

令和 4 年度 防衛装備庁  
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書  
溶融池における合金化による  
新規機能性材料の開発

令和 5 年 5 月

川崎重工業株式会社

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、川崎重工業株式会社が実施した令和4年度「溶融池における合金化による新規機能性材料の開発」の成果を取りまとめたものです。

## 1. 委託業務の目的

### 1. 1 研究課題の最終目標

本研究では、積層造形の一つであるDED (Directed Energy Deposition: 指向性エネルギー堆積) に関し、プロセス中に形成される熔融池を活用した合金化による新規機能性材料の開発に取り組んだ。題材としては摺動材料を取り上げ、鉛フリー化に資する技術開発を実施した。

そのために、熱力学的検討を活用した鉛フリー摺動材料の化学成分の選定評価を実施した。また、DEDは急冷凝固による特徴的な金属組織を呈することから、熔融池の凝固挙動を解明し、組織制御技術の構築を目指した。

さらに、これらの結果を踏まえて、鉛フリー摺動材料の積層造形体を作製し、摺動材料としての諸特性を評価することで、DEDプロセスの特長を活用した鉛フリー摺動材料の創製を目指した。

熔融池における合金化に関し、達成すべき目標を以下の通り設定した。

- ・ 凝固における冷却速度や温度勾配を把握し、積層造形体の金属組織との関係性を明らかにする。
- ・ 目的の化学成分および金属組織が得られる溶加材供給方式及びDEDプロセスを確立する。

鉛フリー摺動材料としての性能評価において達成すべき性能を以下の通りとした。

- ・ 基材との界面せん断強度: 180 MPa以上
- ・ 摺動特性 (耐摩耗性): 鉛青銅鑄造材 (CAC602) 同等以上
- ・ 摺動特性 (耐焼付き性): 鉛青銅鑄造材 (CAC602) 同等以上

### 1. 2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

1. 1 で示した最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題は以下の通りである。

#### (1) 熔融池合金化のメカニズム検証

熔融池における合金化のメカニズムを明らかにするために、熔融池の攪拌や凝固といった挙動を可視化することが必要である。また、DEDは急冷凝固のプロセスであるため、特徴的な金属組織を呈する。そのため、凝固における冷却速度や温度勾配を計測する技術を構築し、それらと金属組織との関係性を評価することが重要となる。

また、レーザーやアークを熱源としたDEDプロセスにおいては、施工パラメータが多岐にわたり存在するため、それらの施工品質に及ぼす影響を把握する必要がある。

したがって、造形品質、施工安定性の両面から適切な施工プロセスや溶加材供給形態 (ワイヤ、パウダ等) の確立が必要である。

#### (2) 鉛フリー合金設計の指針化

摺動材料としての性能面からは、耐摩耗性および耐焼付き性の両立が重要となる。これには、強度の高い母材合金 (マトリックス) に軟質な潤滑成分相を分散させる方法、あるいは、マトリックス中に硬質相、軟質相を分散させる方法等が考えられる。一方で、DEDプロセスにおける合金化や二相分離を考慮する必要がある。

また、亜鉛等の蒸気圧が高い成分は施工中に蒸発して欠陥が発生する要因となるため、施工品質、施工性の両面を考慮した合金設計が必要となる。

#### (3) 鉛フリー摺動材料の性能評価

作製した鉛フリー合金の組織や強度等の基礎的な特性に加え、摺動材料としての諸特性を評価し、それらの特性が得られた要因について冶金学的考察を深める必要がある。

## 2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

本研究では、最終目標の達成に向けた3つの要素課題から下記4つの実施課題を挙げ、さらにそこから4つの具体的な研究実施内容に落とし込み、それぞれに研究目標を設定して取り組んだ。

### <実施課題>

- ・マトリックス・分散相の選定評価（1. 2 (1)、(2)、(3)に対応）
- ・溶加材供給方式の評価（1. 2 (1)に対応）
- ・DEDによる合金化試験（1. 2 (1)、(2)に対応）
- ・鉛フリー合金の諸特性評価（1. 2 (2)、(3)に対応）

### <研究実施内容および研究目標とその達成度>

#### (1) 溶融池を活用した合金化の実証

熱力学解析により合金組成を決定し、DEDプロセスに必要な溶加材（パウダ・ワイヤ）を準備して、DEDプロセスによる合金化試験を実施する。さらに、作製する合金組成の制御技術を検証する。

研究目標：狙いの合金組成に対し、組成誤差20%以内の合金の形成

目標達成度：90% Biを添加した合金系とAgを添加した合金系では、狙いの合金組成から誤差20%以内を達成した。Sを添加した合金系では、DEDプロセスの急凝固によっても硫化物の浮上分離を完全に抑制することができず狙いの合金組成から誤差35%となったが、今後20%以内に制御する目途を立てた。

#### (2) 溶融池モニタリング技術の構築

溶融凝固過程の評価技術の構築として、ハイスピードカメラによる溶融池の観察や熱電対による温度計測を実施する。

研究目標：溶融池の温度計測手法の確立

目標達成度：100% 熱電対による温度計測を実施して、溶融池における冷却速度が1000～5000 °C/secであることや凝固時間が約0.8secであることを確認した。凝固時間はハイスピードカメラによる観察結果にも近く、熱電対による溶融池の温度計測手法を確立できたと考える。

#### (3) DEDプロセス技術の評価

冷却速度を考慮した組織予測技術の高度化を進めるため、(2)で計測したデータを活用しながら、溶融凝固過程のプロセスシミュレーションや金属組織シミュレーションを用いて溶融池における合金化挙動の解明と組織制御技術を構築する。

研究目標：冷却速度と金属組織の関連性の把握

目標達成度：80% シミュレーションを活用し、DEDプロセスのパラメータから冷却速度を予測し、さらに冷却速度から合金組織を予測することで、合金組成～プロセス条件～合金組織を一貫して予測・制御するための基盤技術を構築した。しかし、冷却速度や合金組織の予測精度にはさらなる改良の余地が残った。

#### (4) 積層造形品の特性評価

作製した鉛フリー合金の強度特性、物理特性、摺動特性の評価を実施し、鉛フリー材料設計技術が構築できたことを示す。

研究目標：基材との界面せん断強度：180MPa以上、CAC602と同等以上の耐摩耗性・耐焼付き性

目標達成度：100% DEDプロセスで作製した高Bi含有青銅（合金B\_10wt%Bi狙い、合金C\_15wt%Bi狙い）、銀含有青銅（合金D\_5wt%Ag狙い、合金E\_10wt%Ag狙い）、硫化物含有青銅（合金F\_2.5wt%S狙い）について、界面せん断強度、耐摩耗性および耐焼付き性の目標値を達成した。

### 3. 委託業務における研究の方法及び成果

#### (1) 溶融池を活用した合金化の実証

熱力学解析により合金組成を決定し、DEDプロセスに必要な溶加材（パウダ・ワイヤ）を準備して、DEDプロセスによる合金化試験を実施した。さらに、狙いとする合金組成の制御技術を検証した。

#### (1)-1 マトリックス・分散相の絞り込み

本研究の目標達成に資する合金組成を絞り込むため、ベース材料となる母材合金組成およびPb代替材となる添加元素の候補を挙げ、それらの合金系に対して熱力学解析を行うことにより、鉛フリー摺動材料として期待され得る合金組成を選定した。ここで、本研究では、開発する新規材料の母材合金をマトリックス、添加元素により現れる相を分散相と呼称する。

本研究でベンチマークとする鉛青銅CAC602は、青銅（Cu-Sn合金）中に鉛（Pb）が分散した材料であり、以下に示す特徴により鉄（Fe）系材料の摺動部に対し耐摩耗性・耐焼付き性に優れる材料として使用される。

Cu：Feに対して固溶しにくい成分であるため、Fe系材料に対して優れた耐焼付き性を示す

Sn：Cuに添加することで純Cuよりも高硬度なCu-Sn合金となり、優れた耐摩耗性を示す

Pb：Feに対して固溶しにくい成分であるため、Fe系材料に対して優れた耐焼付き性を示す

そこで本研究では、ベンチマークとした鉛青銅CAC602と同じく、摺動材料としての実績が豊富なCu-10Sn合金をベース材料に選定した。また、分散相としてPbと諸特性が近くPb代替材として期待されるBi、Pb同様にFeに固溶しにくいAg、硫化物として固体潤滑剤となるSを選定した。いずれの元素もCu系材料に添加されることで良好な摺動性が発揮されることが報告されており[1、2、3、4]、CAC602のPb代替としての効果があると考えられる。

#### (1)-2 選定したマトリックスと分散相の熱力学的検討

一般的なCAC602の材料組織を図1に示す。マトリックスである $\alpha$ 相中に、分散相としてPbおよび $\delta$ 相（ $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ ）が析出する。熱力学的には室温では $\epsilon$ 相（ $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ）が安定であるが、 $\delta$ 相 $\rightarrow$  $\epsilon$ 相の変態は時間がかかるため実際には起こらず、 $\delta$ 相が準安定相として室温で存在する。選定した合金Aおよび合金Bにおいて、平衡状態における材料組織を予測するため、CALPHAD（CALculation of PHase Diagram）法による熱力学的検討を行った。CALPHAD法は、熱力学モデルを基に最小限の実験パラメータを用いて相平衡状態図を作成する手法であり、実験のみでは作成困難な多元系状態図も作成可能である。本研究では熱力学計算ソフトウェアThermo-Calcを用いて、選定した成分系の平衡状態図を計算した。

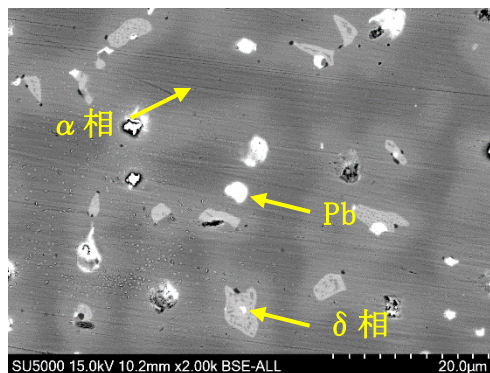


図1 一般的なCAC602の材料組織

Thermo-Calcにて計算したCu-10Sn-xBiの平衡状態図を図 2に、Cu-10Sn-xAgの平衡状態図を図 3に、Cu-10Sn-xSの平衡状態図を図 4に示す。

