 $12 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  となった。333 K では、腐食度は  $43 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  となった。WC-NiCr は、浸漬温度 293 K で  $2.4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、333 K で  $18 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  となり、比較材の中で最も腐食減量が少なく、最小の腐食減量となった。

NACE(National Association of Corrosion Engineers)の耐食性判定基準より、侵食度  $0.05 \text{ mm}\cdot\text{year}^{-1}$  以下を耐食性良好材とすると、浸漬温度 293 K では、WC-HC-R、HC-L、WC-NiCr、333 K では WC-NiCr が耐食性良好材と判定した。

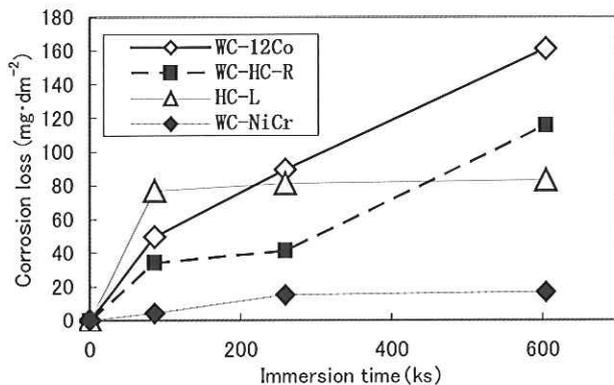


Fig.3 Relation between corrosion loss and immersion time in 0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 293 K

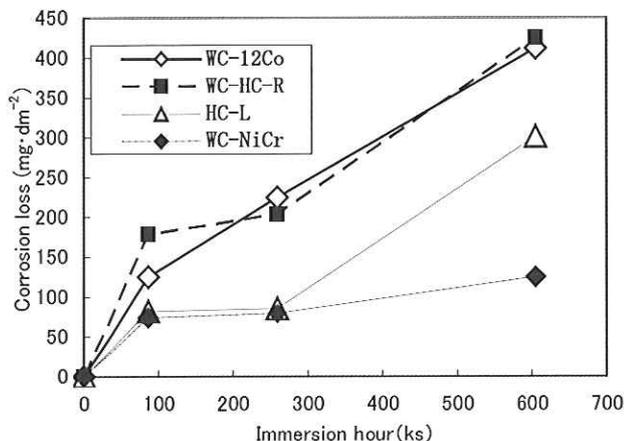


Fig.4 Relation between corrosion loss and immersion time in 0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 333 K

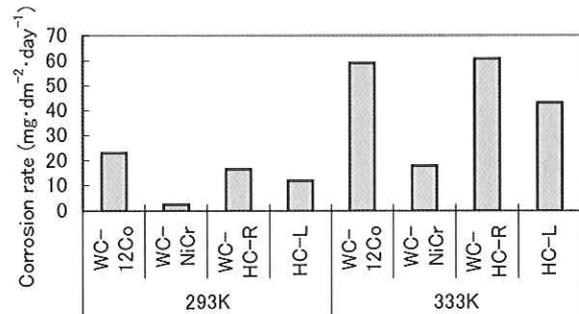


Fig.5 Corrosion rate of thermal sprayed coatings after immersion test during 604.8ks

重量変化による腐食度の評価では、WC-12Co と WC-HC-R の方が WC-NiCr に比べ耐硫酸性が劣る結果となった。溶射皮膜の腐食度における温度の影響は、浸漬温度 333K で約 3 倍となった。

高周波プラズマ発光分光分析による溶出イオン濃度測定の結果から、0.05 mol/L の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中では溶射皮膜を構成するほぼ全ての元素の溶出が認められた。溶出イオン濃度変化を Fig.6 および Fig.7 に示す。特に WC-12Co 等のサーメット材では、バインダーのメタル成分の選択的な溶出が認められる。WC-12Co の W と Co の溶出イオン速度は、293 K でそれぞれ  $0.14 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、 $1.51 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  となり、333 K では W が 2.8 倍、Co が 2.6 倍となった。

WC-HC-R の W と Ni の溶出イオン速度は、293 K でそれぞれ  $0.23 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、 $0.38 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  となり、333 K では W が 2.9 倍、Ni が 6.1 倍となった。WC-HC-R は、W の溶出量は WC-12Co の 1.7 倍となった。WC-NiCr の W と Ni の溶出イオン速度は、293 K でそれぞれ  $0.14 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、 $0.57 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  となり、333 K では W が 2.0 倍、Ni が 4.5 倍となった。

溶出イオン濃度から求めた 293 K、333 K での腐食度を Fig.8 に示す。溶射皮膜の腐食度は 293 K、333 K で、それぞれ WC-12Co > HC-L > WC-NiCr > WC-HC-R、WC-12Co > WC-HC-R > WC-NiCr > HC-L の順となった。

重量変化による腐食度の評価では、WC-NiCr が最も良好な結果となったが、溶出イオンによる腐食度の評価では、WC-NiCr は WC-HC-R と同等となった。ここで、WC サーメットを構成するバインダー材の面積率は、WC-12Co 中の Co が 19 % および WC-NiCr の Ni が 9 % となり、バインダーの溶出が皮膜寿命の律速になると考えると、見掛けの腐食度より WC-12Co で約 5 倍、WC-NiCr で約 10 倍ほど速くなる。

0.05 mol/L の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中の WC-NiCr の腐食度は、Ni の溶出イオン量より 293 K で  $0.25 \text{ mm}\cdot\text{year}^{-1}$  となり、実用的な溶射厚みが 0.2 mm から 0.5 mm の

範囲であると考え、WC-NiCr は耐食性良好材とはいえない。

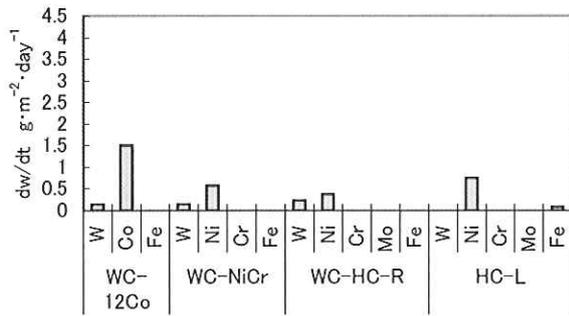


Fig. 6 Corrosion rate of dissolved metal ions after immersion test during 604.8ks at 293 K

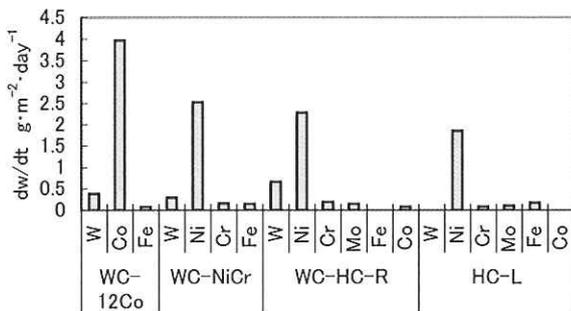


Fig. 7 Corrosion rate of dissolved metal ions after immersion test during 604.8ks at 333 K

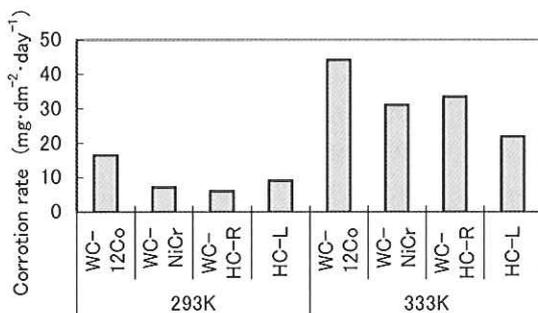


Fig. 8 Corrosion rate of thermal sprayed coatings after immersion test during 604.8ks

WC-12Co、WC-HC-R は、浸漬試験後の XRD 測定により WC の反応による  $WO_3 \cdot 2H_2O$  の生成が認められる。 $WO_3 \cdot 2H_2O$  は、皮膜上に沈殿物として堆積するため重量測定よりも溶出イオン測定で求めた腐食度の方が小さい値を示した。浸漬試験後の WC-HC-L の XRD 測定結果を Fig.9 に示す。WC-NiCr は、333 K においても WC の溶出が抑制され  $WO_3 \cdot 2H_2O$  の生成は認められない。浸漬試験後の WC-HC-R、WC-NiCr の表面写真を Fig.10 に示す。WC-HC-R は、浸漬試験

後の試料表面に結晶化した  $WO_3 \cdot 2H_2O$  と考えられる生成物が多く確認された。

溶射皮膜の浸漬試験による耐食性評価方法は、同一材質で溶射条件等を相対的に比較するだけであれば、重量変化のみでも評価が可能である。しかし、異材質の溶射皮膜を評価する場合は、溶出イオン濃度を測定する方法が選択的に溶出する元素を定量的に測定できるため、重量変化における見かけの腐食速度に影響されない評価が可能である。

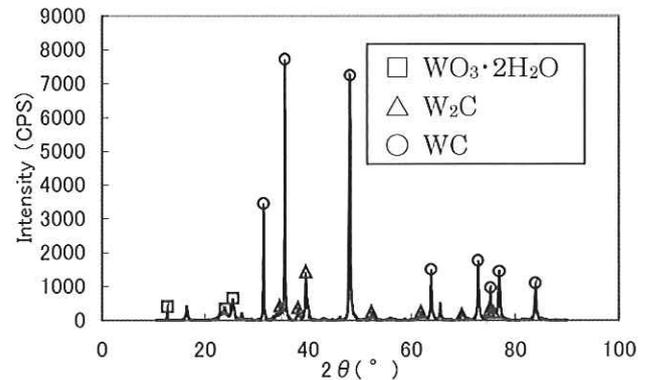
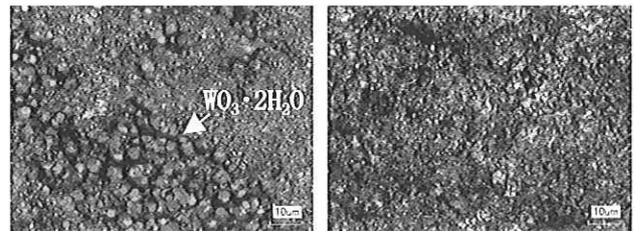


Fig.9 XRD profiles of WC-HC-R after immersion test during 604.8ks at 293K



(A) WC-HC-R (B) WC-NiCr

Fig.10 Photographics showing appearance of WC-cermets after immersion test at 333K

#### 4. 腐食挙動の考察

腐食挙動を考察するため、溶射条件と原材料の粒子径が腐食に与える影響を比較した。溶射条件の比較については、NiCrMoFeCo 合金を選定し低温条件 (HC-L) と高温条件 (HC-H) で溶射し評価した。溶射条件を Table 2 に示す。原材料の粒子径の影響については、WC-NiCrMoFeCo を選定し、NiCrMoFeCo 合金の一次粒子径が 5  $\mu m$  以下の微粒子 (WC-HC-F) と 20  $\mu m$  以下の粗粒子 (WC-HC-R) を用いて評価した。評価に使用した溶射材料を Table3 に示す。粗粒子はアトマイズ粉を使用し、微粒子は粉砕粉を使用した。WC-NiCrMoFeCo サーマット材料の断面写真を Fig.11 に示す。アトマイズ粉を使用した WC-HC-R 材は、粒子径の大きな NiCrMoFeCo 材が核となり造粒された粉末が多く観察される。一方、粉砕粉を使用した WC-HC-R 材は、スプレードライ法による造粒特有の中空の構造となっており、WC と NiCrMoFeCo 材

が均一に分散している。

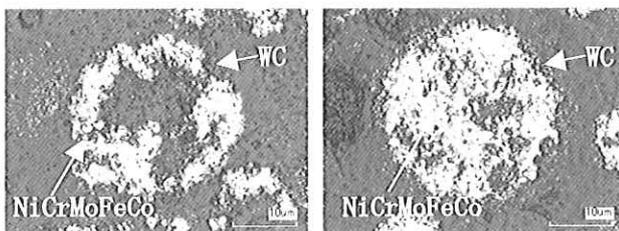
低温溶射の HC-L と高温溶射の HC-H における浸漬試験前の表面写真を Fig.12 に示す。NiCrMoFeCo 材は融点が 1623K 付近にあり、酸素リッチな低温条件では、未熔融粒子が多く観察される。溶射条件を理論燃焼側へ設定することで燃焼温度が上昇し、未熔融粒子を大幅に低減できる。

Table 2 Spraying parameters of NiCrMoFeCo alloy

Mark	Combustion		Spray distance (mm)
	Pressure (MPa)	Ratio	
HC-L	0.68	1.35	380
HC-H	0.61	0.88	380

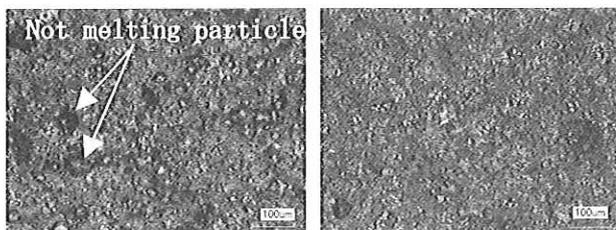
Table 3 Particle parameters of specimens

Mark	Materials		
	Composition (wt.%)	Particle size ( $\mu\text{m}$ )	
		WC	NiCrMoFeCo
WC-HC-F	WC-15NiCrMoFeCo	2-3	2-5
WC-HC-R	WC-15NiCrMoFeCo	2-3	<20



(A) WC-HC-F (B) WC-HC-R

Fig.11 Photographics showing microstructures in cross section at WC-NiCrMoFeCo cermets



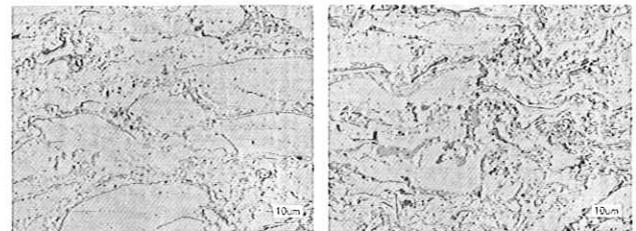
(A) HC-L (B) HC-H

Fig.12 Photographics showing appearance before immersion test

しかし、高温溶射条件の HC-H は粒子の酸化が助長され、HC-L と比較すると、皮膜中の酸化物が多く観察される。HC-L および HC-H の組織写真を Fig.13 に示す。浸漬温度 293 K、333 K での HC-L 材浸漬試験後の表面写真を Fig.14 に示す。浸漬温度が 293 K では浸漬試験前に観察された未熔融粒子が多く確認さ

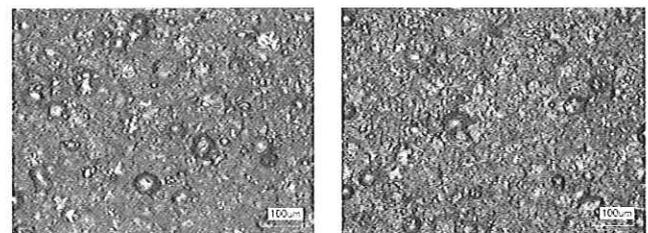
れ、顕著な変化が認められない。浸漬温度が 333 K では、未熔融粒子が大幅に減少していることから、腐食の進行を確認した。

HC 材の溶射条件における 0.05mol/L の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液下でのミクロ的な腐食変化を、3 次元レーザー顕微鏡を用いて観察し、腐食部位の形状測定を行い比較した。観察に供した試料は、溶射表面を研磨し、0.05  $\mu\text{m}$  アルミナでバフ仕上げを行い、組織変化が観察できるように鏡面仕上げとした。



(A) HC-L (B) HC-H

Fig.13 Photographics showing micro-structures in cross section of HC-L, HC-H

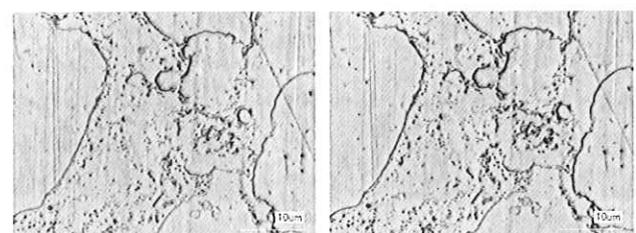


(a)293K (b)333K

Fig.14 Photographics showing appearance of HC-L after immersion test during 604.8ks

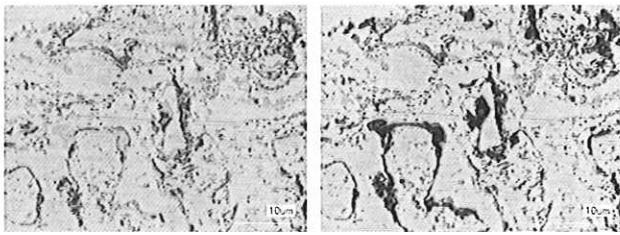
浸漬温度は、腐食度の速い 333 K とし 7.2 ks 間浸漬した。HC-L および HC-H の浸漬試験前後の組織写真を Fig.15 および Fig.16 に示す。

低温溶射条件の HC-L は、浸漬前後と比較して、粒子境界がわずかに明瞭になった程度で、大きな組織変化は認められない。高温溶射条件の HC-R は、粒子境界の選択的な腐食が確認された。また、粒子境界の選択的な腐食は、粒子内に観察されたことから、高温溶射における粒子表面の酸化により、粒子境界近傍の粒子内に組成の不均一さが生じたためと考えられる。



(A) Before (B) After 7.2 ks

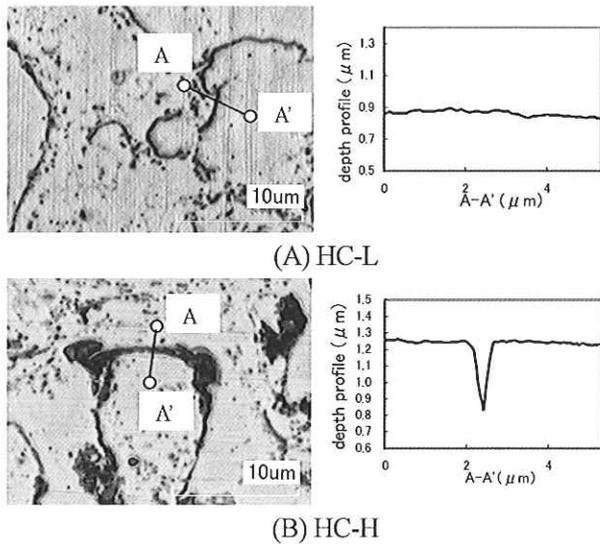
Fig.15 Photographics showing appearance of HC-L after immersion test at 333 K