Biを添加した図 2の状態図は偏晶型を示し、Biを数%~15%添加した場合、初晶 $\alpha$ 相の残液相からBiが晶出し、 $\alpha$ 相とCu<sub>3</sub>Sn相およびBi単相の3相の組織となることが予想された。これは鉛青銅CAC602と類似の相構成であり、合金AがCAC602の代替材料として有用であることが期待される。

Agを添加した図 3の状態図は共晶型を示し、Agを数%~15%添加した場合、液相(L相)からCuが豊富に含まれる $\alpha$ 相およびAgが豊富に含まれる $\beta$ 相が晶出し、Cu<sub>3</sub>Sn相と合わせた3相の構成となることが予想された。

Sを添加した図 4の状態図は偏晶型を示し、Sを数%~15%添加した場合、 $\alpha$ 相とCu<sub>3</sub>Sn相およびCu<sub>2</sub>Sの3相の組織となることが予想された。またSの添加量が数%~15%の範囲では液相が二相分離することが予測されるため、通常であれば凝固の過程で大きな偏析が起こる可能性が高いが、DEDにより急冷すれば二相分離が進む前に凝固するため硫化物を均一に分散できる可能性がある。

以上を踏まえ、表 1に示す組成の合金を製作し、各種評価を行った。

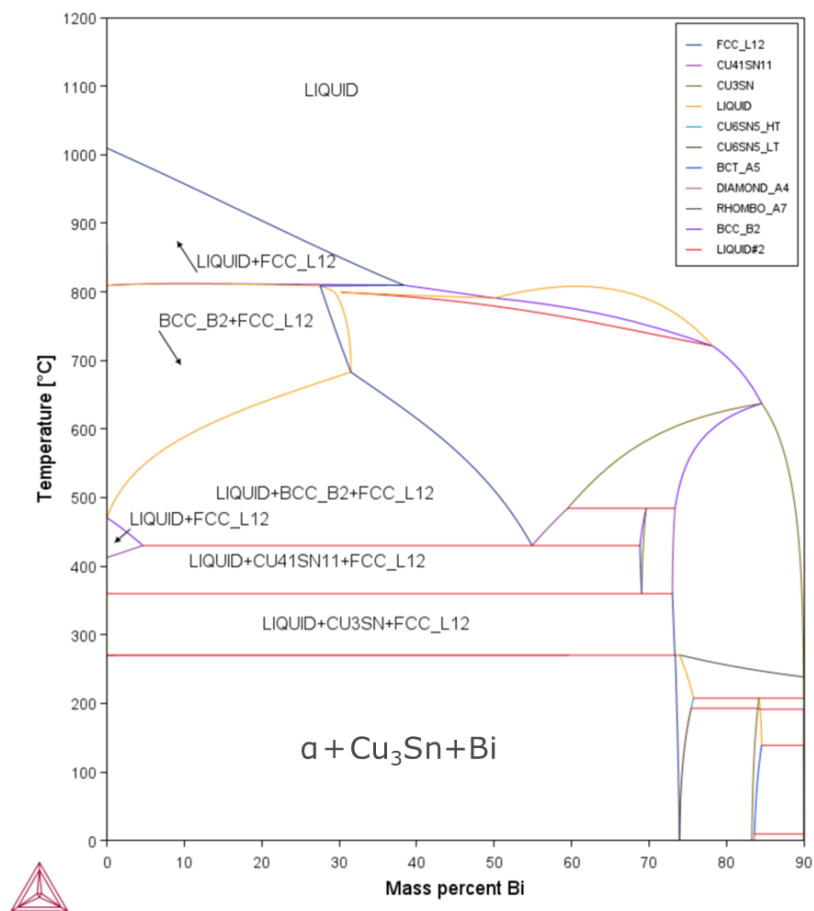


図 2 計算されたCu-10Sn-xBiの平衡状態図

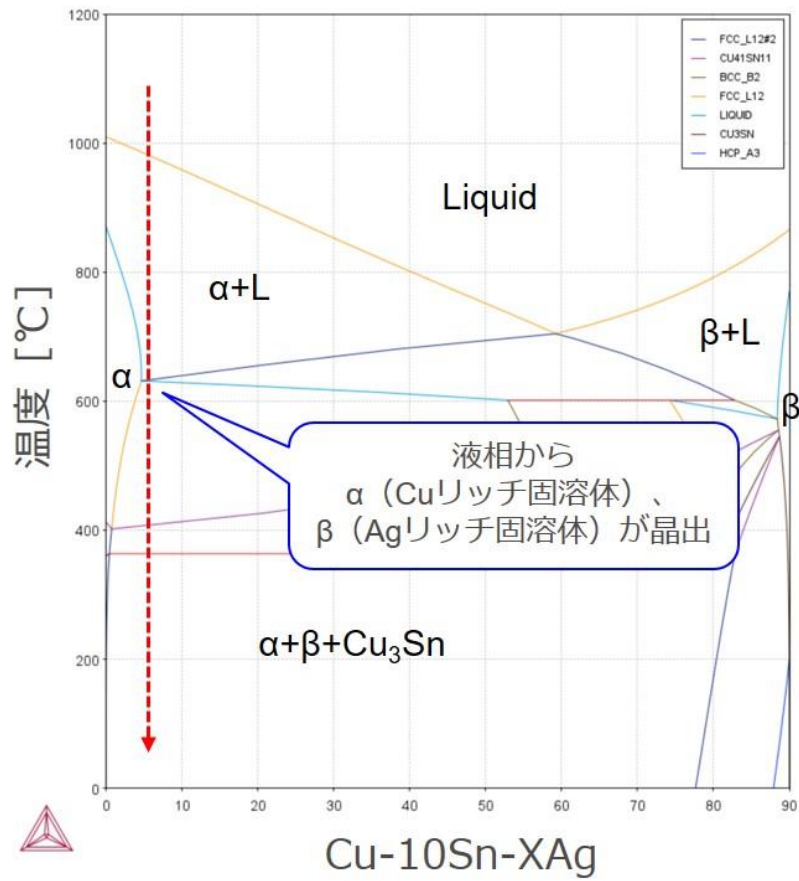


図 3 計算された Cu-10Sn-xAg の平衡状態図

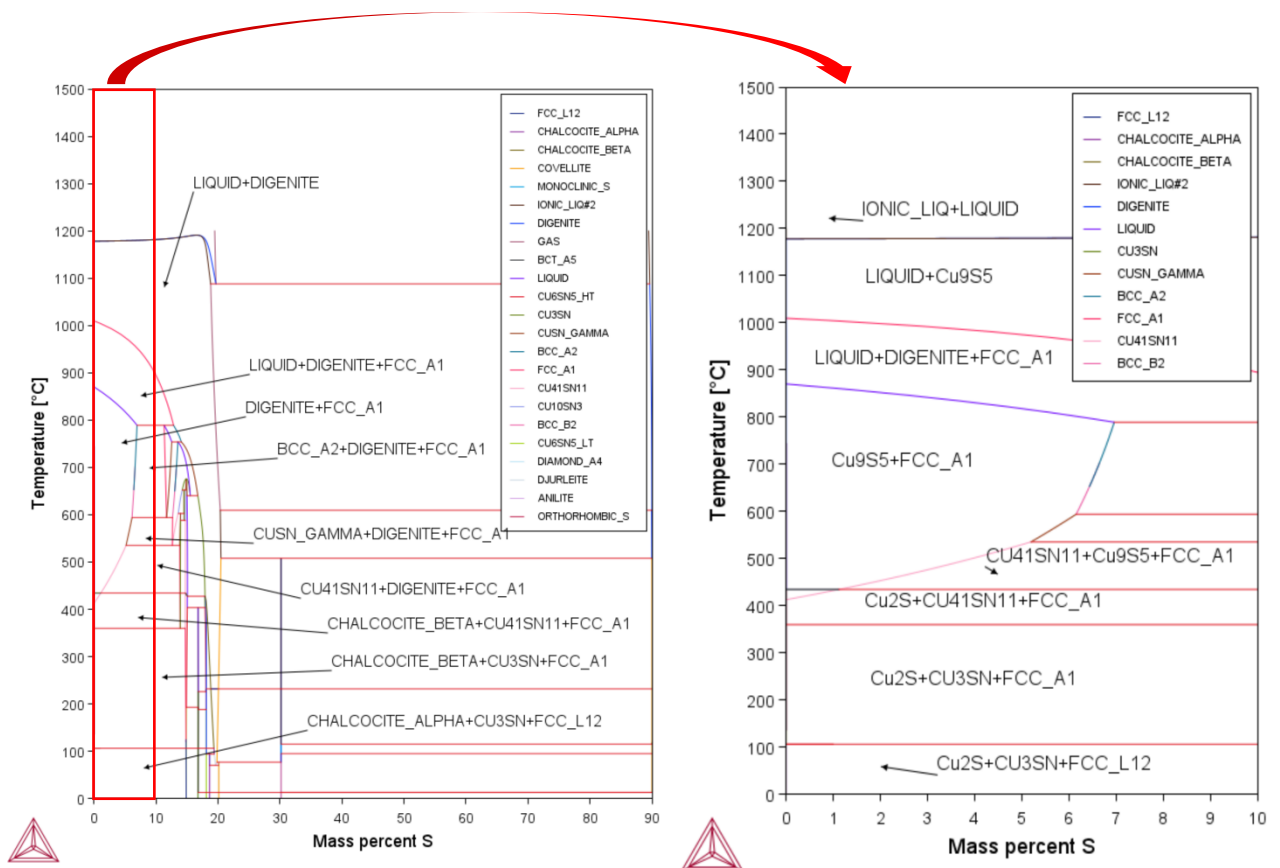


図 4 計算された Cu-10Sn-xS 系の平衡状態図

表 1 本研究で評価した合金組成

合金名	母材合金 (マトリックス)	添加元素 (分散相)	狙いの合金組成
CAC602	Cu+Sn	Pb	Cu-10Sn-5Pb
合金A (5wt%Bi狙い)	Cu+Sn	Bi	Cu-10Sn-5Bi
合金B (10wt%Bi狙い)	Cu+Sn	Bi	Cu-10Sn-10Bi
合金C (15wt%Bi狙い)	Cu+Sn	Bi	Cu-10Sn-15Bi
合金D (5wt%Ag狙い)	Cu+Sn	Ag	Cu-10Sn-5Ag
合金E (10wt%Ag狙い)	Cu+Sn	Ag	Cu-10Sn-10Ag
合金F (2.5wt%S狙い)	Cu+Sn	CuS	Cu-10Sn-2.5S

### (1)-3 原料粉末

溶融池で合金化するため、マトリックスであるCuとSnの組成調整用としてCu-Sn粉末およびSn粉末を使用し、各分散相となる元素の組成調整用としてBi粉末、Ag粉末、CuS粉末を使用して、それらを狙いの合金組成になるよう混合した。また、コアドワイヤを製造する際には、長手方向の成分のばらつきを抑制するために充填する粉末量を制御する必要があるため、Cu粉末も用いて合金組成を調整した。各粉末は150  $\mu$ m以下の粒径の物を使用した。

### (1)-4 DEDプロセスにおける各溶加材供給方式の評価

DEDプロセスで任意の組成で溶融池合金化をするための溶加材として、粉末を使用するパウダ方式と線材を使用するワイヤ方式の2通りが考えられる(表 2)。パウダ方式は入手性が良く製造実績のある複数のパウダを所定の成分となるように混合して、容易にDEDプロセスに使用することが可能である。

ワイヤ方式については、異なる材質のワイヤを撚り合わせた複合撚線や、中空部に異材を封入するコアドワイヤによる複合化が考えられるが、材料充填量の調整により、容易に成分調整が可能であるコアドワイヤを採用した。

まず、合金Aを対象として、2つの溶加材供給方式におけるDEDプロセスによる合金化試験を実施し、狙いの合金組成との差の評価を通して各溶加材供給方式を比較した。



表 2 パウダ方式とワイヤ方式の比較

溶加材	パウダ	ワイヤ
DED施工イメージ	<p>ノズル、レーザー光、パウダ、入熱部(溶融域)、基材</p>	<p>レーザー光、ノズル、ワイヤ、基材、入熱部(溶融域)、複合燃線、コアードワイヤ、フープ材粉末</p>
メリット	<ul style="list-style-type: none"> <li>パウダの入手性が良好</li> <li>容易にDEDプロセスに使用可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>飛散がなく、肉盛時の歩留まり良好</li> </ul>
デメリット	<ul style="list-style-type: none"> <li>周囲へのパウダの飛散</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>複合燃線の場合使用するワイヤ径が限られるため、ワイヤ成分の調整が難しい</li> </ul>

### (1)-4-1 溶加材成分の確認

#### (1)-4-1-1 混合粉末の調整

パウダ方式では狙いの組成となるように、Cu-Sn粉末とBi粉末を混合した混合粉末を作製し、溶加材として用いた。

#### (1)-4-1-2 コアードワイヤの製造

コアードワイヤ製造工程の概要を図 5、パウダ充填工程と伸線工程の外観写真を図 6に示す。フープ材(材質：C1020 無酸素銅)をU字型に成型し、SnやBi、フラックス(脱酸剤)成分等のあらかじめ機械的に混合したパウダをフープ上に供給し、フープ材内にパウダが充填された状態( $\phi$  2.6mm)まで成型加工した。狙いの組成となるように、充填の際に表 3に示すとおり、Cu、Biのパウダを5%~20wt%、フラックス(脱酸剤)成分としてFeSiとMnのパウダを微量( $<1$ wt%)充填させた。このフラックス(脱酸剤)は後述する適切なパウダ充填量と狙いの合金組成を両立させるために使用した。その後、最終径である $\phi$  1.2mmまで伸線加工し、スプール巻取りとした。

パウダ充填量が少ない場合、加工時にフープ材内でパウダが流動し、長手方向でコアードワイヤの成分のばらつきが生じる。一方で、パウダ充填量が多い場合、成型工程や伸線工程でコアードワイヤが破断する恐れがある。そこで、コアードワイヤ長手方向にパウダを偏りなく充填でき、且つ破断なく加工できるよう、本研究ではパウダ充填量を30~35wt%とした。

試作したコアードワイヤの外観および断面観察結果を図 7に示す。断面観察より、フープ材内部に複数材質のパウダがほぼ隙間なく充填されていることが確認された。

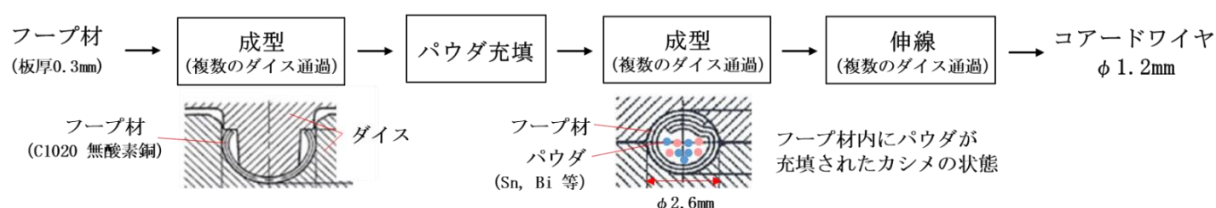


図 5 コアードワイヤ製造工程

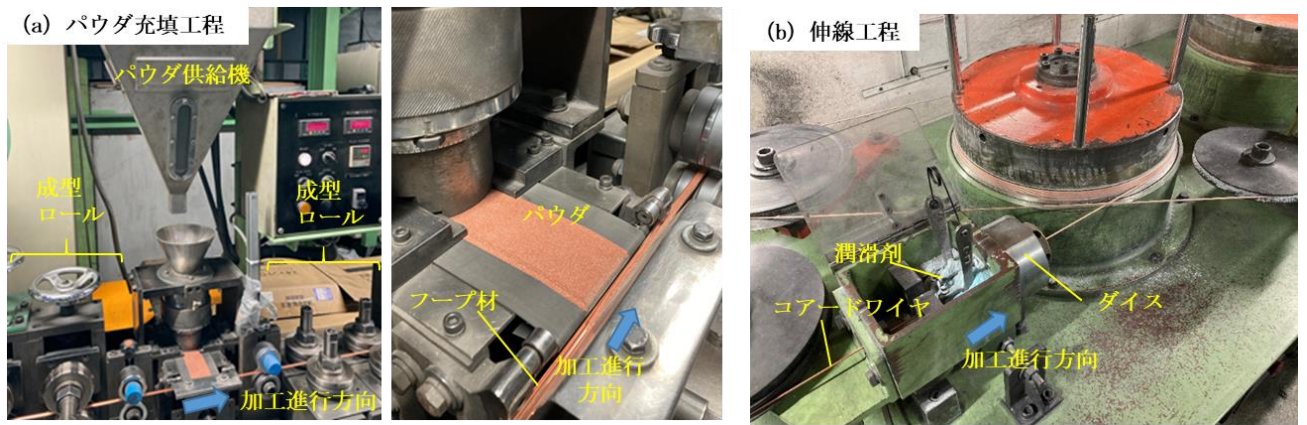


図 6 (a) パウダ充填工程 (b) 伸線工程 外観写真

表 3 コアードワイヤ試作内容

フープ材	C1020 (無酸素銅)				
パウダ	Cu	Sn	Bi	FeSi	Mn
パウダ充填量 [wt%] ※1	15.0 ~20.0	10.0	5.0	<1.0	<1.0
狙いの組成 [wt%]	Cu:Bal.、 Sn:10.0、 Bi:5.0、 Fe:<1.0、 Si:<1.0、 Mn:<1.0				
ワイヤ直径 [mm]	φ1.2				

※1: コアードワイヤに対するパウダの重量割合;  $\text{パウダ重量} / (\text{全パウダ重量} + \text{フープ材重量}) \times 100$

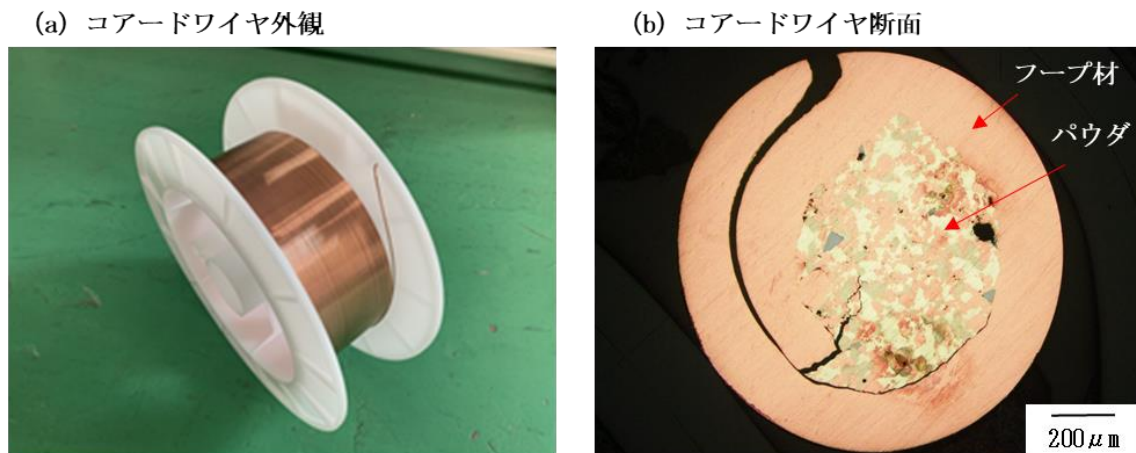


図 7 コアードワイヤの(a)外観と(b)断面

### (1)-4-1-3 各溶加材の成分分析

作製したそれぞれの方式の溶加材に対するプラズマ発光分光分析法 (ICP-AES分析) による成分分析結果を表 4、表 5に示す。

どちらも概ね狙いの組成の溶加材ができていることを確認できた。パウダ方式では狙いの組成との差は±2%、ワイヤ方式ではSn、Biの狙いの組成との差は±5%であり、狙いの組成との差はパウダ方式の方が小さかった。