(A) Before (B) After 7.2 ks

Fig.16 Photographics showing appearance of HC-H after immersion test at 333 K

HC-LおよびHC-Hの粒子境界における形状の測定結果を Fig.17 に示す。HC-Lの粒子境界付近は平滑な面となっており、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の凹凸である。HC-Hの粒子境界付近は、計測した部位で幅  $0.65\ \mu\text{m}$ 、深さ  $0.42\ \mu\text{m}$ の凹部が観察された。



(A) HC-L

(B) HC-H

Fig.17 Micro-structures and depth profiles in surface of NiCrMoFeCo alloys after immersion test during 7.2ks at 333 K

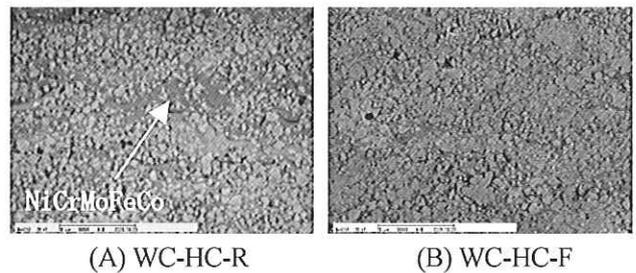
原材料の粒子径の異なる WC·HC·R と WC·HC·F の断面組織写真を Fig.18 に示す。バインダー粒子が大きい WC·HC·R は、バインダー粒子の小さい WC·HC·F と比較して、組織中に粒界が大きく偏平したバインダー粒子が観察される。WC·HC·F は、 $2\ \mu\text{m}\sim 3\ \mu\text{m}$ の WC とバインダーが均一に分散した組織となっている。試験後の WC·HC·R の皮膜表面を観察すると、球状の粒子が多く観察される。これは HC·L 材で観察された未溶融の粒子と同様に、バインダーの NiCrMoFeCo 材が溶射により溶融、または偏平しなかった粒子が腐食の進行により出現したと考えられる。浸漬温度が 333 K では、 $\text{WO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  とみられる粒子が多く観察された。

WC·HC·F は、試験前後において凹凸の差異は認められず、均一に腐食している。また、WC·HC·R で観察された  $\text{WO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と考えられる粒子の生成が大幅

に低減されている。バインダー粒子が WC 粒子と比較して大きくなると、皮膜組織の不均一性が生じ、局部腐食が WC 粒子の腐食を促進したと考えられる。試験後の WC·HC·R の表面写真を Fig.19 に示す。

WC·NiCrMoFeCo 材のバインダー粒子径における  $0.05\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液下でのミクロ的な腐食変化について、HC 材と同様の手法でレーザー顕微鏡を用いて観察した。バインダー粒子径の大きな WC·HC·R は、バインダー材である NiCrMoFeCo 合金の選択的な腐食が観察される。WC·HC·R は、浸漬試験後の形状において、幅  $0.5\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 、深さ  $0.4\sim 0.8\ \mu\text{m}$ の凹部が確認された。バインダー粒子径が小さい WC·HC·F は、腐食による組織的な変化は観察されず、WC·HC·R のようなバインダー材の選択的な腐食による凹部の生成も確認されない。浸漬試験後の表面写真および形状の測定結果を、Fig.20 および Fig.21 に示す。

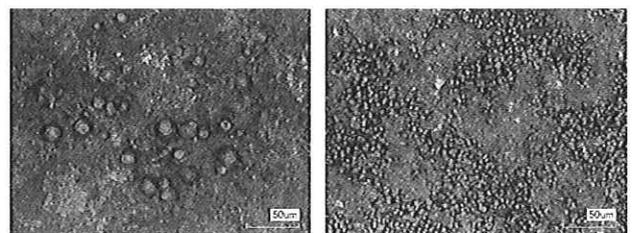
HC·L、HC·H および WC·HC·R、WC·HC·F の重量変化による腐食度の比較を Fig.22 に示す。HC 材はミクロ的な腐食変化で観察されるほど溶射条件による腐食度の差異は認められない。これは腐食度の評価を加工しない溶射のままの状態で行っているため、HC·L では未溶融の粒子が凸部として多く残存しており、この凸部が初期の腐食減量として加算されているためと考えられる。WC·NiCrMoCoFe は、WC 粒子径とバインダー材である NiCrMoCoFe の粒子径の差が小さいほど、腐食度が遅くなる傾向が認められた。WC·HC·F の腐食度は、浸漬温度が 293 K では  $11.9\ \text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、333 K では  $25.3\ \text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  となり、WC·HC·R との比較では、それぞれ 0.72 倍、0.42 倍と遅くなり、特に 333 K での腐食度の低下が顕著であった。



(A) WC-HC-R

(B) WC-HC-F

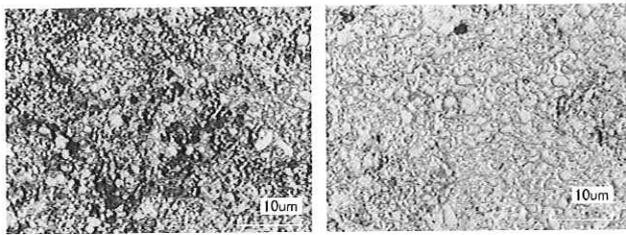
Fig.18 Photographics showing micro-structures in cross section



(a)293K

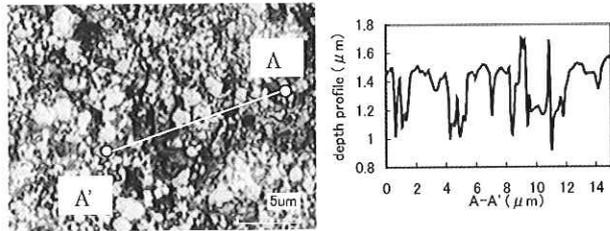
(b)333K

Fig.19 Photographics showing appearance of WC-HC-R after immersion test during 604.8ks

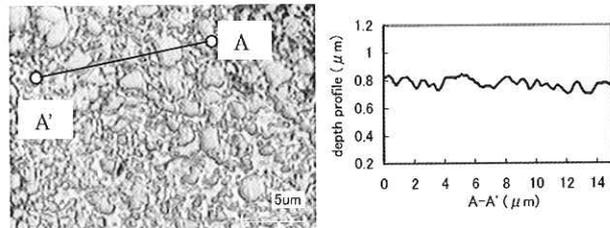


(a)WC-HC-R (b)WC-HC-F

Fig.20 Photographics showing micro-structures in surface of WC-NiCrMoFeCo cermets after immersion test during 7.2ks at 333K



(A) WC-HC-R



(B) WC-HC-F

Fig.21 Micro-structures and depth profiles in surface of WC-NiCrMoFeCo cermets after immersion test during 7.2ks at 333K

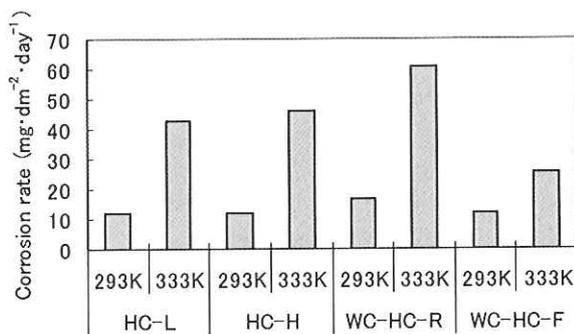


Fig.22 Corrosion rate of thermal sprayed coating after immersion test during 604.8ks

電気化学的な反応を伴う腐食環境下では、耐食性材料は均一に全面腐食することが望まれる。溶射皮膜における腐食の不均一性は、粒子間の境界、溶射粒子表面の酸化による合金成分のバラツキ、または気孔等の

溶射欠陥に起因する場合が多い。サーメット材においては、セラミックスと金属バインダーの異なる材質の複合皮膜であるため、ミクロ的な腐食電池を形成し卑な電位を示す金属バインダーが選択的に溶出しやすい。

高速フレーム溶射においては、溶射材料として粉末形状の材料を使用するため、粒子境界を無くすことはできない。しかし、酸素親和性が高い高合金の耐食性材料を溶射する場合、溶射材料の酸化を抑制することにより、耐食性の改善が期待できる。

サーメット材においては、バインダー金属の選択的な溶出を抑制することが重要である。これはセラミックスとバインダー金属の組合せによる場合が多いが、セラミックスとバインダー金属との粒子径を均一化することで、バインダー金属の溶出速度を低減できる。更に、原材料の粒子径を微細化することで、皮膜を構成する粒子の分布が一樣となり、組織の不均一さに伴う腐食の改善に繋がると考えられる。

### 5. 結言

高速フレーム溶射による WC 系サーメット皮膜と NiCrMoFeCo 皮膜の硫酸水溶液中での腐食挙動について解析した結果、次の知見が得られた。

- 1) 硫酸水溶液中では、WC 系サーメット材はバインダー材の溶出が顕著で、耐食性に乏しい。
- 2) HVOF で溶射した NiCrMoFeCo 合金の皮膜は、腐食度が遅い常温付近では、耐食性が期待できるが、腐食度が速い 333 K の温度域では、酸化物を巻き込んだ活性な粒界が存在するため、耐食性は期待できない。
- 3) 高い耐食性を求められる溶射皮膜は、組織を均一にすることが重要である。
- 4) 組織を均一化する手法として、NiCrMoFeCo 合金で粒子間の酸化を制御することが、WC 系サーメット材は原材料の粒子を微細化する方法が有効である。
- 5) 異なる溶射皮膜の耐食性を評価する場合、溶出イオン濃度により、腐食度を算出する手法が有効である。

### 参考文献

- 1) 高谷泰之、富田友樹、谷和美、稲葉光晴、原田良夫：表面技術、396
- 2) 高谷泰之、富田友樹、谷和美、原田良夫：材料, Vol.48, No.11 (1999) 1249

## FDプロセスによるTiC成膜技術の開発 Development of TiC Coating Technology by FUJICO Diffusion Coating Process



技術開発センター主任  
花田 喜嗣  
Yoshitsugu Hanada

技術開発センター長付  
吉永 宏  
Hiroshi Yoshinaga

技術開発センター顧問  
博士(工学) 岸武 勝彦  
Katsuhiko Kishitake

### 要 旨

TiC コーティングは耐摩耗性や耐焼付き性を付加する表面硬化処理の一つとして、金型部品や切削工具等に広く適用されている。本研究では蒸着を用いた既存法とは異なった手法として、純Ti溶射および拡散熱処理によって境界部にTiCを成膜させるFDプロセスを開発した。FDプロセスによるTiC成膜は真空炉等の反応器を用いずに全工程を大気中での処理が可能、大形基材への適応、部分成膜が可能などの多くの利点が見られる。

本稿ではFDプロセスによるTiCの成膜法の特徴およびその皮膜の性能評価の結果を報告する。FDプロセスは既存法よりも厚いTiCを成膜できるうえ、形成されるTiCの皮膜は高硬度かつ優れた密着性を示した。

### Synopsis:

Titanium carbide and titanium nitride coatings are often used to improve wear resistance and seize resistance for machine components and cutting tools. FUJICO has developed recently a new TiC coating process which is quite different from conventional technologies. The new coating process is performed by two stages i.e., thermal spraying of titanium onto steel or cast iron substrates containing carbon and thermal diffusion treatment to form TiC layer at the interface. The process is termed as FD process abbreviating FUJICO diffusion coating process.

As thermal spraying of titanium and the thermal diffusion treatment to form TiC layer are carried out under atmosphere without reaction vessels, the process is applicable to very large size components. The TiC coating made by the process has not only high hardness but also very high adhesion strength, so that very thick TiC of the thickness of 50 $\mu$ m or more can be formed compared to the coating of around 5 $\mu$ m by CVD or PVD processes.

### 1. 緒言

近年、材料の高機能化、高寿命化、高負荷化への要求が高まるにつれて、機械部品や工具等の既存材料に対する高品質化、高性能化、低コスト化といった表面処理技術の重要性が増加してきた。そのため、従来から各種めっき、溶射、浸炭、窒化等の表面硬化技術が広く適用されてきた。一方、エレクトロニクス分野においては物理蒸着(PVD)や化学蒸着(CVD)による処理法<sup>1),2)</sup>が材料の表面改質技術として確立しており、

将来性が特に期待され、年々市場は増加傾向にある。

PVDやCVD処理では被覆材としてTiN, TiC, TiCN, CrN, TiAlN, DLC等が主流であり、これらは非常に高い硬度および低い摩擦係数を有することが特徴である。そのため、特に耐摩耗性や耐焼付き性を要する製品に適用されている<sup>3)</sup>。

PVDやCVD処理でも被覆材や皮膜特性に応じた多くの方法が存在する。これらの処理はいずれも一般的に真空炉内にて、基材表面に被覆材を蒸着および積

層させることが基本原理である。成膜法や被覆材によって差異はあるが、硬度 2000HV 以上、膜厚 10 $\mu$ m 以下の皮膜が形成される。処理後の研磨はほとんど必要はなく、異種材による多層構造も可能となっている。しかしながら、処理対象は炉内サイズに制限され、また大規模な設備も数少ないため、機械部品や工具といった比較的小形基材が主流である。

当社では、PVD や CVD などの既存法とは大きく異なる手法の FD (Fujico Diffusion coating) プロセス TiC 成膜技術を開発した。FD プロセスは純金属溶射と拡散熱処理で構成され、全工程を大気中で施工可能であることが大きな特徴である。そのため大気炉の利用により大形基材への処理対象の拡大、溶射による部分成膜が容易にできるので、これまでの既存法では困難であった製品に対しても TiC 成膜が可能になった。

本稿では、FD プロセスの技術内容の紹介および本処理によって形成した TiC 皮膜の性能評価の結果について報告する。

## 2. FD プロセス概要

FD プロセスの基本工程は溶射および拡散熱処理である。プロセスの概要を Fig.1 に示す。純金属を溶射によって基材へ密着させ、基材の組成成分を熱処理によって金属溶射膜へ拡散移動させることで、基材と接する溶射金属側から複合生成物として硬化層を形成させる。本研究では Fig.1 に示すように、溶射金属として Ti と基材成分として C との結合によって TiC 硬化層の形成に取り組んでいる。本稿で紹介する TiC に限らず、FD プロセスを用いれば、溶射金属と基材成分元素の組み合わせで幅広く応用することができる。

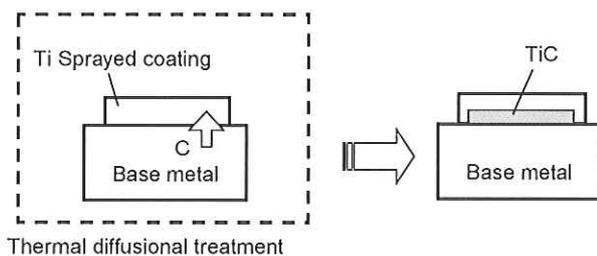


Fig. 1 Schematic diagram of TiC layer formation by FD process.

FD プロセスでは溶射および拡散熱処理ともに大気中での施工が可能であることも特徴の一つである。これは酸化を最小限に抑える技術があるゆえに、このプロセスが成り立っている。そのため、対象基材のサイズ制限は大幅に緩和され、基本的には拡散熱処理に用いる大気炉サイズが上限になる。これは真空炉や塩浴を用いる硬化層の成膜法よりも遥かに大形な基材にたいして処理が可能であること、また大気炉による処

理のためコスト的にも有利になると考えられる。

大気処理で重要なのは溶射金属および基材の酸化抑制である。溶射の場合、フレームに乗って金属粉末が移動し、金属粉末は高温に晒されるため非常に酸化され易い。特に Ti は酸化し易く、一度酸化すると容易に還元されない。本プロセスの Ti 溶射には当社の特許技術である酸素・空気ミキシング装置<sup>5)</sup>を利用することで、大気雰囲気でも酸化を最小限に抑えた溶射膜を形成することが可能となっている。Fig.2 に Ti 溶射膜の XRD 分析結果を示す。Ti 以外のピークは認められず、無酸化状態で成膜されていることを確認している。拡散熱処理中も酸化抑制処置により、溶射膜および基材の酸化を防いでいる。

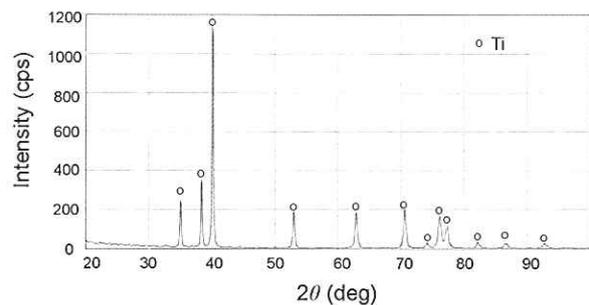


Fig. 2 XRD diagram of Ti sprayed coatings.

TiC の形成原理は非常に単純であり、基材から拡散してきた C と溶射金属である Ti との結合である。Ti-C 系の状態図から TiC における C の固溶幅は比較的大きいことを確認できる<sup>6)</sup>。そのため、TiC が形成しつつも、その TiC 内を C が十分に拡散できるため、さらに先へと TiC が成長することが可能である。C が Ti 側へ供給される限り TiC は成長することができる。

TiC 膜成長の制御には基本的に基材から Ti 側への C 濃度フラックスおよび拡散時間の操作がある。これらの操作因子から硬化層の膜厚を制御することが可能になり、ニーズに合わせて必要な膜厚を提供できる。

## 3. TiC 皮膜の特徴

### 3.1 皮膜構造

Fig.3 に拡散熱処理前後の基材と溶射皮膜の境界部断面組織を示す。熱処理前には見られなかった新たな層が熱処理後に確認できる。基材の面に沿って皮膜は一定の厚さを保ったまま形成されていることがわかる。層内には黒い斑点が確認できるが、これは 1 $\mu$ m 以下の孔であることが認められる。

Fig.4 に拡散熱処理後の皮膜断面の EPMA による成分の分析結果を示す。この結果により Ti 側の基材近傍には C が存在することを確認した。したがって、境界付近では Ti と C が共存しており、TiC が形成されていることがわかる。

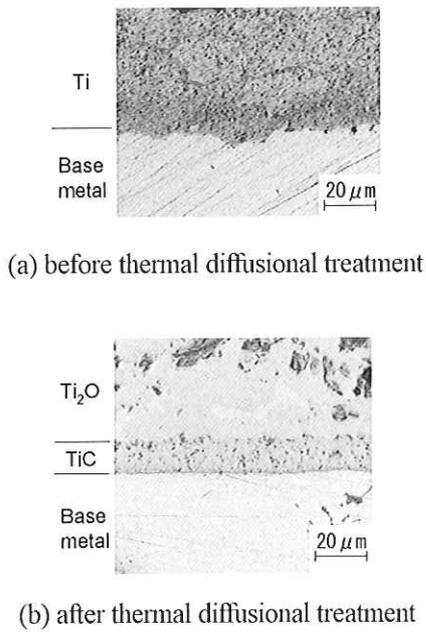


Fig. 3 Micro-structures of specimens before and after thermal diffusional treatment.