表 4 合金Aのパウダ方式溶加材（混合粉末）の成分分析結果

	Cu	Sn	Bi	Fe
狙いの組成 [wt%]	85.0	10.0	5.0	-
分析結果 [wt%]	84.90	10.10	4.93	0.00
狙いととの差 [%]	▲0.1	△1.0	▲1.4	-

表 5 合金Aのワイヤ方式溶加材（コアドワイヤ）の成分分析結果



	Cu	Sn	Bi	Fe	Si	Mn
狙いの組成 [wt%]	Bal.	10.0	5.0	<1.0	<1.0	<1.0
分析結果 [wt%]	83.70	10.10	5.23	0.14	0.31	0.50
狙いととの差 [%]	-	△1.0	△4.6	-	-	-

#### (1)-4-2 各溶加材供給方式の評価

##### (1)-4-2-1 作製した合金の外観

パウダ方式とワイヤ方式の各方式でDED施工を行った結果を表 6に示す。本報告では、他の熱源と比較して出力密度が高く、熱影響の小さいレーザを熱源とし、炭素鋼の基材の上にDEDプロセスで合金化試験を行った。

表 6 パウダ方式とワイヤ方式のDED施工品外観

溶加材供給方式	パウダ方式	ワイヤ方式
溶加材成分	Cu-Sn+Bi 粉末	Cu-Sn+Bi ワイヤ
DED施工品外観		

いずれの方式においても、基材の炭素鋼上に銅合金を形成することが出来た。外観は、パウダ方式では表面が平滑であるのに対し、ワイヤ方式では表面に凹凸が目立つ様相であった。ワイヤ方式で表面の凹凸が顕著に表れたのは、ワイヤ送給に伴うワイヤの振れによる影響と考えられる。

##### (1)-4-2-2 作製した合金の成分分析

各方式のDEDプロセスで合金化された肉盛部について、最表面部を除去した肉盛内部より成分分析用の試料を採取し、プラズマ発光分光分析法（ICP-AES分析）による成分分析を実施した。その結果を表 7、表 8に示す。

表 7 合金Aのパウダ方式DED肉盛部の成分分析結果

	Cu	Sn	Bi	Fe
狙いの組成 [wt%]	85.0	10.0	5.0	-
分析結果 [wt%]	84.20	10.40	5.28	0.04
狙いとの差 [%]	▲0.9	△4.0	△5.6	-

表 8 合金Aのワイヤ方式DED肉盛部の成分分析結果

	Cu	Sn	Bi	Fe	Si	Mn
狙いの組成 [wt%]	Bal.	10.0	5.0	<1.0	<1.0	<1.0
分析結果 [wt%]	82.00	9.58	4.88	2.77	0.26	0.46
狙いとの差 [%]	-	▲4.2	▲2.4	-	-	-

いずれの方式においても“狙いの合金組成に対し、組成誤差20%以内の合金を形成する”を達成した。パウダ方式では溶加材よりも狙いの組成との差が大きくなった。

ワイヤ方式では主要元素であるCu、Sn、Biの他にフラックス（脱酸剤）として添加するFe、Si、Mnも含まれてしまうため、パウダ方式の方が狙いの合金組成の制御に適している。そのため、合金A～Eではパウダ方式でDEDプロセスによる合金化試験を行い各合金の評価を進めた。合金Fについては不規則形状で粒度が細かく流動性が悪い粉末しか入手できず、パウダ方式が困難であることからコールドワイヤを作製し評価を進めた。

#### (1)-5 DEDプロセスにおける各合金組成での合金化の実証

##### (1)-5-1 各合金の成分

##### (1)-5-1-1 合金A～C (Cu-10Sn-xBi合金) の成分

合金A～C (Cu-10Sn-xBi合金) について、最表面部を除去した肉盛内部より成分分析用の試料を採取し、プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES分析) による成分分析結果を表 9に示す。合金A～Cいずれも“狙いの合金組成に対し、組成誤差20%以内の合金を形成する”を達成した。

表 9 合金A～Cのパウダ方式DED肉盛部の成分分析結果

合金	組成	Cu	Sn	Bi	Fe
合金A	狙いの組成 [wt%]	85.0	10.0	5.0	-
	肉盛部組成 [wt%]	84.20	10.40	5.28	0.04
	狙いとの差 [%]	▲0.9	△4.0	△5.6	-
合金B	狙いの組成 [wt%]	80.0	10.0	10.0	-
	肉盛部組成 [wt%]	80.10	9.68	10.00	0.07
	狙いとの差 [%]	△0.1	▲3.3	△0.0	-
合金C	狙いの組成 [wt%]	75.0	10.0	15.0	-
	肉盛部組成 [wt%]	76.00	9.16	14.60	0.19
	狙いとの差 [%]	△1.3	▲9.0	▲2.8	-

##### (1)-5-1-2 合金D、E (Cu-10Sn-xAg合金) の成分

合金D、E (Cu-10Sn-xAg合金) について、最表面部を除去した肉盛内部より成分分析用の試料を採取し、プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES分析) による成分分析結果を表 10に示す。合金A～Cと比べて組成誤差が大きくなっているが、合金D、E両方とも“狙いの合金組成に対し、組成誤差

20%以内の合金を形成する”を達成した。合金A～Cに比べて組成誤差が大きくなった原因としてはAg粉末が球状ではなく、不規則形状であったため、混合や粉末の供給時に偏りが生じた可能性が考えられる。

表 10 合金D、Eのパウダ方式DED肉盛部の成分分析結果

合金	組成	Cu	Sn	Ag	Fe
合金D	狙いの組成 [wt%]	85.0	10.0	5.0	-
	肉盛部組成 [wt%]	84.80	10.50	4.53	0.08
	狙いとの差 [%]	▲0.2	△4.8	▲9.4	-
合金E	狙いの組成 [wt%]	80.0	10.0	10.0	-
	肉盛部組成 [wt%]	81.20	9.87	8.73	<0.01
	狙いとの差 [%]	△1.5	▲1.3	▲13.0	-

#### (1)-5-1-3 合金F(Cu-10Sn-2.5S合金)の成分

合金F(Cu-10Sn-2.5S合金)について、最表面部を除去した肉盛内部および最表面部も含めた成分分析用の試料をそれぞれ採取し、プラズマ発光分光分析法(ICP-AES分析)による成分分析結果を表11に示す。Sの狙いの組成2.5wt%に対して、肉盛内部は1.62wt%であり、組成誤差は35%と“狙いの合金組成に対し、組成誤差20%以内の合金を形成する”を達成できなかった。一方、肉盛部の最表面も含めて成分分析を行うと、組成誤差は2.5%と誤差が小さくなっていることから、一部のSが硫化物となり浮上分離したことが肉盛内部のS含有量が低下した原因だと考えられる。

表 11 合金Fのワイヤ方式DED肉盛部の成分分析結果

合金	組成	Cu	Sn	S	Fe	Si	Mn
合金F	狙いの組成 [wt%]	Bal.	10.0	2.5	<1.0	<1.0	<1.0
	肉盛部組成 [wt%]	Bal.	9.91	1.62	1.02	0.02	0.01
	狙いとの差 [%]	-	▲0.9	▲35.0	-	-	-
	肉盛部(表面含む)組成 [wt%]	Bal.	8.84	2.54	3.73	0.68	1.2
	狙いとの差 [%]	-	▲12.0	△2.5	-	-	-

#### (1)-5-2 各合金の金属組織

##### (1)-5-2-1 合金A～C(Cu-10Sn-xBi合金)の金属組織

図8に合金A～CのSEM像、図9に合金AについてのEDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)マッピング分析結果を示す。母相と白い粒状の相、灰色の相の3相になっている。EDXの結果から白い粒状の相はBi相で、灰色の相はSnが濃化していることから $\delta$ 相であると推定される。DEDによる急冷のため、Biは微細に分散しており、Bi添加量を増やすにつれてそのサイズが大きくなっている。一方で灰色の $\delta$ 相はBi添加量を増やすにつれて少なくなった。

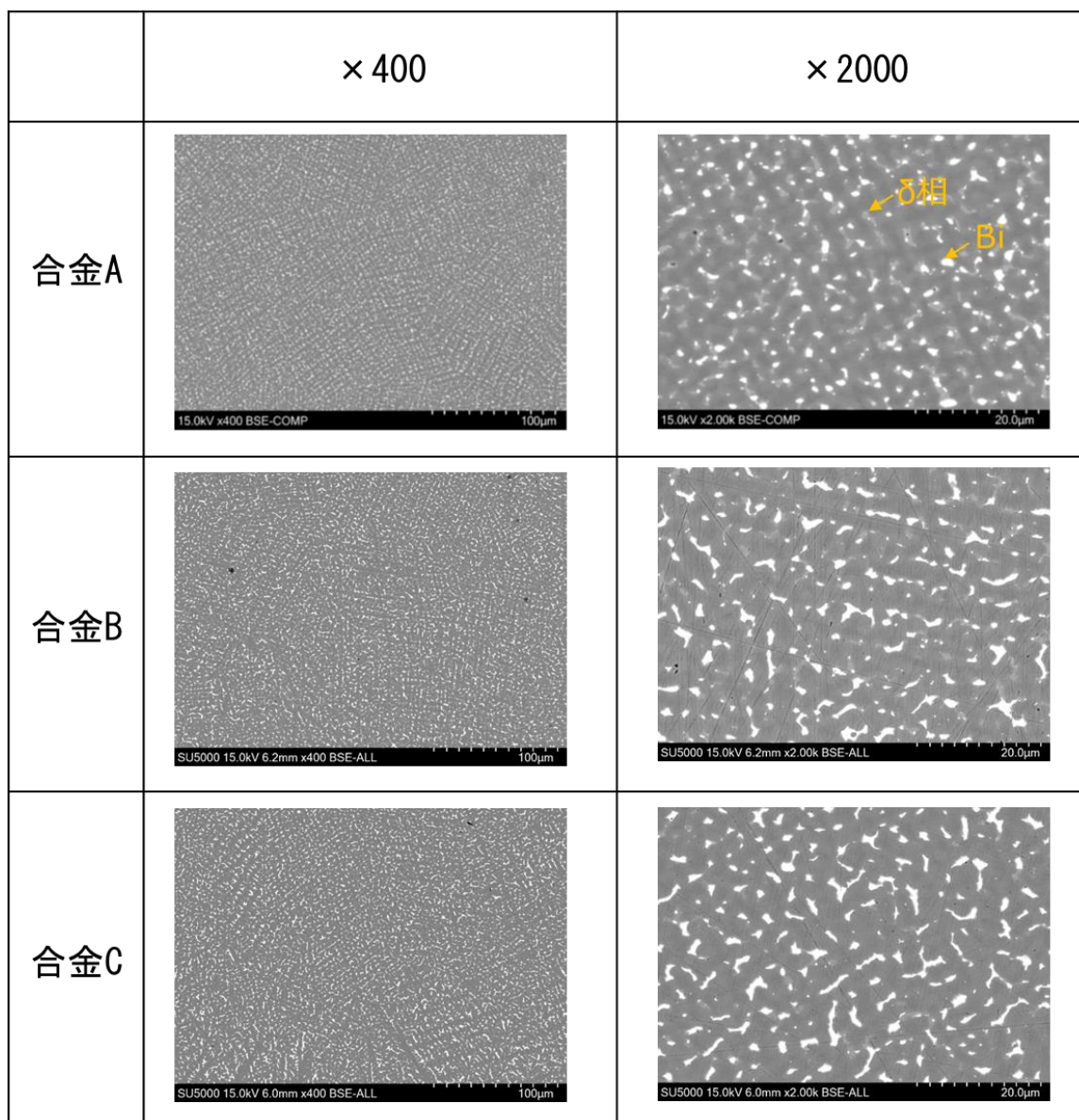


図 8 合金 A~C の肉盛部 SEM 像

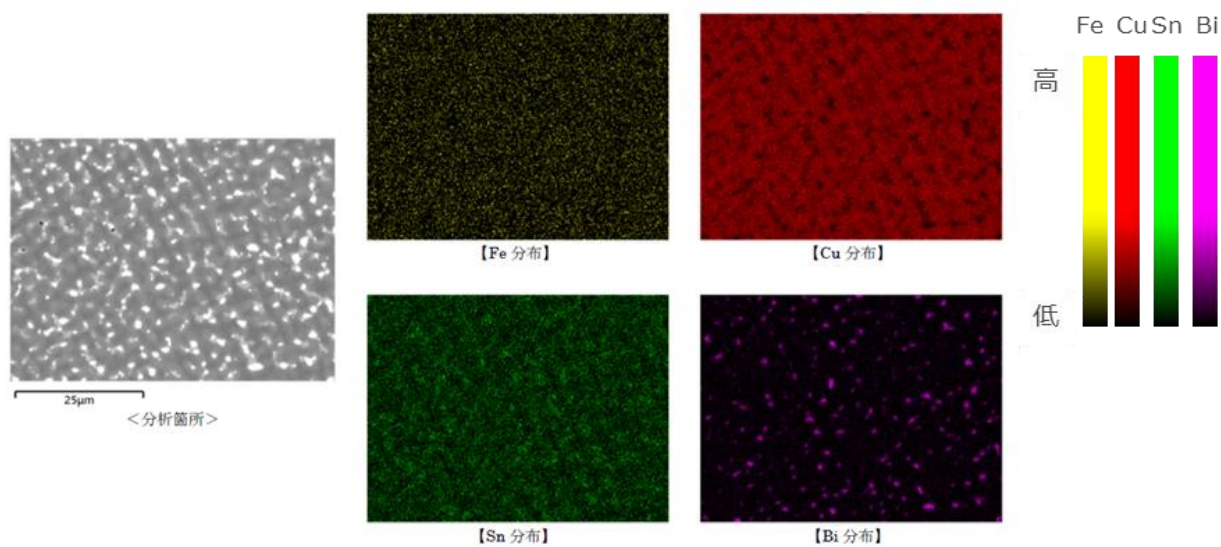


図 9 合金 A の EDX マッピング分析結果

(1)-5-2-2 合金D、E (Cu-10Sn-xAg合金) の金属組織

図 10に合金D、EのSEM像を示す。合金Eについて、EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)マッピング分析結果と線分析結果を図 11、図 12に示す。母相の他に灰色の部分と白い相の3つの相が見られる。白い相はAg添加量が多い合金Eの方が大きく成長している。この相についてはEPMAの結果からAgが濃化しており、 $\beta$ -Ag相であると推定される。さらに、灰色部を拡大すると、この白い $\beta$ -Ag相が微細な針状析出物として存在している様相が確認できる。また、灰色の部分にEPMAで線分析するとSnが母相より濃化しており、Cu:Sn $\approx$ 85:15(atm.%)と $\beta$ -Cu相に近い組成比であった。一方で、1°C/secの冷却速度で凝固させた場合、灰色部にはDEDにより急冷凝固した際に確認された針状の $\beta$ -Ag相は存在せず、図 13に示すように $\delta$ 相(Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>)が晶出することを確認している。以上のことから、DEDプロセスでは急冷凝固により $\alpha$ -Cu相が晶出する際の残液中へのSnとAgの拡散状況が変化し、特有の非平衡状態の組織(針状の $\beta$ -Ag相、 $\beta$ -Cu相)が得られたと考える。