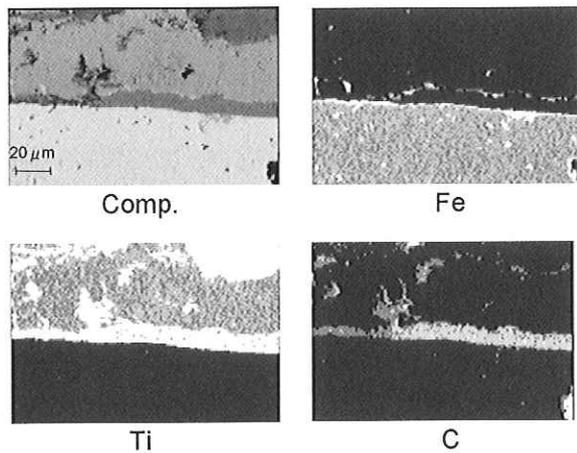


Fig. 4 EPMA analysis of cross section of specimen after thermal diffusional treatment.

また、微量ではあるが Fe も Ti 側へ拡散していることが確認できる。熱処理後の皮膜の各層における XRD 分析結果を Fig.5 に示す。基材と皮膜界面からの距離別に、(a) 皮膜表層、(b) 基材から 40 $\mu$ m 上、(c) 基材から 10 $\mu$ m 上での結果を示してある。Fig.5(a) から表面の Ti は酸化され、ほぼ TiO<sub>2</sub> として存在することがわかる。TiO<sub>2</sub> は非常に脆く密着性も低いため、容易に剥がれ落ちる。そのため、TiO<sub>2</sub> は皮膜組織として考慮しない。次に Fig.5(b) に示す基材から 40 $\mu$ m の深さの結果では主成分として Ti<sub>2</sub>O が確認でき、少量の TiO<sub>2</sub> も混在するが、金属 Ti は存在せず、皮膜は全体的に酸化された状態となっていることがわかった。Fig.5(c) に示す基材境界部では TiC が確認でき、完全な TiC 層ではないが、一部 Ti<sub>2</sub>O と混合された状態で

存在している。これらの結果から本処理では TiC, Ti<sub>2</sub>O の 2 層の構造になっていることが確認できた。

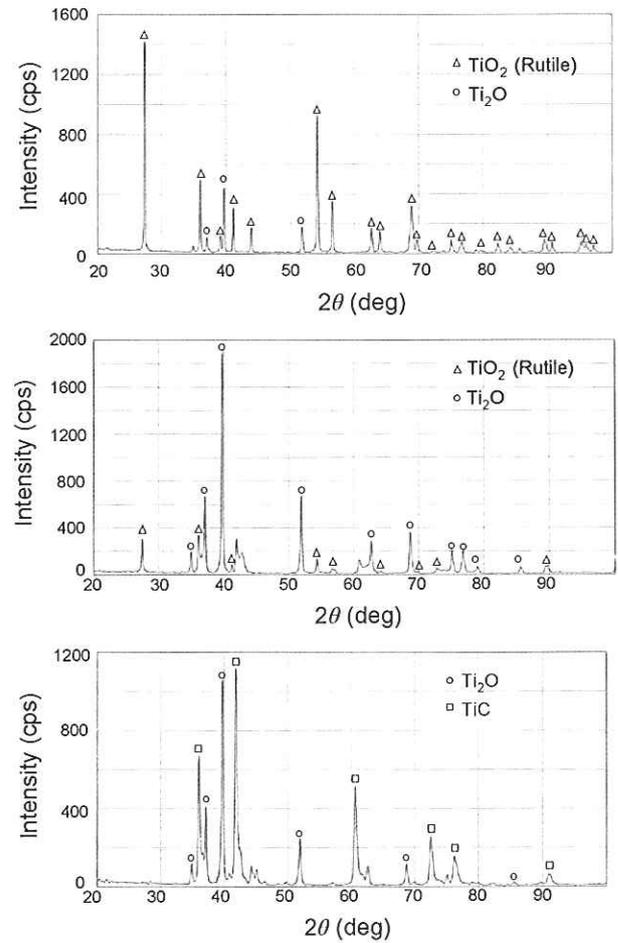


Fig. 5 XRD diagrams of heat-treated specimen at three locations from base metal: (a) surface, (b) 40  $\mu$  m, (c) 10  $\mu$  m.

### 3.2 成膜調査

前述したように TiC 皮膜の成長には大きく 3 つの要素が影響を及ぼすと考えられる。基材の C 含有量、処理温度そして処理時間である。これらの因子が成膜状態へ及ぼす影響を調査した。調査条件を Table 1 に示す。C 含有量の異なる基材として各種鉄鋼材料を用い、0.1~3.8wt.%の範囲とした。拡散熱処理後は皮膜断面の硬度および膜厚を測定した。

Table 1 Conditions of thermal diffusional treatment.

C content of base metal (wt.%)	0.1, 0.55, 1.0, 1.5, 2, 3.8
Treating temperature (°C)	900, 1000
Keep time (hr)	2, 12, 24

Fig.6 に拡散熱処理後の皮膜の硬度を示す。処理前の Ti 溶射膜の硬度は 200HV 程度であるが、TiC の硬度はおよそ 2000HV となり、Ti<sub>2</sub>O ではおよそ 850HV

となる。拡散熱処理を行うことで溶射膜は全体的に大幅に硬度が上昇することが確認できた。しかし既存法による TiC 皮膜の硬度よりもやや低い。本処理による皮膜は Fig.3(b)で示すように微細な気孔を持ち、既存法による皮膜より緻密ではないため、硬度低下が引き起こされたと考えられる。また、TiC 以外の Ti 皮膜は金属 Ti が  $Ti_2O$  へと酸化されるため、硬度が高くなったと考えられる。

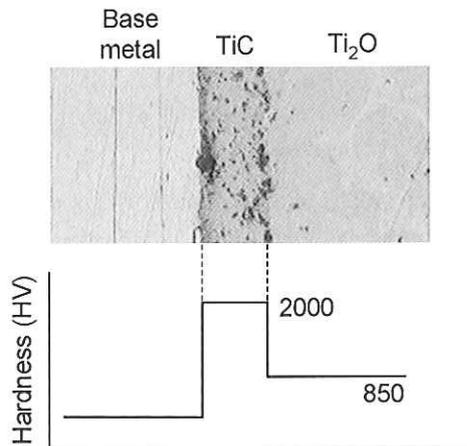


Fig. 6 Hardness of specimen after thermal diffusional treatment.

Fig.7 に基材の C 含有量および拡散熱処理条件が TiC 膜厚へ及ぼす影響を示す。まず、基材の C 含有量の影響をみると、C 含有量が多くなるにつれ TiC の皮膜も厚くなる。保持時間が 2 時間の場合、C 含有量に依存せず膜厚はほぼ一定になる。これは拡散のための時間が短いことから、いずれの基材においても同等量の C が Ti 側へ拡散するためである。

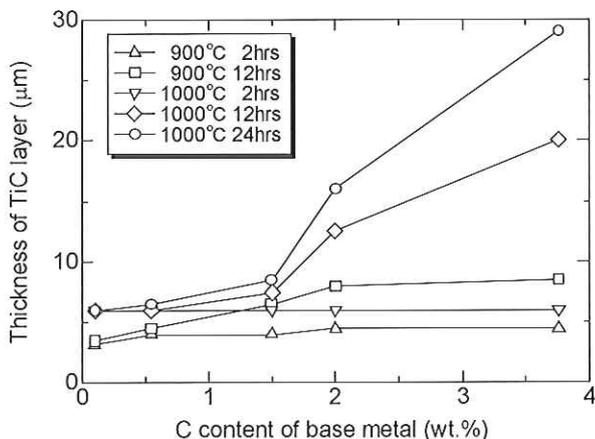


Fig. 7 Effects of C content of base metal and heat treatment conditions on thickness of TiC layer.

保持時間が長いほど皮膜は成長し、C 含有量が多いほど皮膜はより厚くなる。このことは Ti 皮膜へ移動する C 量が基材からの供給により成り立つことから、C を多く含む基材ほど長期的および量的にも十分に C は拡散され、皮膜を成長させることができるためである。

次に処理温度の影響をみると、900°C と 1000°C では膜上りが大きく異なり、1000°C 処理での膜厚は 900°C より約 2 倍大きくなる。また、C 含有量および処理時間に対する影響も 1000°C の方が顕著になる。高温になるほど C の拡散が促進されるが、TiC 形成速度を高くするには 1000°C 以上の温度が必要であることがわかった。

同じ C 含有量の基材でも高温および長時間処理を行えば、より厚い皮膜を形成できると推察される。一般に既存法では 10μm 以下の膜厚であるが、本プロセスではより厚く TiC を成膜することが可能である。

溶射金属の基材への密着性を高めるため、溶射前処理としてブラストにて基材表面を粗面化させることが一般的である。TiC 皮膜は数十 μm の薄膜であり、TiC 膜の形成状態は基材の形状に大きく左右される。そこで、基材の面粗度が及ぼす皮膜の形成状態への影響を調査した。Fig.8 に基材の面粗度が異なる場合での断面組織写真を示す。(a), (b), (c)の順で面粗度を低くしてある。

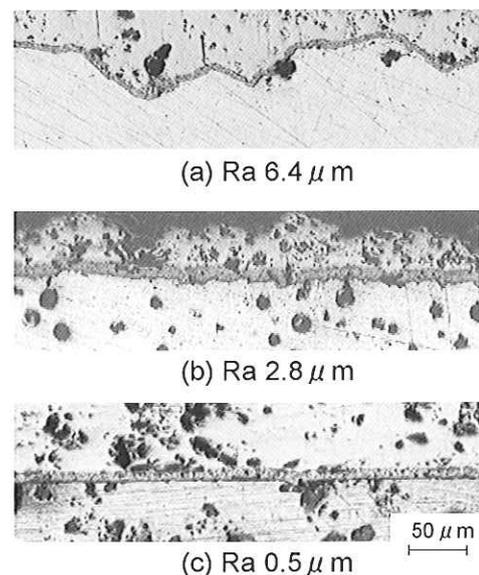


Fig. 8 Micro-structures showing effect of surface roughness of base metal on TiC formation.

最も粗い条件である Fig.8(a)を見ると、TiC 皮膜は基材の凹凸に沿ってほぼ様な幅を保ちつつ成長することがわかる。基材面から法線方向へ成長し、面からの C 拡散量も同じであるため、面に対して同じ幅の膜厚になる。Fig.8(b)および(c)に示すように基材の面

粗度が低くなるにつれて、TiC 皮膜も直線的な膜として形成される。

拡散熱処理時は基材および皮膜が伸縮し、両者の熱膨張係数が大きく異なるため、係数の小さい皮膜が剥離し易くなる<sup>7)</sup>。しかし、粗面化せずとも処理後も皮膜は基材に強固に密着した状態で形成できている。したがって、基材にもよるが、溶射前処理のブラストを必要とせずに TiC 成膜が可能であることが実証できた。

## 4. 皮膜性能の評価

### 4.1 使用試験片

評価試験では TiC 膜厚を 15 $\mu$ m に形成させた試験片を用いて調査を行った。また、Ti<sub>2</sub>O は除去せず 2 層構造のままの試験片を使用した。本処理による TiC 皮膜の耐剥離性、耐熱衝撃性、耐打ち傷性、耐摩耗性、耐腐食性の調査を行った。

### 4.2 耐剥離性

耐剥離性は曲げ試験により、TiC 皮膜のき裂発生や剥離状態を評価した。35 $\times$ 8 $\times$ 3mm の試験片の片側表面に皮膜を付け、裏面の中央に深さ 2mm の V ノッチを入れ、皮膜に引張力が作用するように試験片の両端から曲げ荷重をかける。皮膜に変化が現れたときの角度を計測し、外観および断面の状態を観察した。比較材は高い耐摩耗性を持つ MoB/CoCr の溶射膜を用いた。

まず、比較材である MoB/CoCr の溶射皮膜における曲げ試験結果を Fig.9 に示す。図では曲げ角度 20° の状態を示しているが、14° から皮膜には割れるようになり、20° ではかなり大きなき裂となった。断面観察からは溶射膜は基材から完全に剥離していることが確認できた。次に本処理で成膜した TiC 皮膜における曲げ試験の結果を Fig.10 に示す。曲げ角度 25° で亀甲状の微細なき裂が入り、MoB/CoCr 膜に比べ大きくき裂が入ることはなかった。断面を見ると基材からの剥離はなく、基材に皮膜が密着したままの状態が観察できた。

曲げ試験では基材よりも皮膜の伸びが小さい場合、Fig.9 の結果のように皮膜が伸びきれず、割れあるいは基材からの剥離が生じる。基材との密着性が弱いほど、皮膜が割れるよりも先に基材から剥離する傾向があり、Fig.10 のように皮膜が割れても基材からの剥離を生じないことは、基材と皮膜が非常に高い密着性を持つことを示している。一般に溶射膜の密着性皮膜のはアンカー効果に起因するところが大きく、機械結合のため溶接等の金属結合に比べ剥離が生じやすい。本処理では、拡散熱処理によって皮膜は機械結合だけでなく金属結合も兼ね備えた状態になるため、密着性が

非常に高い皮膜として形成されると考えられる。

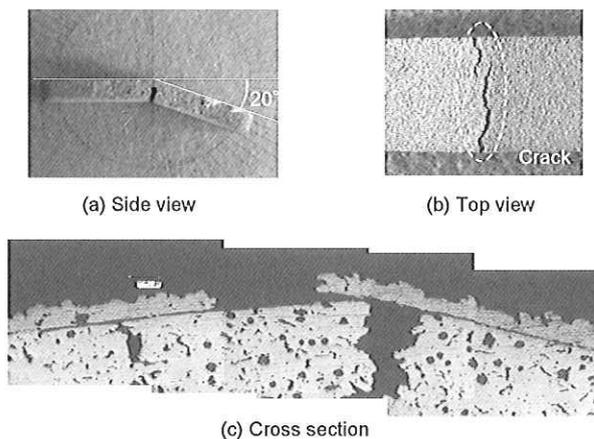


Fig. 9 Photographs showing fracture appearance of specimen with MoB/CoCr coating after bending test: angle of 20 degree.

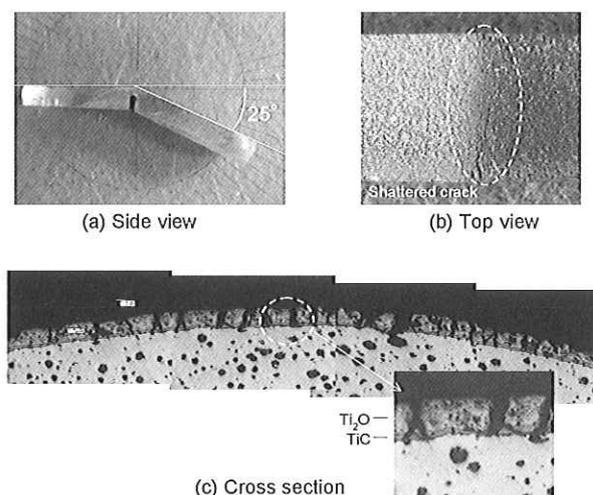


Fig. 10 Photographs showing fracture appearance of specimen with TiC coating after bending test: angle of 25 degree.

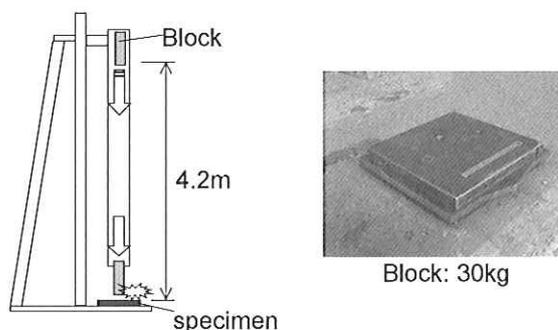
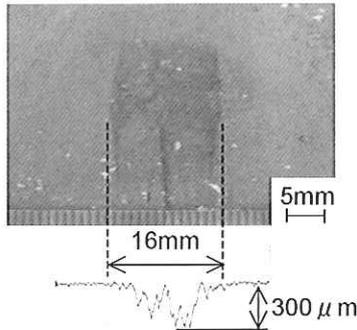


Fig. 11 Schematic diagram of drop weight test.

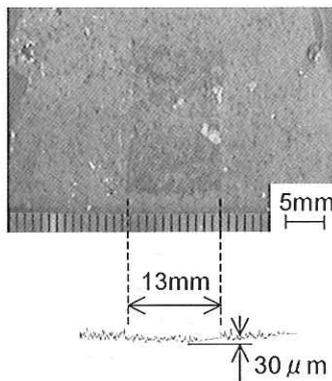
### 4.3 耐打ち傷性

Fig.11 に示す落重評価試験により耐打ち傷性の評

価を行った。この試験条件は高さ 4.2m から重さ 30kg の重錘を試験片へ落下させ、そのときの落下痕の状態を観察し変形量を測定して評価する。重錘には凸部を設け、そこを試験片へ衝突させる。試験では铸铁焼入れ材と同じ基材に TiC 成膜した試験片と比較した。



(a) without TiC coating



(b) with TiC coating

Fig. 12 Surface and scar appearance after drop weight test using two specimens: (a) without TiC coating , (b) with TiC coating.