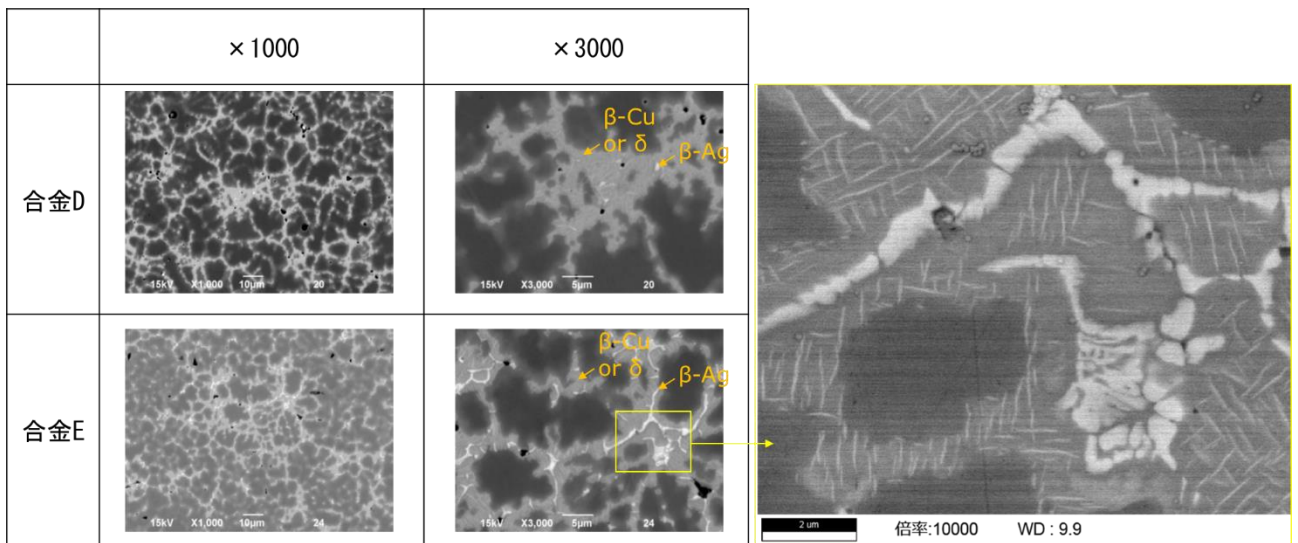


図 10 合金 D、E の肉盛部 SEM 像

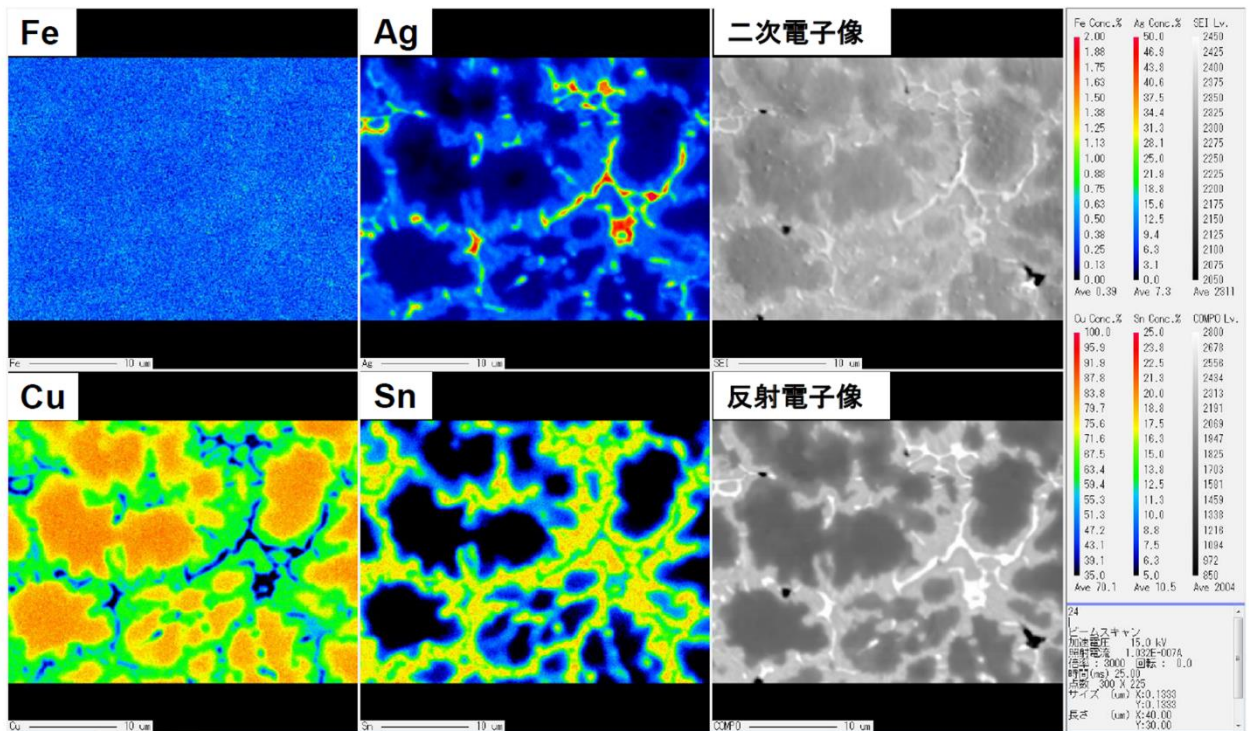


図 11 合金 E の EPMA マッピング分析結果

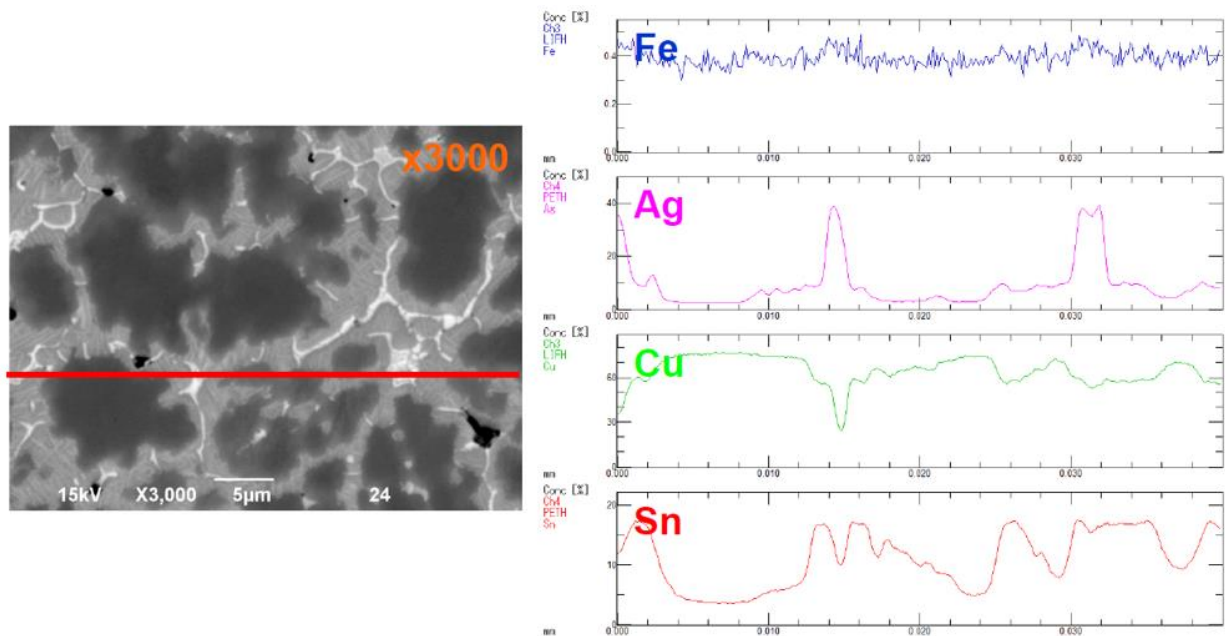


図 12 合金 E の EPMA 線分析結果

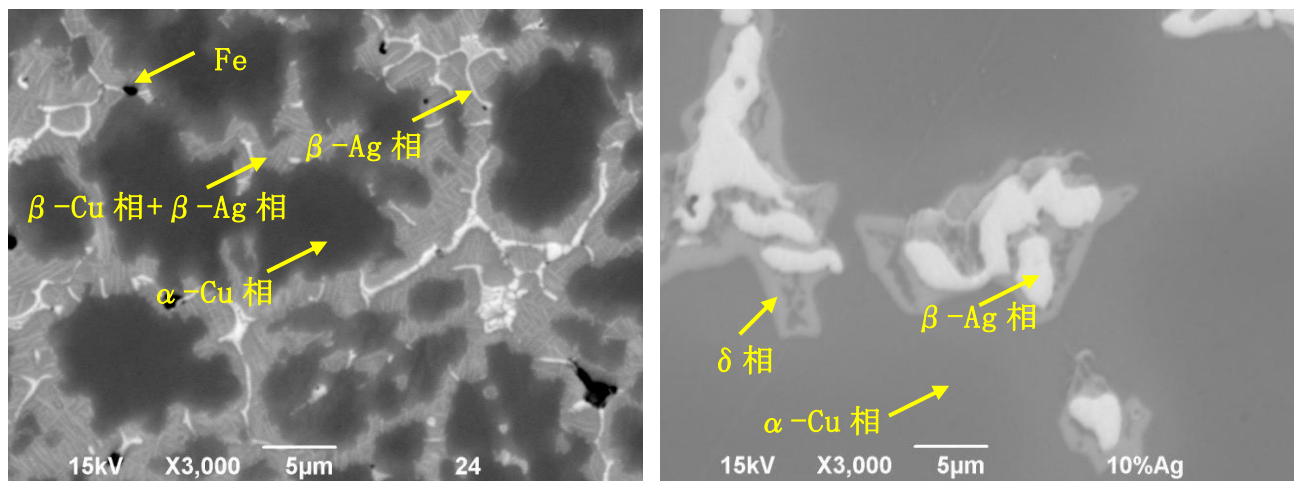


図 13 合金 E (10wt%Ag 狙い) 組成の断面組織 (左 : DED、右 : 炉冷<sub>1</sub>°C/sec)

### (1)-5-2-3 合金F (Cu-10Sn-2.5S合金) の金属組織

図 14に合金FのSEM像を示す。母相である灰色の相と球状の黒い析出物と白い相の3つの相が見られる。また、他の合金と同様に灰色の母相部分に濃淡が見られる。これらの相について明らかにするため、EDXマッピング分析結果を図 15に示し、点分析結果を図 16に示す。分析結果より、球状の析出物は斜方晶系の結晶構造を有するbornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) に近い組成であった。Cu-Fe-S系化合物は、通常室温付近では定比あるいは非常に狭い組成領域で存在するが、高温では広範囲な固溶体を形成することが知られており不定比組成で存在しうる[5]。そのため、この析出物は高温で不定比の固溶体となった $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ がDEDプロセスの急冷により室温でも不定比のまま存在しているものと推察される。また、この硫化物の形状が球状であることから冷却時には液相が二相に分離し、浮上分離する前に急冷されて球状のまま凝固したものと考えられる。白い相については、原子量比がCu-Sn系二元系状態図において800°C付近で晶出する体心立方晶の $\beta$ -Cu相 ( $\text{Cu}_{17}\text{Sn}_3$ )に近い。そのため、凝固過程で $\beta$ -Cuが $\alpha$ -Cu +  $\delta$ 相の共析組織となったものであると推定でき、微細ではあるが一般的な相構成だといえる。



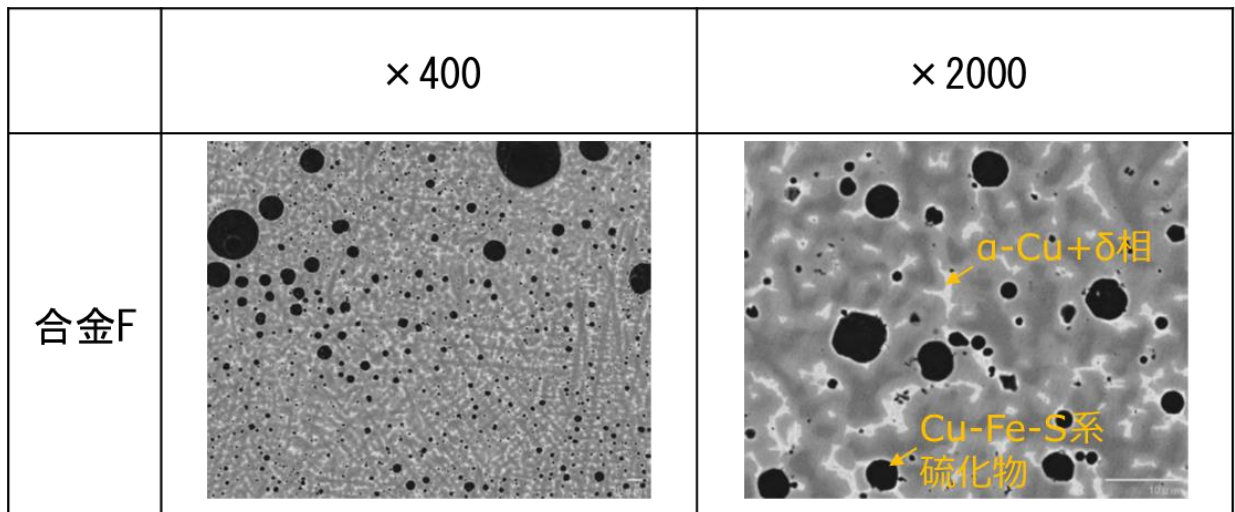


図 14 合金 F の肉盛部 SEM 像

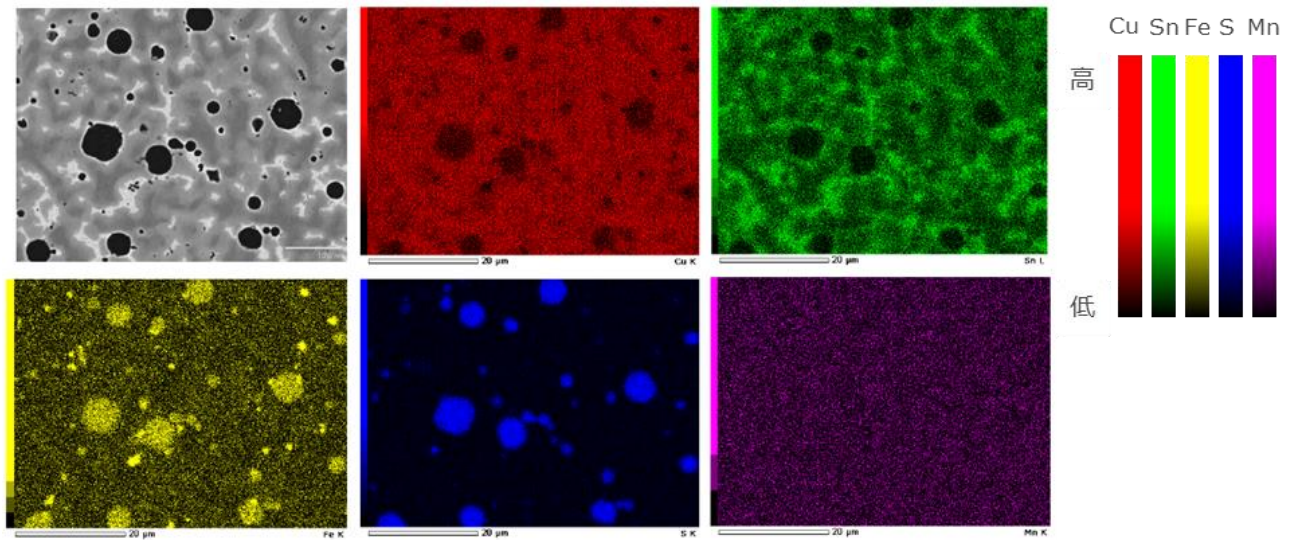


図 15 合金 F の EDX マッピング分析結果

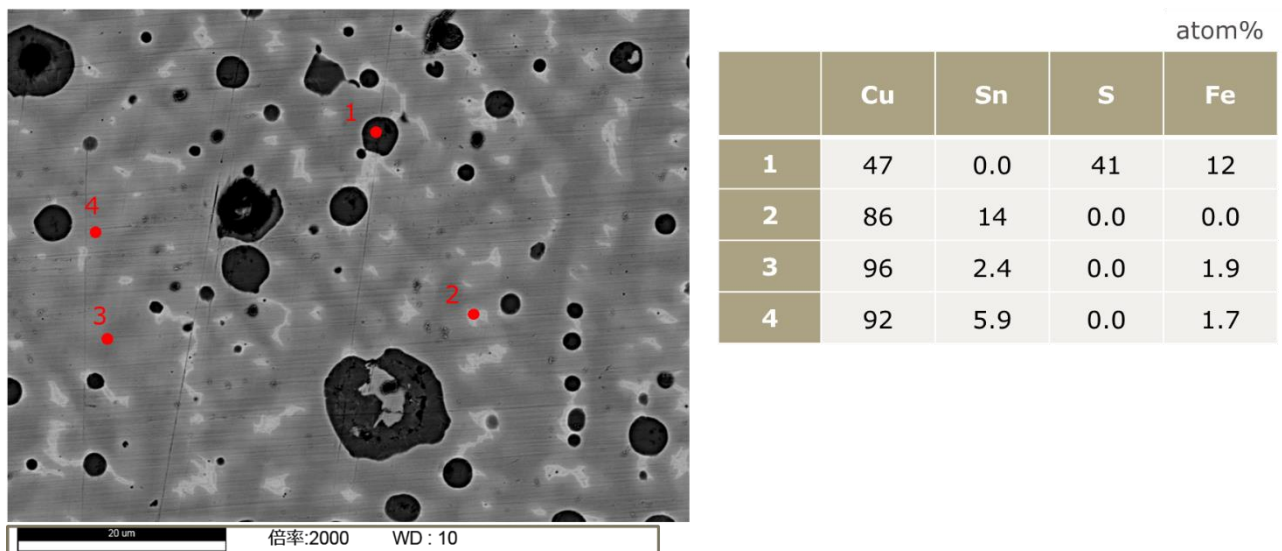


図 16 合金 F の EDX 点分析結果

#### (1)-6 小括

鉛青銅CAC602を代替する新規材料として、Cu-Sn合金をマトリックスとし、Bi、AgおよびSを添加した材料系を選定した。熱力学解析による状態図を参考にし第三相が分散するような組成を決定した。

DEDプロセスにおける溶加材供給方式について、合金Aを用いてパウダ方式とワイヤ方式の2種類を評価した。どちらのプロセスにおいても“狙いの合金組成に対し、組成誤差20%以内の合金を形成する”を達成し、溶加材の供給性やDEDの施工性に問題が無いことを確認した。

Cu-Sn合金にBiを添加した合金A～Cは“狙いの合金組成に対し、組成誤差20%以内の合金を形成する”を達成した。組織についても、Biを微細に分散したCAC602と類似した組織であることを確認できたことからCAC602を代替する性能を有することが期待された。

Cu-Sn合金にAgを添加した合金D、Eは“狙いの合金組成に対し、組成誤差20%以内の合金を形成する”を達成した。金属組織は $\beta$ -Ag相が針状や不規則形状として分散していた。

Cu-Sn合金にCuSによりSを添加した合金Fでは一部の硫化物が浮上分離したことで“狙いの合金組成に対し、組成誤差20%以内の合金を形成する”を未達であったが、浮上分離を考慮して合金組成を誤差20%以内に制御するための指針は得られた。金属組織は球状のCu-Fe-S系の不定比の硫化物が分散した組織になっていた。コアードワイヤにはフラックス由来のFeが微量に含まれているため、Cu-10Sn-S系の状態図から予測される相とは完全に一致しないが、DEDの急冷凝固を活かして球状の硫化物を微細分散させることに成功した。

## (2) 溶融池モニタリング技術の構築

DEDのような急冷凝固プロセスにおいては、平衡状態では得られない金属組織を有する合金を創出できる可能性がある。この際に重要となるのは、溶融池の凝固速度や各温度域の冷却速度であると考えられる。ただし、非常に高温かつ瞬間的に凝固が完了する本プロセスにおいて、溶融池の挙動や温度情報を入手することは容易ではない。非平衡状態の金属組織を得るための指針を立てる上で、DEDプロセスにおける凝固挙動を観察する技術および冷却速度を計測する技術は必要不可欠であり、ハイスピードカメラによる溶融池の観察および熱電対による冷却速度の計測技術の構築を図った。

### (2)-1 溶融池直接観察技術の構築

#### (2)-1-1 実施概要

溶融池の凝固挙動を捉える上で、溶融池を直接観察することが重要である。通常、溶融池は強い発光により撮影することが出来ず、溶融池の状態を直接観察することが困難である。加えてDEDプロセスでは溶融池は急速に凝固するため、一瞬の溶融凝固現象を捉える必要がある。そこで、本研究ではハイスピードカメラとレーザー照明を組み合わせたシステムにより、溶融池の直接観察を試みた。撮影条件を表 12に示す。DEDプロセスにおいて、粉末を使用した施工では加工点に多量に供給される粉末に溶融池が隠れてしまい、凝固挙動を撮影することが難しい。そのため、加工点の観察がしやすいワイヤを用いた施工方法を選択した。

表 12 ハイスピードカメラの撮影条件

設定項目	詳細
使用機材	ハイスピードカメラ：Phantom Miro LAB310 レーザー照明：CAVILUX HF 640nm バンドパスフィルタ：640nm
ハイスピードカメラ設定	露光時間：4 $\mu$ sec フレームレート：2000フレーム/秒 解像度：640×480
DED装置	レーザー：Laserline製6kW半導体レーザー 溶加材供給装置：Flonius製溶接電源
使用材料	溶加材：CAC602相当溶接用ワイヤ 基材：炭素鋼S55C-N
溶接条件	レーザー出力：2.7kW~4.0kW レーザー形状：幅10mm×長さ6mm 溶加材供給量：24g/min 加工速度：500mm/min エネルギー密度：32~48J/mm <sup>2</sup> 施工雰囲気：大気中 シールドガス：N <sub>2</sub> ガス吹付け

#### (2)-1-2 試験結果

表 12の条件で溶融池を撮影したハイスピードカメラの画像を表 13に示す。溶融池画像中に暗色で示されている部分が溶融池であり、肉盛方向とは逆方向に尾を引くように伸びている様子が確認できる。また表 13には、撮影した映像から“溶融池長さ”および“溶融池の凝固時間”を測定した結果を併記し、肉盛の断面観察から“熱影響部 (HAZ) 深さ”を測定した結果を併記した。さらに、レーザー出力の増加に伴う溶融池長さ、凝固時間、HAZ深さの変化について、レーザー出力2.7kWでの測定値を基準とした比率を用いて表したものを図 17に示した。






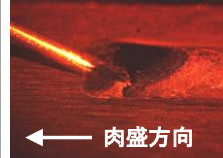
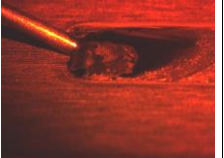

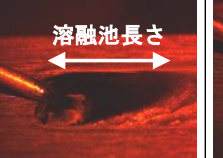

表 13から、レーザー出力2.7kWでは溶融池長さは基材照射面でのレーザー形状（長さ方向：6mm）よ

りも短く、溶融池がレーザ照射面に対して十分に形成されていないことが分かる。また、凝固時間も他の条件に比べ短い傾向にあった。レーザ出力3.0kWでは溶融池長さや凝固時間がレーザ出力2.7kWに比べて増加したが、3.0kW以上にレーザ出力を増加させても溶融池長さ・凝固時間・HAZ深さは増加せず一定値を示す傾向にあった。レーザ出力2.7kWは肉盛表面に溶加材が溶け残った様子が確認される施工不適の条件であり、良好な肉盛が得られたレーザ出力3.0kW以上の条件下では溶融池形状・凝固時間・HAZ深さは同等となる結果であった。これは、DEDプロセスにおいて良好な肉盛が得られる条件では溶融池形状や凝固時間がロバスト性を有し、溶融凝固プロセスが安定していることを意味している。しかし、外部から熱量を加えても溶融池に熱的な影響を与えないという可能性は考えにくく、今後さらに条件を変化させて熱量と溶融池形状・凝固時間を測定し、データを拡充させる必要がある。また、良好な肉盛が得られたレーザ出力3.0kW以上ではおよそ1秒程度という極めて速い速度で凝固が完了していることが観察された。