铸铁焼入れ材における TiC 皮膜の有無が及ぼす落重試験後の表面状態への影響を Fig.12 に示す。焼入れのみの基材はくっきりと落下痕がついており、かなり粗れた表面に変化し、その凹凸の高低差は約 300μm あり、痕全体において深いき裂が多数存在していた。これに対して TiC の皮膜付きの表面には落下痕はあるものの、ほとんど粗れず大きなき裂もなく、痕の深さは 30μm 以下であった。このことから、TiC の皮膜を付加することで耐打ち傷性が向上することを確認した

#### 4.4 耐熱衝撃性

耐熱衝撃性の評価試験では、ガスバーナーで試験片

を 800℃まで加熱した後に素早く水冷させ、皮膜のき裂の有無を調査した。加熱冷却の操作を 5 回繰り返した。その結果を Fig.13 に示す。5 回繰り返し材においてき裂および剥離は確認されず、試験前とほぼ変わらない皮膜を維持できおり、良好な耐熱衝撃性を示した。しかしながら、TiC の酸化温度は 450℃以上とされており、長時間に渡って高温に晒されるような環境であれば、いずれ酸化され皮膜が劣化する恐れがある。今回の試験のような一時的な熱変化であればあまり懸念することはないと思われる。

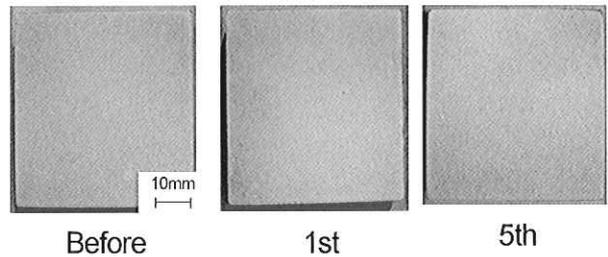


Fig. 13 Surface appearance of specimen after thermal shock test at 800℃.

#### 4.5 耐腐食性

耐腐食性の評価として複合サイクル試験を行った。この試験は塩水噴霧(2 時間)、乾燥(4 時間)そして湿潤(2 時間)を 1 サイクルとして腐食が確認されるまで試験を続ける方法である。

24 時間および 47 時間後の表面状態を Fig.14 に示す。24 時間で既に皮膜の表面にまばらに錆が現れた。47 時間後ではさらに腐食が進行し、ほぼ全面に錆が見られ、耐腐食性については良好な結果は得られなかった。

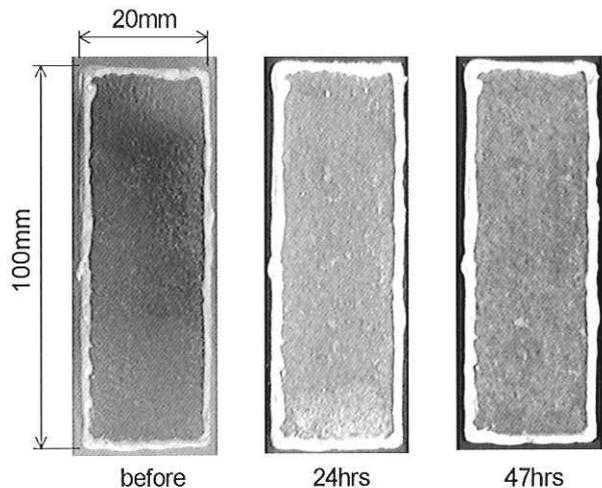


Fig. 14 Appearance of specimens after combined cycle tests for 24hrs and 47hrs.

#### 4.6 耐滑り摩耗性

Fig.15 に示す方法によりアブレシブ摩耗試験を行い、耐滑り摩耗性を評価した。試験条件を Table 2 に示す。

Table 2 Conditions of abrasive wear test.

Load (kgf)	3.1
Speed (m/min)	240
Belt roughness	#40
Test time (hr)	3
Size of test piece (mm)	50×50×10

試験時間は 3 時間で、30 分毎に試験片の重量および厚みを計測し、摩耗量の経時変化を追跡した。

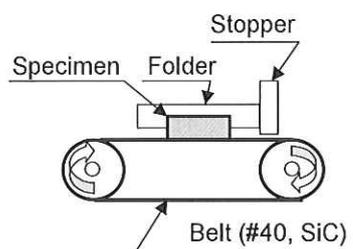


Fig. 15 Schematic diagram of abrasive wear test.

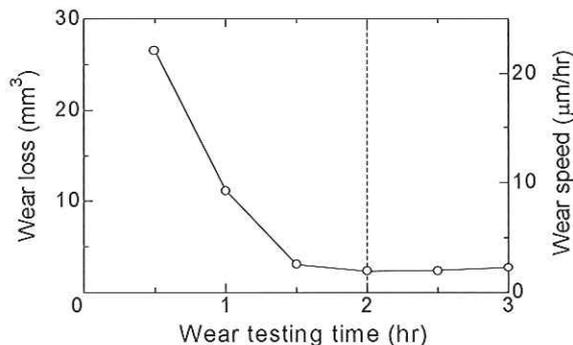


Fig. 16 Change of amount of wear loss during test for 3hrs.

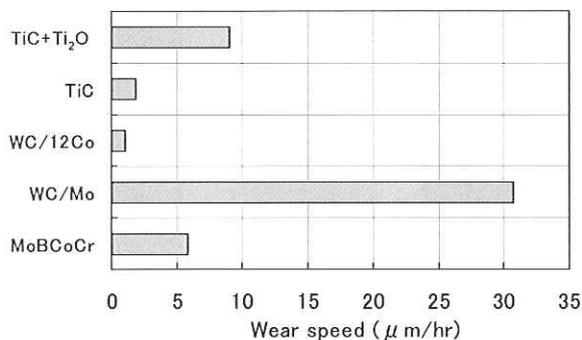


Fig. 17 Comparison of wear-speed of different thermal sprayed.

Fig.16 に摩耗量の経時変化を示す。試験時間に伴い、摩耗量は減少していき、2 時間以降はほぼ一定になった。2 時間までの摩耗量が多い部位は Ti<sub>2</sub>O 層である

が、この層は徐々に削られ TiC 層に接近し、TiC 層に接近するほど摩耗量は少なくなり TiC 層までくるとさらに摩耗は抑えられほぼ一定の摩耗量となる。Fig.5 に示すように上層ほど Ti の酸化は進むため TiO<sub>2</sub> 量が多くなり、また皮膜の状態も緻密ではなくなり空洞が多く認められる。そのため上層ほど皮膜の硬度が低下し、耐摩耗性が劣化していると考えられる。

次に耐摩耗特性を持つ各種溶射皮膜の摩耗試験結果との比較を Fig.17 に示す。グラフにある「TiC+Ti<sub>2</sub>O」は Fig.18 における 3 時間での摩耗速度、「TiC」は 2 時間以降の摩耗速度として算出した値である。Ti<sub>2</sub>O がある場合、比較的耐摩耗性は低い結果となったが TiC のみの方は WC/12Co に近い特性を示し優れた耐摩耗性能であることを確認した。

#### 5. 結言

本稿では当社が開発した FD プロセスによる TiC 成膜技術の紹介および TiC 皮膜の性能評価試験を行った。得られた知見を以下に要約する。

- 1) TiC 膜厚は基材の C 含有量、処理温度および処理時間により制御できることを実証した。
- 2) TiC 皮膜の硬度は 2000HV と従来法の皮膜に比べやや低いものの、基材との密着性は明らかに高い。
- 3) TiC 皮膜があることで肌荒れやき裂の発生が抑制され、耐打ち傷性は飛躍的に向上した。
- 4) 耐熱衝撃性は 800℃ の熱衝撃試験でも割れや剥離もなく良好であった。
- 5) 耐腐食性はあまり高くなく、腐食環境下での使用は検討の必要がある。
- 6) 耐滑り摩耗性においては、Ti<sub>2</sub>O 層がさほど高い性能ではなかったが、TiC 層のみでは優れた性能を持つことがわかった。

上記の結果から、本プロセスは新たな表面硬化処理技術として幅広い展開が期待できる。

#### 参考文献

- 1) 材料技術研究協会編：実用表面改質技術総覧, 1993, 147
- 2) 材料技術研究協会編：実用表面改質技術総覧, 1993, 183
- 3) 材料技術研究協会編：実用表面改質技術総覧, 1993, 162
- 4) 日本金属学会編：金属データブック, 1974, 84
- 5) 野村大志郎, 古田博昭, 樋口友彦, フジコー技報 No.14, 2006, 32-36
- 6) 日本金属学会編：金属データブック, 1974, 424
- 7) 堂山昌男, 矢部正也：金属間化合物データハンドブック, 1989, 12

# 技 術 論 文

## 溶射法による可視光応答型光触媒皮膜の開発 Development of Photocatalyst Coatings Responding to Visible Light by Thermal Spraying Process



技術開発センター主任  
樋口 友彦  
Tomohiko Higuchi

技術開発センター長付  
原賀 久人  
Hisato Haraga

技術開発センター長付  
吉永 宏  
Hiroshi Yoshinaga

技術開発センター主任  
梅田 陽平  
Youhei Umeda

### 要 旨

弊社の固有技術である低温高速フレイム溶射技術に更なる技術改良を加えて、硫黄ドーパド酸化チタンと銅、銀またはニッケル等の抗菌金属を、ハイブリッド化した可視光応答型の光触媒機能を有する複合溶射皮膜の開発に成功した。光触媒・銅複合溶射皮膜は、 $10^6$ の大腸菌や黄色ブドウ球菌を、僅か5~10分間程度の可視光線による照射で、殺菌できるという優れた抗菌活性を示した。この抗菌活性は、塩素の吹込みによる水の殺菌法で、同オーダーまで殺菌するのに30~60分間も要する従来法と比較しても、溶射法による可視光応答型光触媒皮膜の抗菌活性は、画期的であると評価できる。現在、これらの抗菌効果に対する実際のフィールドでの実態調査を推進しており、そこでも開発した低温高速フレイム溶射法による抗菌皮膜の優位性が明らかにされつつある。

### Synopsis:

FUJICO has been successful in development of the photocatalyst coatings which are hybridized  $\text{TiO}_2$  S-doped with Cu, Ag or Ni and have the photocatalyst function responding to visible light by modifying the technology of HVOF thermal spraying process with low temperature, original technology of FUJICO. The thermal sprayed coatings have shown the excellent sterilizing effects which it is able to kill *Escherichia coli* or *Staphylococcus aureus* of  $10^6$  by lighting of visible light during 5~10 minutes. Compared with the conventional method that 30~60 minutes are required to sterilize to the above same level by blowing Cl into water, the sterilizing effects of the developed photocatalyst coatings are excellent. Now, investigation in the actual field on the sterilizing effects is carrying out. From the results of field tests at this point, the superiority of the developed photocatalyst coatings has been confirmed.

### 1. 緒言

弊社では2003年、溶射温度可変型の高速度フレイム溶射装置を開発して以来、酸化チタンによる光触媒皮膜の成膜に適用し、溶射皮膜の光触媒性能について検討してきた。その結果、溶射皮膜の光触媒性能は、市販品と比べて格段に優れており、耐剥離性が極めて大きく、光触媒皮膜の耐久性も非常に良好であることを明らかにした。<sup>1)~3)</sup>

一方、社会情勢の変化により抗菌加工製品の市場は、一段と拡大し、多様化を続けている。このため、国内外の大学、研究機関、あるいは企業等において様々な殺菌技術や抗菌加工製品が開発され、市販されている。

さらに、抗菌加工製品の試験や評価方法に関する規格や基準類が整備され、2007年には国際規格(ISO)が正式に承認されるに至った。

このような社会情勢や市場ニーズを受けて、数年前

から九州工業大学の横野研究室並びに北九州市立大学の森田研究室をはじめ、その他研究機関や、企業等のご指導やご支援を得て、可視光応答型光触媒皮膜の独自の成膜技術やその加工製品について、開発を進めてきた。最近、これらの事業化についての目処が立ったため、今年 8 月 27 日北九州市と若松響灘の工業用地取得の契約書に調印し、光触媒皮膜の溶射製品を主体とする新工場を建設することを発表した。

本報では、弊社で開発された低温溶射法による光触媒皮膜の新技术や新製品に関して、ラボ試験のデータやフィールドでの効果の検証結果について報告する。

## 2. 溶射法による可視光応答型光触媒の特徴

溶射法とは Fig.1 に示すように、金属または非金属粒子を溶融または半溶融状態に加熱し、基材の表面に吹付け皮膜とする表面改質法の一つである。

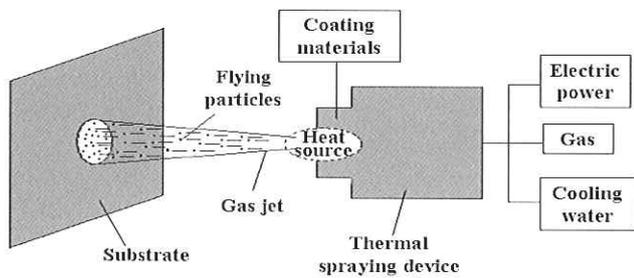


Fig. 1 Schematic diagram showing thermal spraying process

弊社は 10 年前から、溶射法による光触媒の成膜技術の研究開発を行い、2003 年には、「温度可変型の高速度溶射装置」を開発し、特許権を取得した<sup>4)</sup>。2005 年には、「フレーム温度制御可能な超緻密超密着溶射技術の開発」として、経済産業省から、「第 1 回ものづくり日本大賞優秀賞」を受賞した。

溶射法による光触媒の技術開発は、以降も続けられ光触媒機能に関して画期的な性能を有する可視光応答型光触媒機能皮膜の開発に成功した。

開発した低温高速溶射法における概念図を Fig. 2 に

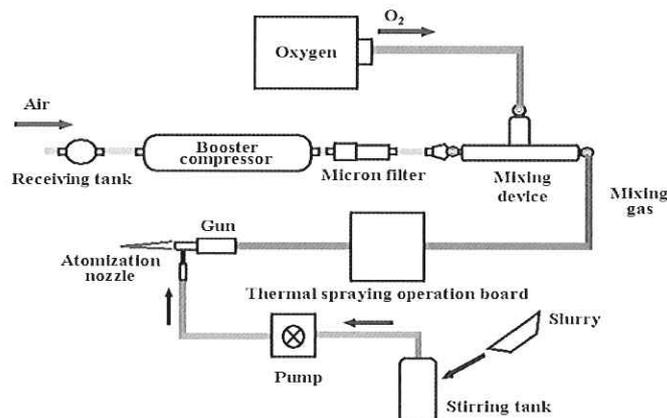


Fig.2 Schematic diagram showing system used for the HVOF with low temperature type

示す。これらの図から、本法では燃焼支援ガスの酸素に圧縮空気を混合して、溶射温度を自在に制御している。

Table 1 は、この実施例の一部を示したものであり、圧縮空気の混合率が 40% までは、皮膜の成膜量が概略一定であるが、50% 以上になると、成膜量は半減し、材料の歩留まりが大幅に低下することを示している。この理由としては、酸化チタン粒子の温度が低下したため、成膜量が減少したものと考えられる。

また、酸化チタンにおけるアナターゼ型結晶は、800°C 以上の高温になると、ルチル型結晶に転移するが、Table 1 では圧縮空気の混合量が増加するほど、アナターゼ型結晶の残存率が上昇している。この理由についても溶射時の酸化チタン粒子の温度低下が挙げられる。

以上の実験から、温度可変型の高速度フレーム溶射装置では、圧縮空気の混合によりフレーム温度の低温化が確実に達成されている。

## 3. 可視光応答型光触媒皮膜の開発

### 3.1 研究開発経緯

可視光応答型光触媒については、従来より九州工業大学の横野研究室において、広範囲な研究開発が行なわれている。横野研究室ではイオウカチオンや炭素カチオンをドーブした酸化チタンの光触媒は、可視光領域の吸収が大きく増大することが見出され、これらのカチオンのドーブにより、酸化チタンの光触媒に高い可視光応答性を発現させることに成功している<sup>5)</sup>。

しかし、酸化チタンに硫黄をドーブした可視光応答型光触媒は、600°C 以上の温度において硫黄が酸化チタンの結晶構造から脱落し、可視光応答性が劣化する。

このため、より低温で溶射する施工技術が要求される。弊社では、これまでの低温高速フレーム溶射法に更なる技術開発を加えて、硫黄ドーブ酸化チタンを用いた高性能の可視光応答型光触媒皮膜を開発した。

Table 1 Results of air mixing tests

Specimen	Conditions for thermal spraying			Characteristics of sprayed coatings			
	Ratio of mixed air (%)	Quantity of fuel (g.p.h.)	Combustion pressure (psi)	Weight (g)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Roughness (Ra)	Content ratio of Anatase (%)
1	0	3.5	93	0.322	40	10.82	82.20
2	20	3.5	94	0.330	40	10.52	84.93
3	30	3.5	93	0.327	40	10.29	85.30
4	40	3.5	93	0.310	40	10.27	88.22
5	50	3.5	92	0.149	20	8.87	—
6	50	3.75	96	0.158	20	9.20	—

g.p.h. : gallons per hour

### 3.2 光触媒皮膜の機能評価試験

溶射法により硫黄ドーブ酸化チタンと硫黄をドーブしていない酸化チタンの皮膜を有する試験片を作製し、これらの皮膜に可視光や紫外光を照射して、有機物の分解機能を評価する試験を行なった。試験片は10mm×50mm×厚み3mmのサイズにして、分解の対象とする物質には2-プロパノール溶液を用いた。この溶液はアセトニトリルを溶媒として、2-プロパノールの濃度を50mmol/Lに調整したものである。

Fig.3に示すように、この2-プロパノール溶液を試験管に5ml入れ、各々の光触媒溶射皮膜を成膜した試験片を浸し、キセノンランプから様々な波長の光を照射して、試験片による2-プロパノール溶液の分解試験を行なった。

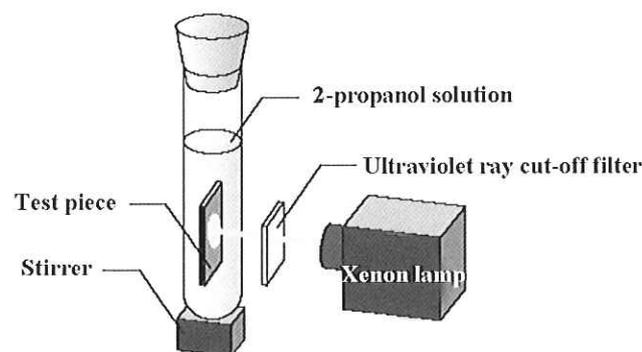


Fig. 3 Schematic diagram showing test procedures for appraisal of decomposition reaction in photocatalyst coatings

次に、この分解反応による中間生成物としてのアセトン生成量を、ガスクロマトグラフで測定した。

この試験結果の一例をTable 2に示す。この表から酸化チタン皮膜は、紫外光の波長では活性を示すが、可視光では活性を示さず、可視光では硫黄ドーブ酸化チタンの活性が顕著であることが分かる。

Table 2の試験結果から、可視光応答型光触媒には

硫黄ドーブ酸化チタンの溶射皮膜が最適と判断されたため、以後の試験にはこの光触媒を用いた。

Table 2 Results of decomposition reaction tests in 2-propanol solution

Thermal sprayed coatings	Irradiating light			Concentration of Acetone (mmol/L)
	Type	Wave length (nm)	Lighting time (hr)	
TiO <sub>2</sub>	Visible	420	1	0
	Ultraviolet	250	1	0.98
S-doped TiO <sub>2</sub>	Visible	390	1	0.13
	Visible	390	2	0.69

前述のとおり硫黄ドーブ酸化チタンは600°C以上の温度においてドーブした硫黄が酸化チタンの結晶構造から脱落することが分かっている。そこで溶射法により成膜した皮膜の硫黄が溶射時の加熱で脱落していないかどうかを確認するため、光電子分光装置(XPS)により皮膜中の硫黄カチオン(S<sup>+</sup>)の量を計測した。

その結果、皮膜中の硫黄カチオンは、硫黄ドーブ酸化チタンの原料粉と、ほぼ同等の値(約0.04atom%)を示したため、溶射によって硫黄カチオンは、ほとんど脱落していないことを、直接的な分析法によっても明らかにした。

同時に、弊社が開発した低温高速フレーム溶射法は、硫黄ドーブ酸化チタンの皮膜における光触媒の機能を、劣化させないことを証明した。

## 4. 可視光応答型光触媒皮膜の抗菌活性評価試験

### 4.1 光触媒機能皮膜の抗菌効果

光触媒機能皮膜の抗菌効果については、既に多くの文献が公表されている<sup>9)</sup>ので、本稿では、これについての詳細な説明を割愛させて頂くが、現在弊社では、

可視光応答型の光触媒皮膜における抗菌効果について下記のように認識している。

1) 抗菌効果のある光触媒皮膜は、殺菌効果が認められている金属イオン(銅、銀、ニッケル等)を硫黄ドープ酸化チタンとハイブリッドすることにより、抗菌効果が強化できると考える。

2) 殺菌メカニズムの推定(Fig.4)

- (1) 可視光で硫黄ドープ酸化チタンが励起され、それによって生じる正孔(h<sup>+</sup>)と電子(e<sup>-</sup>)によって、活性酸素種(O<sub>2</sub><sup>-</sup>・または OH<sup>·</sup>)が発生する。
- (2) 活性酸素種または正孔自身によって、微生物の表面構造の一部が破壊される。
- (3) 金属イオンが破壊された微生物の表面から内部へ侵入し、そのエネルギー代謝過程を崩壊させて、微生物を死に至らしめる。

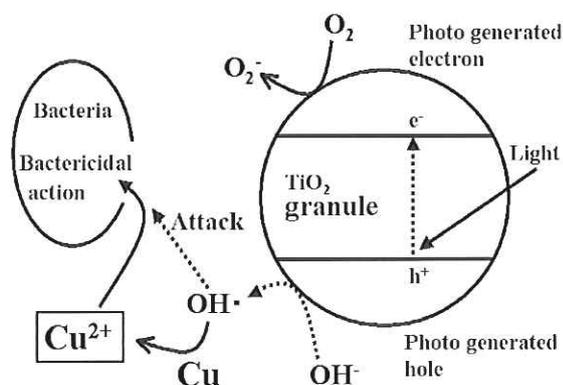


Fig.4 Schematic diagram showing sterilization mechanism by S-doped TiO<sub>2</sub>

#### 4-2. 抗菌活性の評価試験

可視光応答型光触媒機能皮膜における抗菌活性の評価試験は、北九州市立大学の森田研究室によるご指導とご支援を得て行なった。

評価試験方法の概念図を、Fig.5 に示す。この図で評価試験に用いた溶射皮膜の試験片は、約 50mm×約 50mm で、基材にはアルミニウム板を用いた。

試験片は表面を予めアセトンで洗浄し、紫外線(紫外線強度 1mW/cm<sup>2</sup>)を 6 時間照射する前処理を施して、抗菌活性の評価試験に用いた。評価試験方法はシャーレ(直径 90mm)に各々のサンプルを設置し、細菌懸濁液を 30ml 加え、これを蛍光灯による照射条件(照度 1700lux)の下において、30℃で 1 時間放置し、残存する細菌数を経時的に測定した。細菌数の計測にはコロニーカウント法により行った。

溶射皮膜の抗菌活性に対する評価試験の結果を Fig. 6 に示す。この図から、硫黄ドープ酸化チタンと銅をハイブリッド化した溶射皮膜は、可視光を 5 分間照射するだけで、10<sup>6</sup>CFU/ml の大腸菌数をゼロとする非常に高い殺菌力を示すことが分かる。

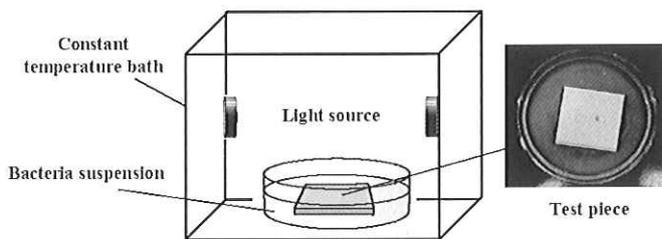


Fig. 5 Schematic diagram showing test procedure for appraisal of sterilization effects by photocatalyst

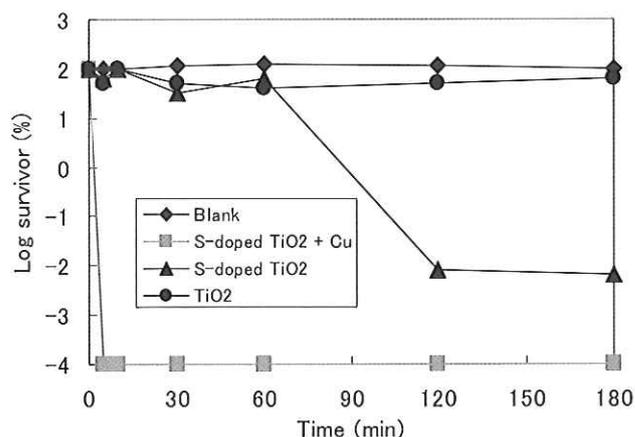


Fig.6 Test results showing sterilization effects of thermal sprayed coatings to *E.coli*

Fig.7 で示すように黄色ブドウ球菌についても大腸菌と同じ傾向を示し、光触媒皮膜と 5 分間の接触で生菌数が 6 オーダ低下し、皮膜の抗菌機能が低下した。

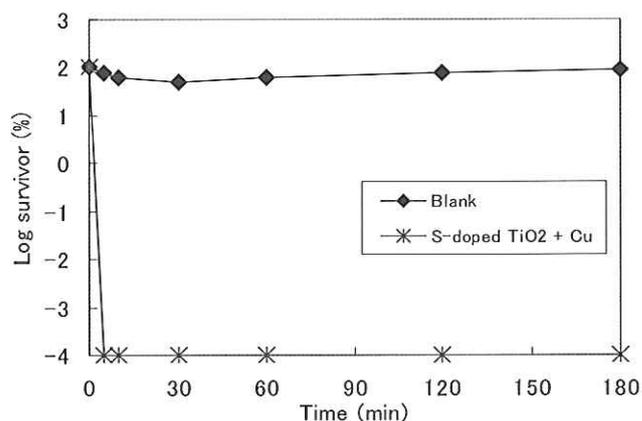


Fig. 7 Test results showing sterilization effects of thermal sprayed coatings with various copper content to *Staphylococcus aureus*

Fig.8 で示すように大腸菌はグラム陰性菌で、細胞壁が 10nm 程度と薄いのが特徴である。これに対し黄色ブドウ球菌はグラム陽性菌で、細胞壁が厚い構造であるため、両者で殺菌過程が異なることが予想された<sup>5)</sup>。しかし今回の試験では、光触媒の抗菌活性に差異は見られなかった。

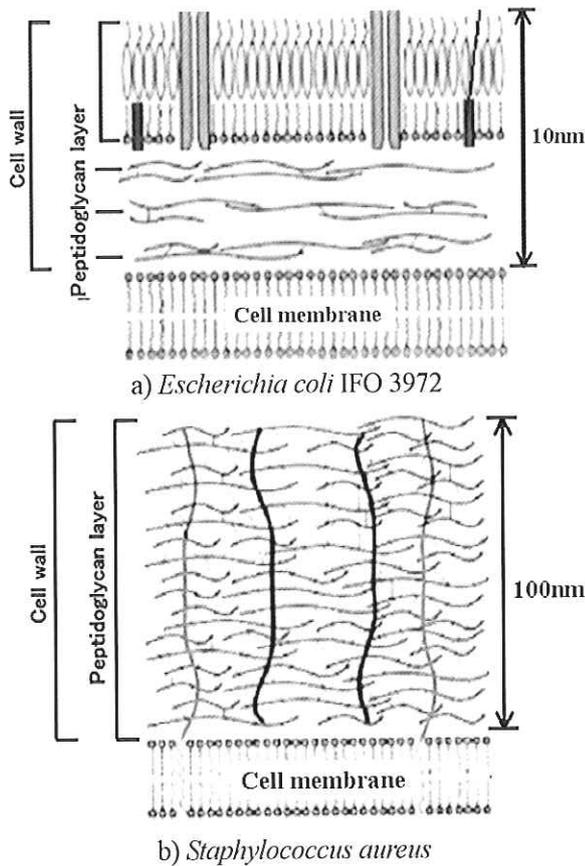


Fig. 8 Structure of cell walls of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*

4-3. 各種金属複合皮膜の抗菌評価試験

添加する金属元素によって、光触媒複合皮膜の抗菌活性に対する効果の差異を確認するため、銅の他に、銀、ニッケル等を用いて、硫黄ドーパ酸化チタンとの複合皮膜における抗菌評価試験を行った。試験片の作製および抗菌評価方法は、前述したそれらと全く同様である。

それらの試験結果を Fig.9(大腸菌)と Fig.10(黄色ブドウ球菌)に示す。抗菌活性の結果は、銅>銀>ニッケルの順で高い値を示した。

また、光を全く照射しない暗条件においては、いずれの皮膜も抗菌活性を全く示さないことから、抗菌金属単体だけでは、殺菌能力がほとんど発揮できないことも判明した。

4-4. 光触媒皮膜と一般の殺菌法との比較

溶射法による光触媒皮膜の殺菌効果と、従来の殺菌法との効果を比較するため、レジオネラ菌を用いて、比較試験を実施した。従来の殺菌法には、一般に微生物の制御で広く用いられる塩素による殺菌効果と比較した。

塩素による殺菌効果の一例を Fig.11 に示す。この結果から、残留塩素濃度が 0.1 ppm と 0.2ppm では、60

分間の塩素吹込みで、レジオネラ菌は約 7 オーダが殺菌でき、残留塩素濃度が 0.4ppm では 30 分間の吹込みを要することが分かる。

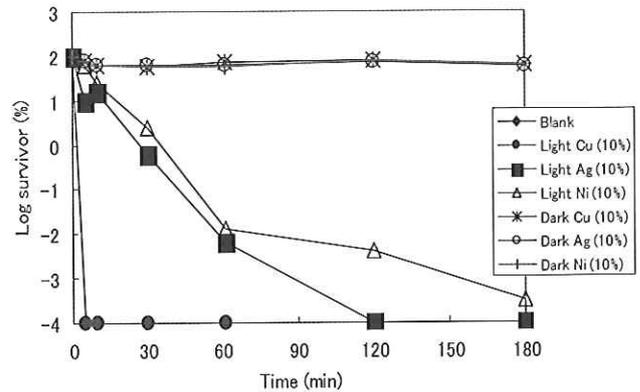


Fig. 9 Test results of photocatalyst coatings with sterilizing metals to *Escherichia coli*

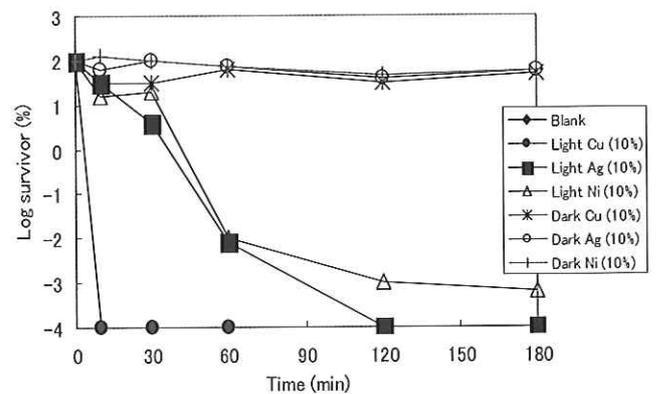


Fig. 10 Test results of photocatalyst coatings with sterilizing metals to *Staphylococcus aureus*

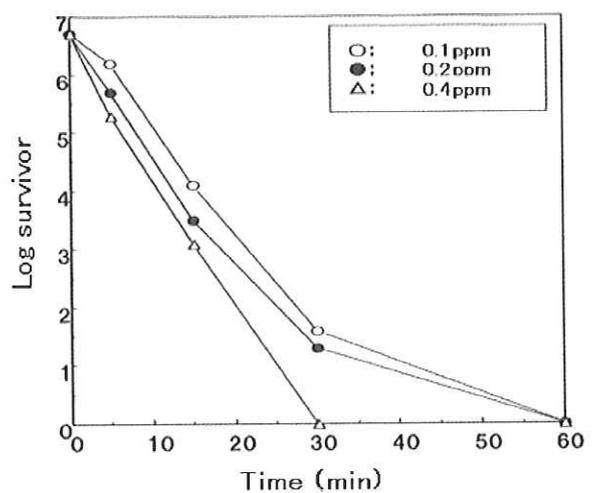


Fig.11 Sterilization effect of chlorine to *Legionella fungus*

従ってこの結果を、前述した溶射法による光触媒機能皮膜による殺菌効果と比較すると、光触媒機能皮膜では、6 オーダの殺菌効果を達成するには、僅か 5~

10 分間程度の接触で可能になるので、光触媒機能皮膜の殺菌効果は、かなり高いといえる。

### 5. 光触媒皮膜のフィールドにおける効果の調査

弊社では、北九州市内の社会福祉施設にご協力をお願いし、トイレの床面等に弊社の光触媒抗菌皮膜を溶射した部材を設置して、フィールドでの実態調査を行った。本稿ではその一例を紹介する。

光触媒皮膜には硫黄ドーブ酸化チタンと銅を高速フレーム溶射法により複合皮膜にしたものを用い、基材には漆喰タイルを使用した。このフィールドにおける漆喰タイルの張付け施工の概要を Fig.12 に示す。

なお、これらのフィールドにおける実態調査は、予めトイレの床面等に高濃度の次亜塩素酸を撒き、生菌数をゼロにリセットしてから調査を行なっている。

2008 年 2 月 25 日～3 月 3 日までの 1 週間、薬剤で洗浄した場合やそのまま掃除をしない場合などの様々な状況で菌の採取を行ない、その生菌数を計測調査した結果を Table 3 に示す。この表の調査結果から、掃除をしない場合、一般のタイルでは、2～3 日間程度で細菌が検出されるが、開発した抗菌タイルでは、今回の試験期間中に細菌は検出されなかった。

以上の調査結果より、開発した抗菌タイルの有効性が実証された。弊社では更なるデータ蓄積のため、今後とも継続してフィールドでの調査を続けていく予定である。

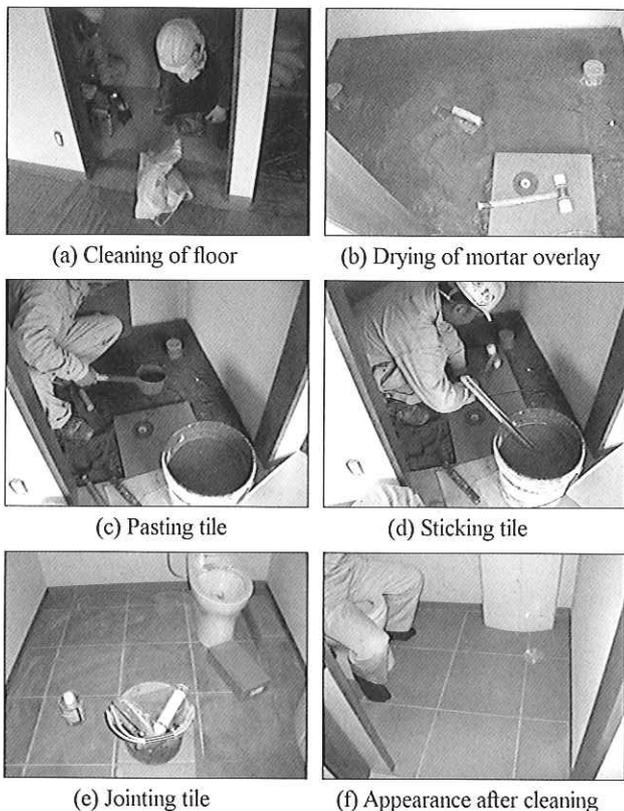


Fig.12 Photos showing operation process of tile

Table 3 Number of general bacteria on a tile in toilet  
(a) Developed tile

Day	Sample	CFU/100cm <sup>2</sup>	Temp.	Humidity
2/25	B1	N.D.	23.2°C	48%
	B2	N.D.		
2/26	B1	N.D.	20.0°C	40%
	B2	N.D.		
2/27	B1	N.D.	21.7°C	33%
	B2	N.D.		
2/29	B1	N.D.	23.0°C	31%
	B2	N.D.		
3/3	B1	N.D.	21.3°C	38%
	B2	N.D.		

(b) Normal tile

Day	Sample	CFU/100cm <sup>2</sup>	Temp.	Humidity
2/25	A1	2.0 × 10 <sup>2</sup>	23.2°C	48%
	A2	N.D.		
2/26	A1	N.D.	20.0°C	40%
	A2	N.D.		
2/27	A1	8.2 × 10 <sup>7</sup>	21.7°C	33%
	A2	7.0 × 10 <sup>2</sup>		
2/29	A1	N.D.	23.0°C	31%
	A2	4.2 × 10 <sup>4</sup>		
3/3	A1	N.D.	21.3°C	38%
	A2	N.D.		

### 6. 結論

弊社の固有技術である低温高速フレーム溶射技術に更なる改良を加えて最近、硫黄ドーブ酸化チタンと銅、銀およびニッケル等の抗菌金属を、ハイブリッド化した可視光応答型の光触媒機能を有する複合皮膜の開発に成功した。

さらに、この複合皮膜における光触媒機能は、下記の性能を有することを明らかにした。

- 1) 硫黄ドーブ酸化チタンに銅、銀およびニッケル等抗菌活性を示す金属を複合化した可視光応答型の光触媒皮膜は、高い抗菌活性を示した。
- 2) 特に硫黄ドーブ酸化チタンに銅を複合化した光触媒皮膜は、大腸菌や黄色ブドウ球菌等の細菌を、5～10 分間の可視光照射で、生菌数を 6 オーダも減少させる高い殺菌活性を示した。
- 3) 抗菌金属としての銅、銀およびニッケル等による抗菌活性の評価試験の結果、銅>銀>ニッケルの順で高い抗菌活性を示した。
- 4) 開発した光触媒皮膜の抗菌活性は、従来同数の生菌数を塩素により殺菌するのに 30～60 分を要していた塩素法に比べても見劣りしない抗菌活性であるといえる。

現在弊社では、この抗菌性の溶射皮膜を用いた製品を試作、試用し、実用化を目指して研究開発中である。

## 7. 謝辞

本稿の研究開発は、九州工業大学の横野研究室、並びに北九州市立大学の森田研究室をはじめとする研究機関等のご指導とご支援によりなされたものです。

ここに、関係各位様へ改めて厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 横野照尚：図解 光触媒のすべて，工業調査会，(2003)，133
- 2) 森田洋等：光触媒の抗菌効果(30Pp-15)，日本防菌防ばい学会 第34回年次大会 要旨集，(2007)，P.33
- 3) 特許広報(B2)，特許第3978512号，特願2003-209398
- 4) 砂田香矢乃：光触媒 基礎・材料開発・応用，(株)エヌ・ティー・エス，(2005)，P780-785
- 5) 尾崎龍宏：フジコー技報 12 (2004) 48
- 6) 樋口友彦，尾崎龍宏：フジコー技報 13 (2005) 43
- 7) 樋口友彦，古田博昭，野村大志郎：フジコー技報 14 (2006) 37
- 8) 樋口友彦，原賀久人：フジコー技報 15 (2007) 68
- 9) 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)
- 10) 佐藤しんり：「図解雑学 光触媒」ナツメ社 (2005)
- 11) 福田翼等：「Bactericidal activity against *Staphylococcus aureus* on sulfur doped TiO<sub>2</sub> plus copper metal thin film under visible-light illumination」環境バイオテクノロジー学会誌(2008)

# 技術論文

## 高温対応型酸化物系熱電変換材料の基本特性

Basic Characteristics on Thermoelectric Materials of Oxide Responding to High Temperature



技術開発センター係長  
野村 大志郎  
Daishiro Nomura

技術開発センター主任  
増住 大地  
Daichi Masuzumi

技術開発センター長  
博士(工学)永吉 英昭  
Hideaki Nagayoshi

### 要旨

廃棄物焼成炉など高温環境下で使用可能な熱電変換材料の開発を目的として、p型-NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、p型-Ca<sub>4</sub>Co<sub>12</sub>O<sub>28</sub>およびn型-Zn<sub>0.98</sub>Al<sub>0.02</sub>Oを合成し、SPS法とCIP法を用いてこれらの熱電素子を試作した。更に素子の結晶構造、相対密度および導電率、ゼーベック係数、パワーファクターの基本的な熱電特性値を測定した。その結果、NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>について、750°Cで焼成したSPS素子は熱電特性値が最も高い値を示したが、30日間大気での放置で表面に透明な析出物が生じた。Ca<sub>4</sub>Co<sub>12</sub>O<sub>28</sub>は、高温域でNaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>よりも電気出力特性が若干劣ったが、大気中で安定で使用限界温度域も200°C程高いため、高温対応型の熱電材料として有望と考えられる。Zn<sub>0.98</sub>Al<sub>0.02</sub>Oでは1000°Cで焼成したSPS素子が900°Cで焼成したものより熱電特性が高い値を示した。

### Synopsis:

To develop the thermoelectric materials that are capable of using under the environment of high temperature such as the waste incinerator, p-NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, p-Ca<sub>4</sub>Co<sub>12</sub>O<sub>28</sub> and n-Zn<sub>0.98</sub>Al<sub>0.02</sub>O were synthesized, and thermoelectric elements were made by the SPS and CIP method for trial purpose. In addition, the basic thermoelectric characteristics such as the crystal structures, relative densities, electric conductivities, Seebeck coefficients, and power factors of the thermoelectric elements were investigated. As a result, the SPS element of NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintered at 750°C was shown the maximum value in the thermoelectric property, but the transparent crystal structure was occurred on the surface after exposing in atmosphere for 30 days. In the case of the high temperature zone, the electric output property of Ca<sub>4</sub>Co<sub>12</sub>O<sub>28</sub> was less than that of NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. However, the Ca<sub>4</sub>Co<sub>12</sub>O<sub>28</sub> material could be expected as the thermoelectric material for high temperature because these using limit temperature was 200°C higher than that of NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and also had the stabilization in atmosphere. The SPS element of Zn<sub>0.98</sub>Al<sub>0.02</sub>O sintered at 1000°C was shown the high thermoelectric property than that sintered at 900°C.

### 1. はじめに

近年、廃棄物発電プラントにおけるごみ焼却からのエネルギー回収が注目されている。例えば、1998年の日本政府が定めたエネルギー導入大綱においても、2010年には廃棄物による発電量を500万kWに増加させる方向が打ち出されている。これらのプラントでは、ごみの焼却熱で発生させた高温の蒸気によりタービンを回転させて発電するが、その発電効率は中大型施設でも20%以下であるため、これら設備の発電効

率を向上させることが大きな課題となっている。

また、現在の廃棄物焼却炉では、ダイオキシン類の発生を防ぐために、冷却水により燃焼ガスを急冷しており、その時大きな温度差が定期的に存在する。

排熱を直接電気に変換可能な熱電変換材料を用いた電力回収は、廃熱利用効率の向上に有望であり、最近、活発に研究されているが、使用される熱電変換材料はビスマステルル(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)等の金属間化合物が主流である。しかし、使用温度は室温から200°C程度の低

温域のため<sup>2)</sup>、運転条件によっては800°Cを超える廃棄物焼却炉には適用出来ないものと見なされている。当社では、上記の課題を満たす材料として、酸化物系材料に着目し、その中でも特に熱電特性の優れたp型 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 、更にn型の $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ を採り上げ、熱電変換素子を試作した。そして、その試作法、基本性能および熱電特性等を検討してきた。

本稿では、これら研究開発の第1段階として、熱電素子の試作法および性能評価試験の内、現在まで明らかになった事項を主体にして、以下に紹介する。

## 2. 一般論、用語および材料の評価試験法

### 2.1 一般論および用語の説明

本論へ入る前に、熱電変換材料、素子および専門用語等について、簡単に説明させて頂くが、これらについて、より詳細な知識や知見が必要とされる場合には、参考文献<sup>3)</sup>あるいは他の専門書を参照して頂きたい。

熱電変換素子とは、熱を電力に変換する素子のことで、熱電素子ともいう。これは2種類の異なる金属または半導体を接合して、両端に温度差を付加することにより、ゼーベック効果(Seebeck effect)と呼ばれる起電力が発生する現象を利用するものである。

熱電素子は、単体では低電圧のため、多数の素子を直列に、板状または円筒状に接合した熱電モジュールとして使用する<sup>4)</sup>。

### 2.2 熱電変換材料

現在、開発されている熱電材料としては、ビスマステルル( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )等の金属間化合物が主流であるが、その使用温度は、室温から200°Cまでといわれている。鉛テルル( $\text{PbTe}$ )系でも300°Cから600°C程度まで<sup>2)</sup>、 $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ で代表されるスキテルダイト系のMX<sub>3</sub>化合物でも、400°Cから600°Cまでが使用限界とされており、800°Cを超える高温まで適用可能で、かつ十分な熱電特性を有する熱電材料は、非常に少ない。

以下、本稿で述べる酸化物系材料について説明する。

$\text{NaCo}_2\text{O}_4$  および  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  は層状酸化コバルト系のp型熱電材料である。層状コバルト酸化物は $\text{CoO}_2$ 伝導層と、その層間にあるブロック層の組み合わせとして表現される。ブロック層は伝導キャリア数の調節および熱伝導率の低減を担っている<sup>5)</sup>。この材料系は低い移動度ながら、それを上回って高いキャリア濃度を持つため高い導電率を有する。更に、高いキャリア濃度にかかわらず、高いゼーベック係数を有する。これは電子間の強い相互作用によって説明されている<sup>6)</sup>。

AlをドーピングしたZnOは、n型半導体として優れた熱電特性を有する。ZnOはAlをドーピングすると、導電率が室温で3~4倍も増大して、金属的挙動を示すようになる。このときのパワーファクターは、他の酸化物系材料では例が無い程の高い値である<sup>6)</sup>。つまり、

AlをドーピングしたZnOは傑出した電気出力を持つ熱電材料である。

### 2.3 熱電材料と焼結体の試作および基本特性の解析

前述した酸化物系の熱電材料を合成し、その結晶構造を、X線回折法(XRD: X-ray diffraction method)を用いて解析した。合成した材料は、放電プラズマ焼結法(SPS: Spark Plasma Sintering)または冷間等方加圧法(CIP: Cold Isostatic Pressing)で焼結した。

試作した焼結体に対する相対密度の測定には、通常、アルキメデス法を用いるが、今回はノギスと重量計により、焼結体の体積と重量を測定して、理論密度から相対密度を算定する簡易方法を用いた。また、必要に応じて走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning electron microscope)により、試作品のマイクロ組織を観察した。

### 2.4 試作した成形体に対する熱電特性の評価試験

試作した焼結体を3×4×20mmに切断加工後、熱電特性の評価試験を行った。この試験には、アルバック理工社製の専用装置(ZEM-1)を用いて、導電率とゼーベック係数を測定し、パワーファクターを算出して、各々の材料についての熱電特性を評価した。

ここでゼーベック係数(S)とは、ゼーベック効果から算出される係数で、2点間の温度差が小さい場合には、熱電素子間の電位差( $\Delta V$ )と、温度勾配( $\Delta T$ )から、 $S = \Delta V / \Delta T$ で表され、ゼーベック係数が大きい程、温度差による起電圧が大きくなる。

パワーファクターは出力因子とも呼ばれ、熱電素子の電気出力を示す値であり、(1)式で求められる。

$$S^2(V/K) \times \sigma(S/m) \quad \dots (1)$$

ここで、Sはゼーベック係数、 $\sigma$ は導電率である。

熱電素子は最終的に、パワーファクターが大きい程、小さな温度差でも大きな電気出力が得られる、すなわち熱電特性が優れていることになる。

## 3. 熱電素子の試作およびその特性評価

### 3.1 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 熱電素子

#### 3.1.1 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ の合成および成形体の試作

$\text{NaCo}_2\text{O}_4$ は $\text{Co}_3\text{O}_4$ と $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を出発原料として、固相反応により合成した。焼成過程でNaが揮散するのを考慮し、粉末の混合時に化学量論比より、10mol%過剰になるようNaを追加した。試作工程は、粉体を混合後、800°Cで12時間焼成し、更に10mol%Naを補填し、粉碎および混合した後、800°Cで12時間焼成して、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ を合成した。

この成形体は、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ の粉体をSPS法で焼結することにより作製した。作製工程は、粉体をグラファイト型枠に充填し、10MPaで加圧した後、真空雰囲気、昇温速度が25°C/分の加熱条件で、650°C、700°C、750°Cに各々5分保持して焼結した。

CIP 成形体は、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  粉体を圧力 100MPa で、保持時間が 5 分、30 分、60 分保持し、次にこれを大気雰囲気下、 $900^\circ\text{C}$  で 12 時間焼成して作製した。

### 3.1.2 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 熱電材料の構造解析

合成した  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  粉体の結晶構造を、XRD により解析した結果を Fig.1 に示した。1 度目の焼成で大部分の  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  が生成されたが、少量の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が残存していたので、更に 12 時間、繰り返し焼成を行った後、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  単相の粉体が合成出来た。

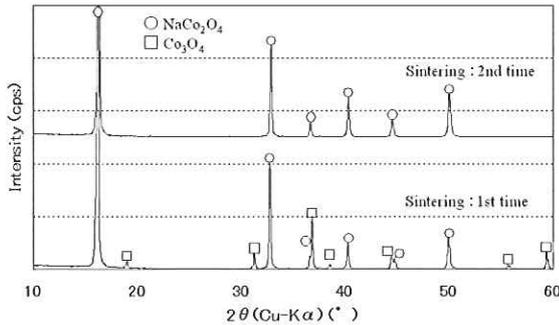
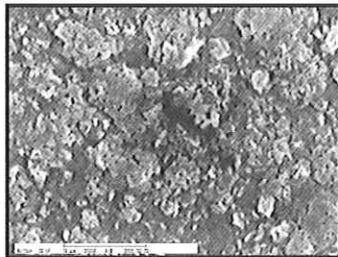


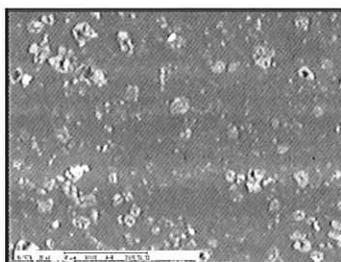
Fig.1 XRD patterns of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  powders at different sintering time

### 3.1.3 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 熱電材料の相対密度と表面観察

次に作製した  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  の SPS 体について、相対密度を算定した。また、SPS 体の表面組織を SEM で観察した写真を Fig.2 に示した。相対密度は理論密度を 100%とした場合、焼成温度が  $650^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$ 、 $750^\circ\text{C}$  で、各々 81%、87%、96%であり、Fig.2 の SEM 観察結果からも明らかのように、 $750^\circ\text{C}$  での焼成により、緻密な焼結体の得られることが分かった。



(a)



(b)

Fig. 2 SEM images of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  samples with different sintering temperatures: (a) $650^\circ\text{C}$ , (b) $750^\circ\text{C}$

作製した CIP 成形体の相対密度は、CIP 成形時の保持時間が 5 分、30 分、60 分のとき、理論密度は各々 88%、83%、89%であり、保持時間と相対密度との間に、特に相関性は見られなかった。

### 3.1.4 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 素子の熱電特性

$\text{NaCo}_2\text{O}_4$  焼結体の熱電特性は、 $650^\circ\text{C}$  と  $750^\circ\text{C}$  で 5 分間焼成した SPS 体について、導電率、ゼーベック係数の測定およびパワーファクターを算出し、この熱電特性を評価した。これらの測定結果を Fig.3 および Fig.4 に示した。

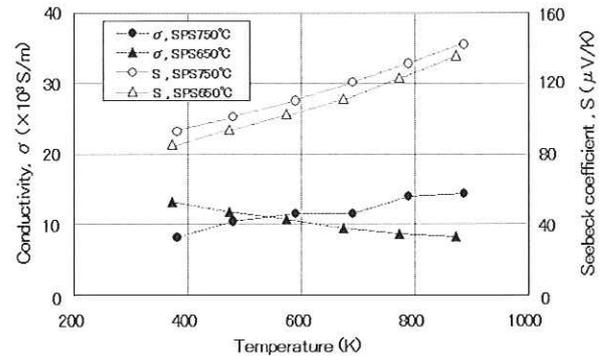


Fig.3 Electric conductivities and Seebeck Coefficients of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  samples with different sintering temperatures

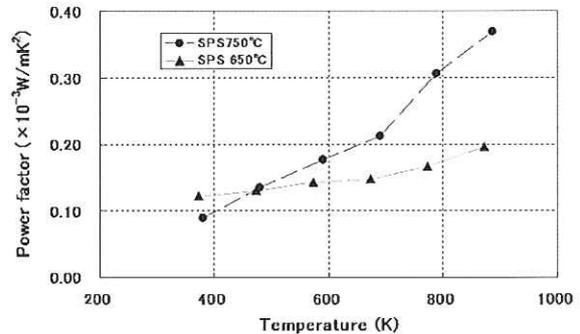


Fig.4 Power factors of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  samples with different sintering temperatures

Fig.3 では、 $650^\circ\text{C}$ 、 $750^\circ\text{C}$  の SPS 体について導電率が温度依存性の無い金属的挙動を示している。また Fig.3 から、ゼーベック係数については、 $650^\circ\text{C}$  の SPS 焼成に対し、 $750^\circ\text{C}$  の SPS 焼成の方が、各々の測定温度で  $10\sim 20\mu\text{V/K}$  ほど高い値になるのが分かる。

Fig.4 のパワーファクター値は、測定温度が  $873\text{K}$  のとき、 $650^\circ\text{C}$  と  $750^\circ\text{C}$  の焼成で、それぞれ  $2.0\times 10^{-4}$  ( $\text{W/mK}^2$ ) と  $3.7\times 10^{-4}$  ( $\text{W/mK}^2$ ) を示している。

この SPS 体と CIP 体の熱電特性を比較し、Fig.5 および Fig.6 に示した。SPS 体には最高の性能を示した  $750^\circ\text{C}$  での焼成体を、CIP 体には加圧保持時間が 60 分後、 $900^\circ\text{C}$  で 12 時間、大気焼成した試料を用いた。

その結果、CIP 体は SPS 体に比べて、1/3 以下の低

い導電率と、低いパワーファクター値を示した。この理由は  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  の場合、焼成時間の延長により、 $\text{Na}$  の揮発が起り、相対密度が低下したためと考えられる。実際に CIP 体では、 $900^\circ\text{C}$  での繰返し焼成により、相対密度が低下したのを確認した。

この結果、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  について、短時間で焼結体が製作できる SPS 法は、有効であることが判明した。

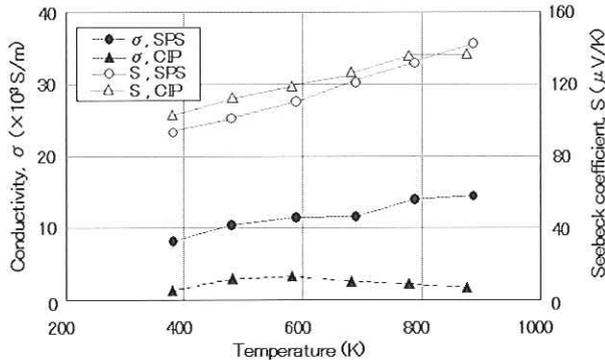


Fig.5 Electric conductivities and Seebeck coefficients of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  samples with different sintering methods

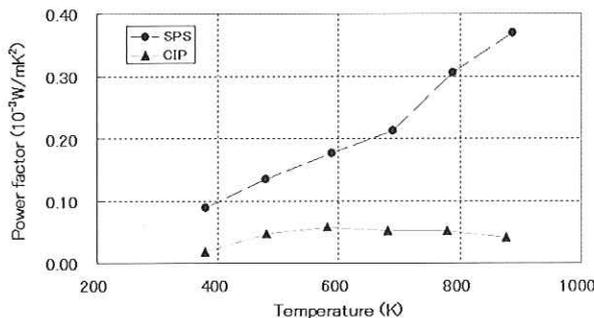


Fig.6 Power factors of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  samples with different sintering methods

### 3.1.5 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 焼結体の経時変化

$750^\circ\text{C}$  で焼成した  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  の SPS 体を 30 日間、大気中に放置したところ、表面に透明な析出物が生じた。そこで、焼結体を切断し、切断面を観察した結果、Fig.7 の SEM による写真で示すように、焼結体の内部には、多種構造を有する結晶体が認められた。この結晶体は  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  が大気中の水分と反応し、徐々に分解した結果、生成したものと推察されるが、まだ十分検証していないので、その詳細および熱電素子としての適否等については不明である。

## 3.2 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ 熱電素子

### 3.2.1 コバルト酸カルシウムの合成と成形体の試作

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  は  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $\text{CaCO}_3$  を出発原料として、固相反応により合成を試みた。試作工程は、出発原料を化学量論比で混合し、 $900^\circ\text{C}$  で 24 時間焼成し、焼成した粉体を粉砕と混合後、 $930^\circ\text{C}$  で 40 時間焼成し、更に粉砕・混合した後、 $930^\circ\text{C}$  で 20 時間焼成して、

コバルト酸カルシウムを合成した。

この焼結体は、SPS 機を用いて、合成した  $\text{CaCoO}$  の粉体を、焼成温度が  $850^\circ\text{C}$  で、保持時間が 5 分間の短時間焼結により、SPS 体を作製した。その他の条件は、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  と同様である。

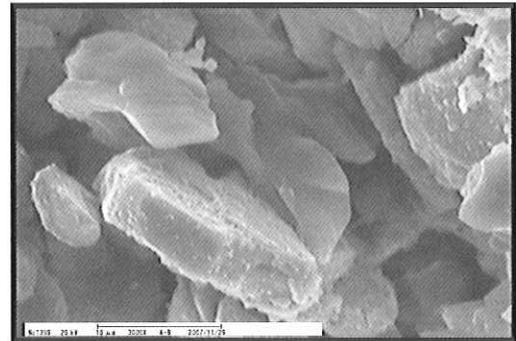


Fig.7 SEM image of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  sample after leaving for 30 days

### 3.2.2 コバルト酸カルシウム熱電材料の構造解析

前述の  $930^\circ\text{C}$  で 40 時間焼成した粉体と、更に 20 時間焼成したものについて、XRD で定性分析した結果を Fig.8 に示した。

40 時間焼成した粉体における結晶組成のメインピークは  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  で、少量の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  が存在した。更に 20 時間焼成して、僅かな  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が残存する  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  粉体を合成した。この粉体を用いて、熱電変換素子を試作した。

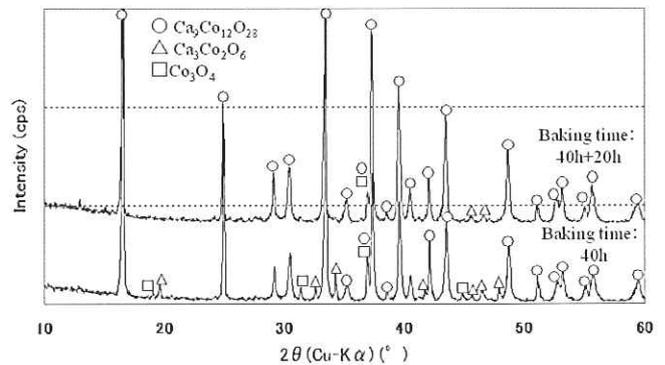


Fig.8 XRD patterns of  $\text{CaCoO}$  powders with different baking time

### 3.2.3 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ SPS 体の試作と熱電特性の比較

合成した  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  の粉体を用いて、SPS により  $850^\circ\text{C}$  で、5 分焼成した焼結体と、前述の  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  による SPS 体との熱電特性を比較した。

Fig.9 および Fig.10 に、その熱電変換特性を示した。Fig.9 から、 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  の熱電材料は、前述の  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  に比べて、導電率は小さい値を示し、ゼーベック係数は大きい値になった。

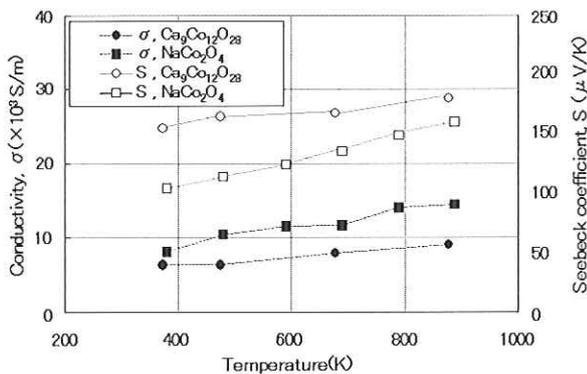


Fig.9 Electric conductivities and Seebeck coefficients of  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  and  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  samples

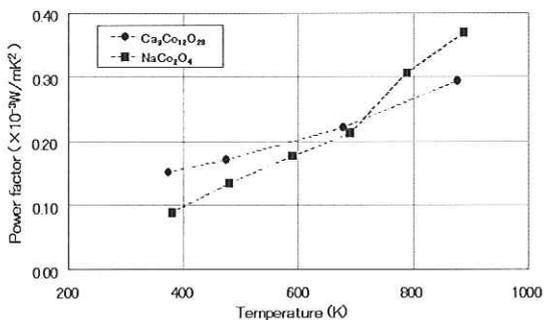


Fig.10 Power factors of  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  and  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  samples

また Fig.10 から、 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  と  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  のパワーファクター値は、約 700K 付近で交差し、低温域では  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  の方が  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  よりも大きい値を示すが、高温域では逆に小さくなる。その結果、最高測定温度 873 K において  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  のパワーファクター値は、 $2.9 \times 10^{-4}$  (W/mK<sup>2</sup>) で、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  のそれは、 $3.7 \times 10^{-4}$  (W/mK<sup>2</sup>) であり、高温域において  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  の電気出力特性は、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  に比べて、若干劣るといえる。

しかし、 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  は  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  に比べて、高温域でより安定であり、200°C ほど高い温度の環境下でも、使用可能であるため、排熱を利用した高温環境下での熱電素子としては、有望であると考えられる。

### 3.3 $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ 熱電素子

#### 3.3.1 $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ 成形体の試作

$\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  の SPS 体は、 $\text{ZnO}$  と  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を出発原料として、反応焼結により作製した。化学量論比で混合した粉体をグラファイト型枠に充填し、真空雰囲気、30MPa の加圧をしたまま、昇温速度が 25°C/分、焼成温度 900°C と 1000°C において、5 分保持する焼結によって、成形体を試作した。

また  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  の CIP 体は、 $\text{ZnO}$  と  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を化学量論比で混合し、100MPa で 5 分の CIP 処理により、成形体を作製した。作製した成形体を、1400°C、で 10 時間焼成することにより、成形体を試作した。

#### 3.3.2 $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ の SPS 体での基本性能

900°C および 1000°C で SPS 焼成した焼結体表面を XRD により結晶構造を解析した。その結果を Fig.11 に示した。

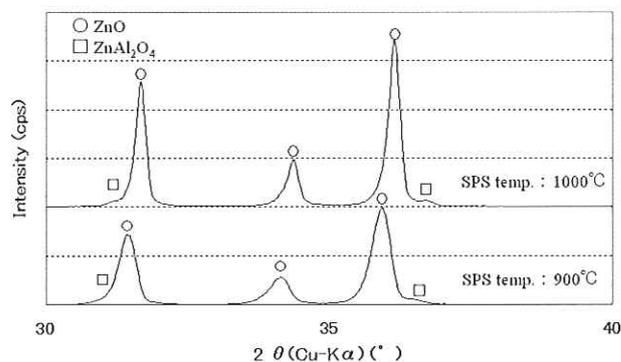


Fig.11 XRD patterns of  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  samples with different sintering temperatures

いずれの温度でも  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  のピークが認められなかったため、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  は、反応焼結により  $\text{ZnO}$  にドーピングされたものと考えられる。また、 $\text{ZnO}$  に対する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の固溶限界は、1% 以下といわれており、ドーピングされなかった  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  として、その微量が混在しているのが認められた。

また、試作した焼成 (SPS) 体の相対密度を測定した結果、900°C では理論密度の 93%、1000°C ではその 99% を示した。

#### 3.3.3 $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ SPS 体の熱電特性

$\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  の SPS 体について、焼成温度の相違による熱電特性を比較した。その結果を Fig.12 と Fig.13 に示した。これらの図から、900°C での焼成体に比べ、1000°C での焼成体は、導電率、ゼーベック係数およびパワーファクターの全てに高い値を示した。

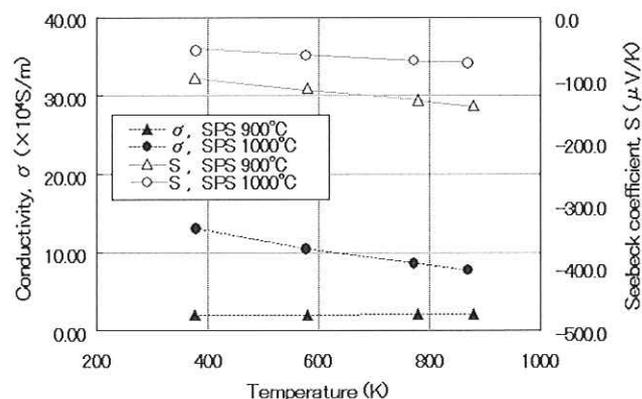


Fig.12 Electric conductivities and Seebeck coefficients of  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  samples with different SPS temperatures

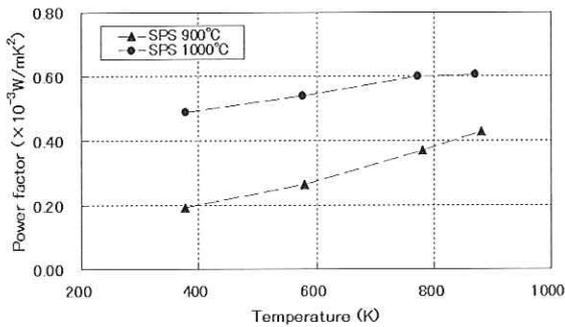


Fig. 13 Power factors of  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  samples with different sintering temperatures

$\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  の SPS 体における 900°C での焼成体と比べ、1000°C での焼成体の方が、導電率、ゼーベック係数およびパワーファクターの全て値において、高い値を示した。これは 900°C での焼成体について、気孔による粒界での抵抗の増加に起因すると考えられる。その結果、パワーファクター値は、873K のとき、900°C での焼成体では  $4.28 \times 10^{-4} (\text{W/mK}^2)$  となり、1000°C での焼成体では  $6.07 \times 10^{-4} (\text{W/mK}^2)$  で、1000°C での焼成体について最大値を示した。

### 3.3.4 $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ CIP 体の相対密度と熱電特性

前述の試験条件で作製した CIP 焼成体の相対密度は、理論密度の 97% になった。更に、CIP 焼成体の熱電特性について、SPS の 1000°C での焼成体と比較した。それらの結果を Fig. 14 と Fig. 15 に示した。

CIP 体は 1000°C で焼成した SPS 体に比べて、8 割程度の低い導電率を示し、パワーファクター値は 2/3 程度であった。この熱電特性の相違は、相対密度の差異に起因するものと考えられる。

従って、CIP 体について、SPS 体と同等の高い相対密度を得ることが出来れば、パワーファクターも高い値が得られるものと考えられる。しかし、ZnO は大気圧下の高温焼成により、徐々に昇華するため、長時間の高温焼成により、緻密な成形体を作製することが困難である。その結果、短時間で緻密な焼結体を、容易に作製出来る SPS の方が有効であると考えられる。

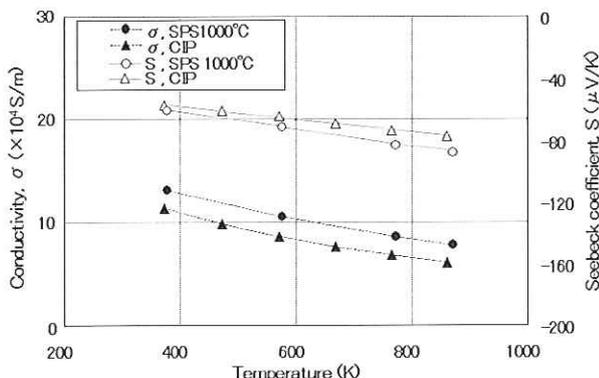


Fig. 14 Electric conductivities and Seebeck coefficients of  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  samples with different sintering methods

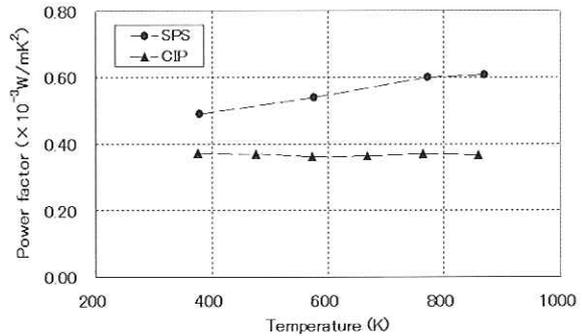


Fig. 15 Power factors of  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  samples with different sintering methods

## 4. まとめ

廃棄物の焼却炉用など 600~1000°C の高温でも、優れた熱電変換特性を持つ熱電素子を開発するため、① p 型  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 、② p 型  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ 、③ n 型  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  の熱電材料を用いて、熱電素子を試作し、結晶構造の解析や相対密度の算定などの基本性能を明らかにし、更に導電率、ゼーベック係数およびパワーファクター値の測定を行い、熱電変換特性を評価した。

その結果、下記の知見が明らかになった。

- 1)  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  を 750°C で焼成した SPS 体は、導電率、ゼーベック係数およびパワーファクターの熱電特性値が最も高い値を示したが、30 日間の大気中での放置で、表面に透明な結晶体が析出した。
- 2)  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  では、高温域では  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  よりも、電気出力特性は若干劣ったが、 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  は  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  に比べて大気中で安定であり、使用限界温度域も 200°C 程高いことから、高温型の熱電材料としては、有望と考えられる。
- 3)  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  では、1000°C で焼成した SPS 体が 900°C で焼成した SPS 体および CIP 処理をしたものよりも、高い熱電特性を示した。

## 5. 終わりに

本試験において、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  のように焼成時に Na が揮発する材料や ZnO のように、高温での焼成により徐々に昇華する材料について、高い相対密度を得る方法として、SPS 法は有効であった。また、SPS は低温、短時間焼成のため、焼結中の粒成長を抑え、熱電素子の特性を向上させることが可能と考えられる。

しかし、SPS 法は CIP 法に比べ、著しく生産性が劣る。また、本試験において ZnO のように高温焼成が必要な材料では、焼結むらの発生する場合があった。従って使用時に熱電素子としての機能に支障をきたす可能性があるものと考えられる。熱電材料には、低電圧で、高電流型という特長を持つため、実用化には、熱電素子を直列で電気接合する必要があり、欠陥がある熱電素子の接合は、モジュール全体の著しい性能低

下と故障につながりかねない。

一方、CIP 法は、熱電特性は SPS 法に劣ったが、安定した特性を持つ熱電素子を作製することが可能であり、大気圧での長時間焼成のため、加圧成形時発生する応力も緩和されると考えられる。そのため、CIP 法は SPS 法に比べ、高品質かつ生産性の高い熱電素子が作製出来るといえる。

さらに CIP 法による素子の熱電特性を向上させるためには、より緻密な焼結体の作製が必要である。これには出発材料の粒子径の調整および熱電特性に寄与する焼結助剤の適用が有効であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 折田寛彦、川原雄三、高橋和義、中川祐二：三菱重工技報, 36(1999)114
- 2) 大瀧倫卓：フジコー技報, 11(2003)28
- 3) (社)日本セラミックス協会・日本熱電学会編：熱電変換材料, 日刊工業新聞社, (2005)
- 4) 上村欣一、西田勲夫：熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社, (1988)
- 5) 宮崎譲：熱電変換材料, 日刊工業新聞社, (2005)156
- 6) 大瀧倫卓：熱処理, 41(2001)117-118
- 7) T.Tsubota, M.Ohtaki, K.Eguchi and H. Arai : J. Appl. Phys., 7(1997)85-90

## 新 製 品

## 新 技 術

## 異形棒鋼粗圧延(コンパクトミル)用 CPC 特殊鋼ロール材(FKC-705)

## 1. はじめに

異形棒鋼圧延の製造設備に用いられるコンパクトミル設備においては、多くの場合、ダクタイル・高合金ダクタイル・アダマイト等の耐熱き裂性のある材質が選定されてきました。その反面、耐摩耗性に難点があり、またその性能を補うべく、セミハイス等も用いられてきました。

また近年、燃料原単位の削減を目的に、ビレット抽出温度の低温化等が進められ、更なる耐摩耗性の向上が求められることに加え、圧延反力の増大に伴うロール折損の懸念から、ロール胴部の表面材質における高強度化は勿論のこと、ロール軸部の高強度化のニーズが急速に高まってきています。

弊社では、これらのニーズに応える圧延ロール材として、高強度の SCM 材が軸材として使用可能な CPC プロセスによる新しい粗圧延用特殊鋼ロール材質(FKC-705)を開発致しましたので、以下に紹介します。

## 2. ロールに要求される性能

高温で抽出されたビレットを低速・高圧下条件により圧延するコンパクトミルの設備においては、ロールの材質に以下の特性が要求されます。

- ・耐折損性 …………… ロール胴表面材質の強度・軸材強度を向上
- ・耐熱き裂性 …………… ロール胴表面材質の強度・破壊靱性値を向上
- ・耐摩耗性 …………… 高温硬度低下抑制

## 3. FKC-705 材の材質特性

表1に FKC-705 とダクタイル材の機械的性質を比較したデータを示します。

表1 機械的性質

材質名	FKC-705	ダクタイル・アダマイト
引張強度 (MPa)	910~970	400~700
破壊靱性 (MPa・m <sup>1/2</sup> )	40~41	35~40
常温硬さ (HS)	50~70	40~70
高温(500℃) 硬さ(HS)	38~48	15~20

従来から使用されている材質に比べ、FKC-705 材は同等以上の引張強度と破壊靱性値を有しており、かつ圧延時の高温環境下においても、硬度の低下が少ない材質となっています。

## 4. 実機ミル成績

以下に、FKC-705 材を実圧延ミルで使用した結果を示します。

## 4.1 適用ミル仕様

実機適用ミル：拓南製鐵(株)殿 コンパクトミル (KCS)

圧延材 : 異形棒鋼 D6~D51

ロール寸法 : φ410×350×1475L

表2 適用圧延条件

適用 Std.	1H	2V	3H	4V
圧延速度 (m/sec)	0.11~ 0.27	0.15~ 0.38	0.22~ 0.54	0.29~ 0.72
減面率 (%)	21.5	28.5	29.1	25.4
圧延荷重 (ton)	171~ 191	174~ 190	159~ 174	117~ 128

## 4.2 2V Std. 適用結果

従来のロール材であるアダマイトロールと比較し、開発材の FKC-705 は、3 倍以上のロール寿命となる結果が得られております。

表3 2V Std.での適用結果

Std.	材質	圧延量 (ton)	改削量 (φ mm)	使用回数 (n)	耐用比
2V	アダマイト	20,000	17	3.9	1
	FKC-705	40,000	10	6.0	3.07

(使用回数=新径から廃却径まで改削使用した際の使用可能回数を示す。)

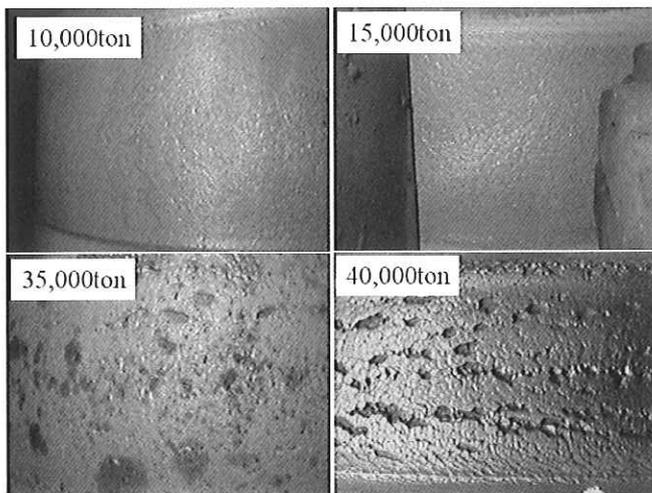


図1 FKC-705 材圧延使用中外観

#### 4.3 4V Std. 適用結果

従来のロール材質であるセミハイスロールと比較して、1.5 倍以上のロール寿命となる結果が得られております。

表4 4V Std.での適用結果

Std.	材質	圧延量 (ton)	改削量 (φ mm)	使用回数 (n)	耐用比
4V	セミハイス	35,000	10	6	1
	FKC-705	52,900	10	6	1.51

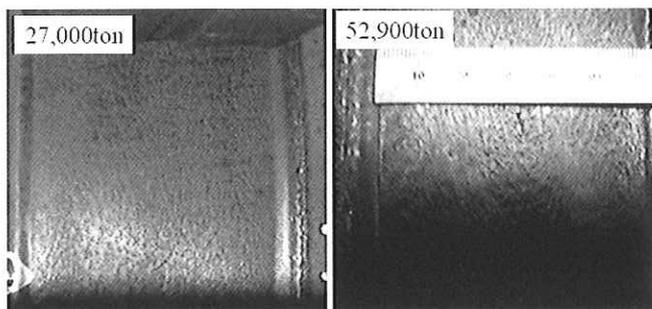


図2 FKC-705 材圧延使用中外観

以上の結果から、同ミルにおいても1H,3Hへ適用拡大を図り、好結果が得られております。

表5 他Std.圧延使用結果

適用 Std.	圧延 ton 数	改削量
1H	41,519ton	φ 12mm
3H	42,112ton	φ 10mm

#### 5. 最後に

今回開発したFKC-705材は、コンパクトミルの設備において使用した結果、非常に優れた成績を収めました。今後、製鉄所各位様でのロール寿命の延長が期待される商品です。

なお、今回新材質の開発に当たりましては、拓南製鐵株式会社殿に全面的にご協力を頂きました。

ここで、改めて拓南製鐵株式会社殿には、厚く御礼を申し上げる次第でございます。

問い合わせ先  
 本社 製品事業部  
 営業部 商品技術室  
 担当：佐々木 満太郎  
 TEL：093-871-3724  
 FAX：093-884-0009

新 製 品

新 技 術

抗菌特性が優れた光触媒内装材

1. はじめに

日本発祥の光触媒技術は、多くの研究者らにより、様々な効果が発見され、多種多様な実用化商品が発表されています。

弊社は、北九州市殿ならびに九州経済産業局殿等の助成事業により開発した、温度制御型溶射装置を利用して、他社が真似できない、図1に示す溶射法により、光触媒材料の皮膜化に成功しました。

以下に、弊社の光触媒皮膜の特性ならびにタイル材での内装品の一例を紹介いたします。

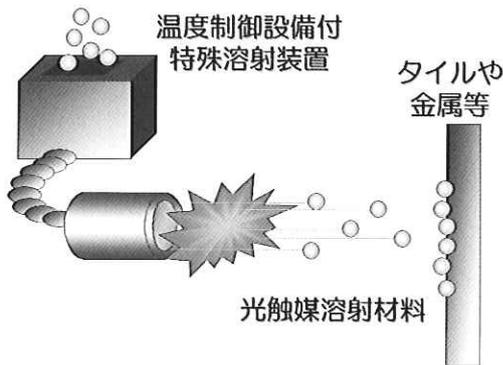


図1. 溶射法

2. 光触媒とは

一般に、光触媒とは、図2に示す太陽や蛍光灯による光が当たると、強力な酸化力が生じ、接触している有機化合物や細菌などの有害物質を除去することができる環境浄化材料です。

なお、弊社の光触媒材料には、可視光および紫外光応答型の両方があります。

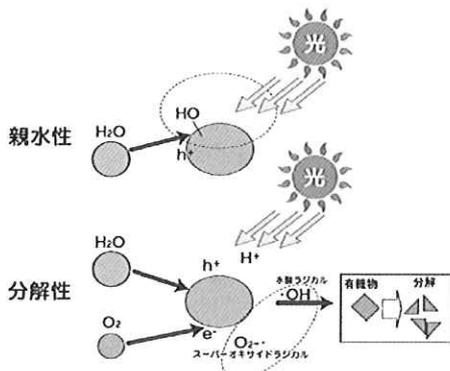


図2. 光触媒効果

3. 溶射による光触媒皮膜の特長

現在、光触媒効果が大きな材料として、アナターゼ型二酸化チタン（以下、A-TiO<sub>2</sub>と称す）があります。このA-TiO<sub>2</sub>は、800℃以上の環境で皮膜処理またはそのまま保持しますと、結晶構造がアナターゼ型からルチル型へと変化し、光触媒効果が大きく低下します。

弊社では、今回 A-TiO<sub>2</sub> を皮膜化するため、新しく溶射装置に温度制御機構を設けました。

光触媒材料の溶射法による皮膜は、噴霧や塗布という従来の皮膜と比較して、以下の特長を有します。

- ・機械的衝突による密着のため、接着剤が不要。
- ・皮膜が従来法よりも2倍以上厚い。
- ・光触媒材料と他の活性材料との配合が容易。

4. 光触媒特性

弊社の光触媒材料は、抗菌、脱臭、あるいは浄化作用に大きな効果を発揮するよう、大学や他の企業と連携して、材料を開発し、商品化を遂行中です。以下に、抗菌作用の調査結果を示します。

(1) 細菌生存率の調査

- ・使用細菌 : 大腸菌(Escherichia coli IFO 3972)
- ・細菌液滴量 : 30ml
- ・照射条件 : 蛍光灯 1700lux
- ・試験温度 : 30℃
- ・計測方法 : コロニーカウント法

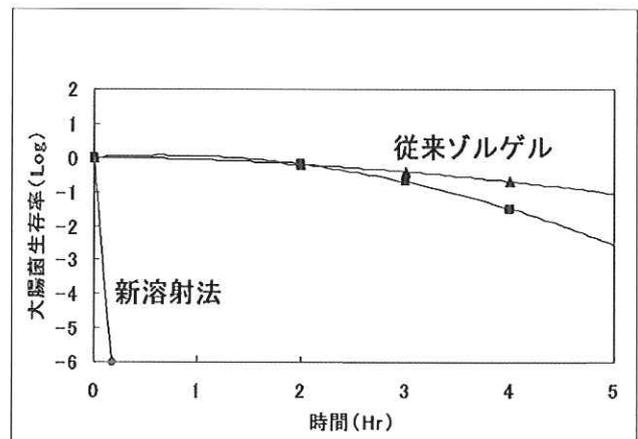
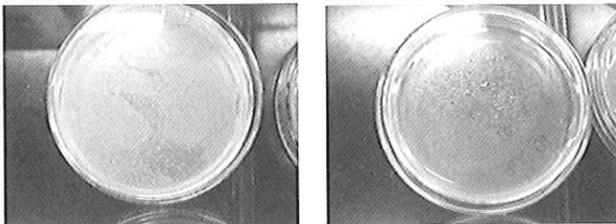


図3. 大腸菌生存率

(2) 細菌数測定

- ・使用細菌 : 大腸菌(Escherichia coli IFO 3972)
- ・細菌液滴量 : 3ml
- ・照射条件 : 蛍光灯 1600lux
- ・試験温度 : 30℃
- ・保持時間 : 24 時間
- ・細菌数の計測 : コロニーカウント法



Blank 光触媒材料

図 4. 大腸菌の変化

5. 実地試験結果

上記の結果より図5のタイル材に光触媒を成膜した後、弊社内のトイレで実地試験中です。表1に使用後の大腸菌の測定結果を示します。

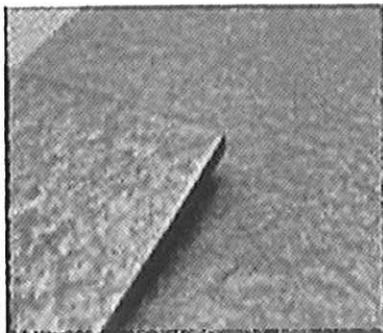


図 5. 床面タイル

適用 1. トイレ（介護施設）

- ・適用範囲 : 床面
- ・使用床面材 : 漆喰タイル
- ・使用期間 : 12 ヶ月（平成 20 年 10 月現在）
- ・試験方法 : 拭き取り試験（スワブ法）



図 6. トイレ外観

表 1. 7 ヶ月後の床面の細菌調査結果

採取場所	大腸菌
要付添者用	0
自立者用	0

(単位：個/cm<sup>2</sup>)

適用 2. トイレ（一般）

- ・適用範囲 : 床面、壁面
- ・使用床面材 : 磁器タイル
- ・使用壁面材 : 漆喰タイル
- ・使用期間 : 6 ヶ月（平成 20 年 10 月現在）
- ・試験方法 : 拭き取り試験（スワブ法）



図 7. トイレ外観

表 2. 御手洗床面での細菌調査結果

使用期間	大腸菌
2 ヶ月後	0
5 ヶ月後	0

(単位：個/cm<sup>2</sup>)

6. 最後に

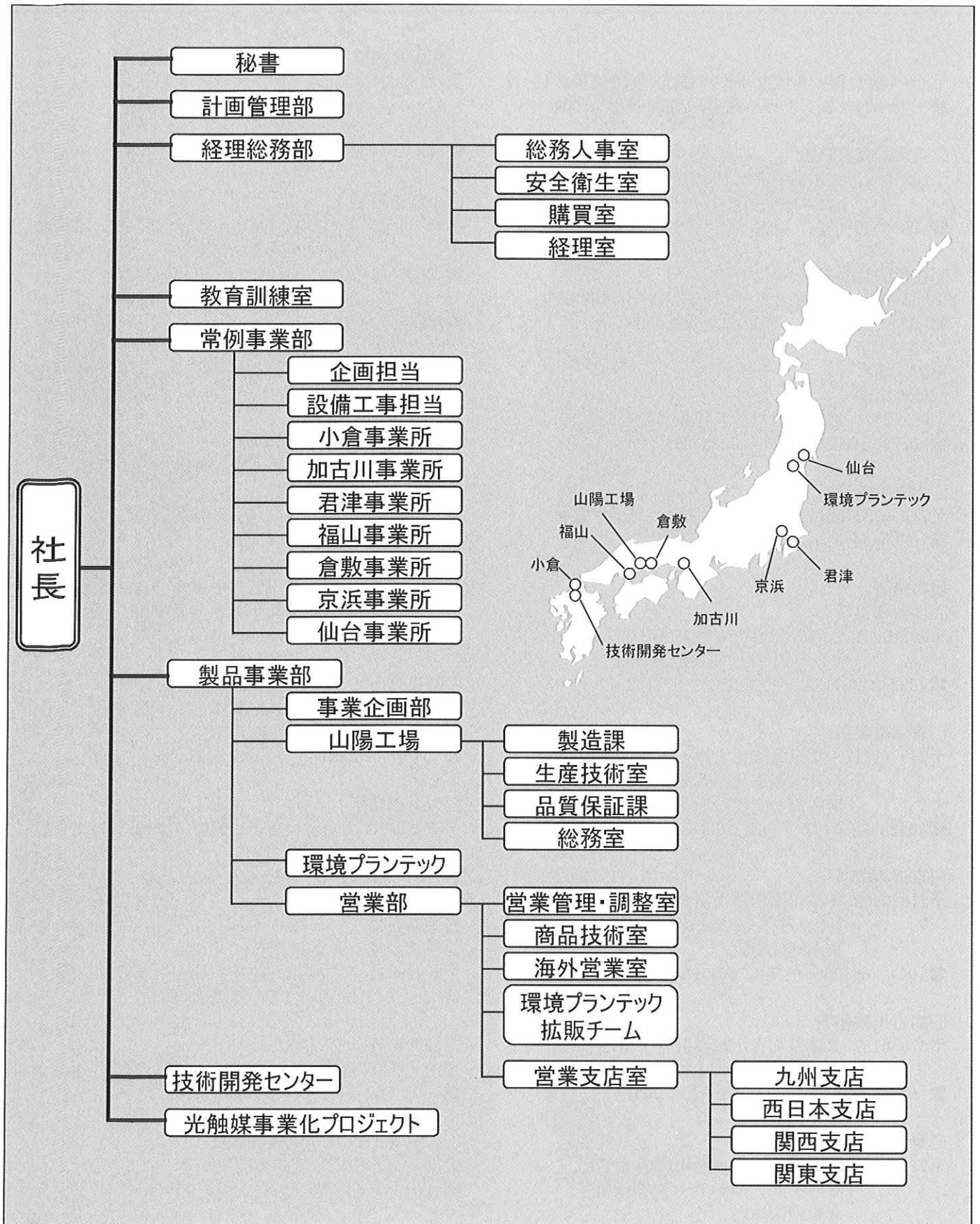
現在弊社では、溶射法による光触媒の実用商品化に向け、研究開発を加速しております。

今後、病院の手術室等に代表される高度な抗菌、殺菌または浄化作用が要求される設備に適用していく予定でございます。

問い合わせ先  
 本社 光触媒事業化プロジェクトチーム  
 担当：大野 京一郎  
 松島 幸徳  
 TEL 093-871-3724  
 FAX 093-884-0009

# FUJICO 運営組織図

平成20年10月1日現在



# 株式会社フジコー 事業所・工場所在地

平成 20 年 10 月 1 日現在

## □本 社

〒804-0011 福岡県北九州市戸畑区中原西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 福岡県北九州市戸畑区牧山新町4-31  
☎ 093-871-0761 FAX 093-882-0522

## ■工 場

### □仙台工場

〒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

### □山陽工場

〒719-0253 岡山県浅口市鴨方町鳩ヶ丘1-1298  
☎ 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) 仙台製造所内  
☎ 022-258-4182 FAX 022-258-4183

### □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(株)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  
☎ 079-435-0393 FAX 079-435-9641

### □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(株)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 広島県福山市鋼管町1番地  
JFE スチール(株)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・支店

### □九州支店

〒804-0011 福岡県北九州市戸畑区中原西2丁目18-12  
☎ 093-871-3724 FAX 093-884-0009/884-0048

### □西日本支店

〒719-0253 岡山県浅口市鴨方町鳩ヶ丘1丁目  
1298番地  
☎ 0865-45-9255 FAX 0865-45-9657

### □関西支店

〒532-0011 大阪府淀川区西中島5丁目2番12号  
新大阪駅前サクセスビル5F  
☎ 06-6305-9101 FAX 06-6305-9102

### □関東支店

〒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 福岡県北九州市戸畑区中原西2丁目18-12  
☎ 093-873-8770 FAX 093-873-8771

### □株式会社 フジケア

〒803-0826 福岡県北九州市小倉北区高峰町3番3号  
☎ 093-562-1112 FAX 093-562-1175

### □大新 METALLIZING 株式会社

大韓民国浦項市南区長興洞140-5  
☎ 001-82-54-285-7021 FAX 001-82-54-285-5275

フジコー技報—tsukuru No.16 平成20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 北九州市戸畑区牧山新町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。