続いて図 17より、 $P/P_{2.7kW}=1.0$ と $P/P_{2.7kW}=1.2$ 以上を比較すると、レーザ出力の増加による溶融池長さの増加よりも凝固時間の増加が顕著であることが分かる。これはレーザによる入熱が、溶融池の拡大よりも溶融池温度を上昇させる寄与の方が大きかった可能性を示唆している。

以上のように溶融池の可視化に取り組み、溶融池の凝固挙動を直接観察することに成功した。ただし、材料組織を推定するには“冷却速度”の情報が必要であり、溶融池内部の温度を直接取得する必要がある。(2)-2では熱電対を用いた溶融池温度の測定手法の検討結果について述べる。

表 13 ハイスピードカメラで撮影した溶融池の様相

レーザ出力 [kW]	2.7	3.0	3.3	3.7	4.0
肉盛外観					
溶融池観察画像					
溶融池長さ [mm]	4.8	7.1	8.4	7.9	6.2
凝固時間 [sec]	0.43	0.89	1.05	1.04	0.78
HAZ深さ [mm]	0.76	1.07	1.08	0.95	0.91

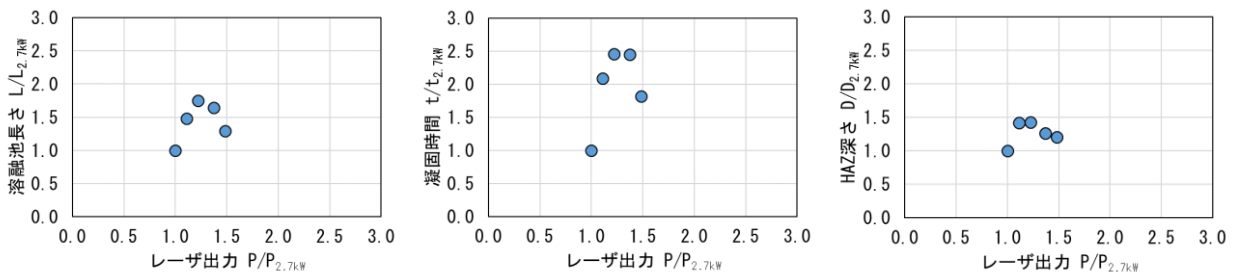


図 17 レーザ出力と溶融池長さ (左) ・凝固時間 (中) ・HAZ 深さ (右) の関係

## (2)-2 溶融池温度計測技術の構築

### (2)-2-1 実施概要

熱電対を用いてDEDプロセス中の溶融池温度計測を試みた。表 14に示した施工条件における温度計測の様相を図 18に、温度計測結果を図 19に示す。今回使用した施工条件のエネルギー密度は、表 12におけるレーザ出力3.7kWに相当する条件である。図 19より、合金A (5wt%Bi狙い) のDED施工時の溶融池最高温度は約1750℃であり、凝固時間は約0.8秒、冷却速度は約1000~5000℃/sec程度であった。DEDプロセスにおける溶融池の冷却速度は解析上でおおよそ $10^4 \sim 10^5$ ℃/secとの報告があり[6]、本測定結果は1桁ほど小さい数値であった。これは、解析の時間ステップが0.02秒であるのに対して、熱電対のサンプリングレートが0.1秒と粗くピーク温度がとらえきれなかったことが要因であると考えられる。また、ハイスピードカメラの映像から計測した凝固時間は約1.0秒であり、熱電対の計測値から算出した凝固時間に近い値であった。

熱電対による温度計測はピーク温度の計測精度が低いものの、合金組織の形成に対する影響が大きい固液共存温度域およびその近傍の温度については十分な精度が得られていると考えられる。そのため、(3)-2では本計測で得られた温度履歴を用いて、DEDプロセスによる急冷凝固を模擬した合金組織予測を行い、DEDプロセスの金属組織予測技術の構築に取り組んだ。

表 14 熱電対温度計測の試験条件

設定項目	詳細
温度計測条件	熱電対：C熱電対WRe5-26 (素線径Φ0.3mm) 補償導線：ALLOY (405、426) データロガー：GRAPHTEC製GL-240 サンプリングレート：0.1sec
DED装置	レーザ：Laserline製5kW半導体レーザ 溶加材供給装置：Flaunfofer製粉末供給ノズルCOAX8
使用材料	溶加材：合金A (5wt%Bi狙い) 粉末 基材：炭素鋼S55C-N
溶接条件	レーザ出力：2.2kW レーザ形状：幅5mm×長さ5mm 溶加材供給量：18g/min 加工速度：600mm/min エネルギー密度：44J/mm <sup>2</sup> 施工雰囲気：大気中 シールドガス：N <sub>2</sub> ガス吹付け



図 18 DEDプロセス温度計測試験の様相

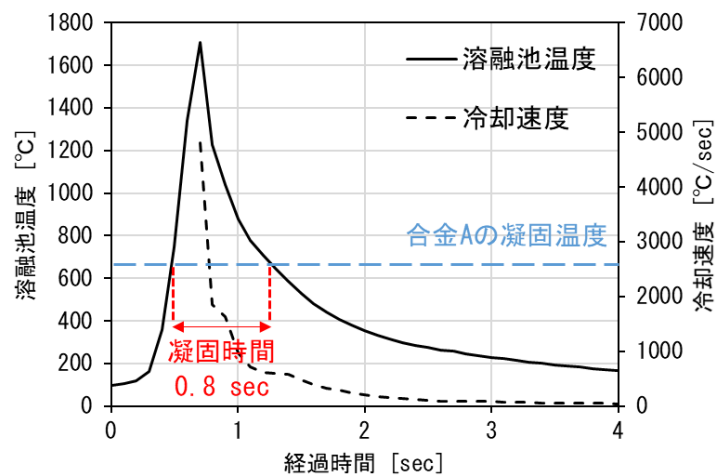


図 19 合金AのDEDプロセスにおける溶融池温度計測結果

### (2)-3 小括

DEDプロセスで得られる金属組織を予測するため、溶融・凝固現象の可視化手法の構築に取り組んだ。ハイスピードカメラを用いた溶融池直接観察およびC熱電対を用いた溶融池温度計測を試み、両計測で算出した凝固時間が近い値を示したことから、溶融池の温度計測手法を確立できた。溶融池温度計測結果から、DEDプロセスにおける冷却速度は約1000～5000°C/sec程度と計算された。この結果を用いて急冷凝固プロセスを模擬した金属組織予測を行い、実際に作製したDED施工品の金属組織との比較を(3)で実施した。

### (3) DEDプロセス技術の評価

DEDプロセスによる冷却速度を考慮した合金組織予測を実現するため、(2)で計測したデータを活用しながら、溶融凝固過程のプロセスシミュレーションや合金組織形成シミュレーションを用いて溶融池における合金化挙動の解明と組織制御技術の構築に取り組んだ。

#### (3)-1 溶融凝固過程のプロセスシミュレーション

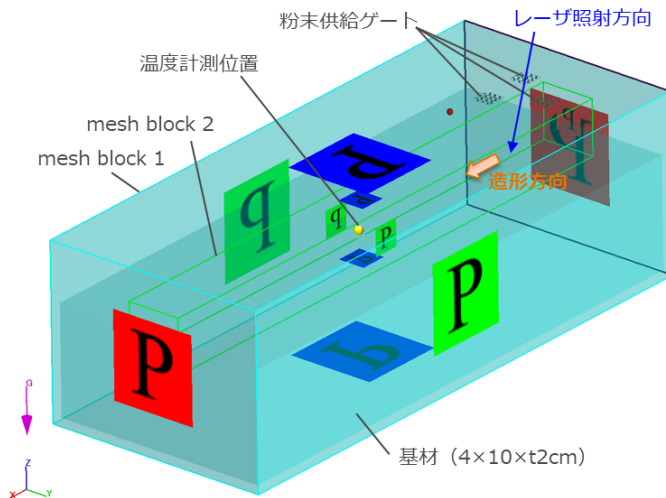
DEDプロセスでは、熱源からの入熱、溶加材や基材の熱物性、基材や大気への放熱など、プロセスを構成する様々なパラメータによって溶融池内で凝固する際の冷却速度が変わり、それに伴って合金の組織形態も変化する。プロセスパラメータは従来からの経験や実験結果に基づき決定されるが、高機能材料の創製に向けて合金組成およびプロセスパラメータの設計を効率的に進めていくためには、DEDのプロセスパラメータから冷却速度を事前予測する技術が求められる。

そこで、汎用熱流体解析ソフト「FLOW-3D」の溶接解析モジュールを用い、DEDプロセスの冷却速度の予測を行った。

##### (3)-1-1 解析パラメータの検討

冷却速度の予測精度を高めるため、(2)-2で取得した凝固時の温度計測データを指標とし、合金A (5wt%Bi狙い) のパウダDEDにおける解析パラメータの調整を行った。

図 20に解析モデルを示す。S55C-N製の基材を覆うように解析領域を設定し、計算精度向上のために肉盛部のメッシュ (mesh block 2) を細かく、計算速度向上のために肉盛部から離れた領域のメッシュ (mesh block 1) を粗くした。



mesh block 1	x方向	-1.1 ~ 9.1	cm
	y方向	-2.1 ~ 2.1	cm
	z方向	-2.1 ~ 1.1	cm
	サイズ	0.2	cm
mesh block 2	セル数	17,136	個
	x方向	-1.1 ~ 9.1	cm
	y方向	-0.5 ~ 0.5	cm
	z方向	-0.5 ~ 0.5	cm
境界条件	サイズ	0.025	cm
	セル数	652,800	個
	種別 (全方向)	Pressure	
	初期圧力	1.00E+06	dyne/cm <sup>2</sup>
	初期温度	300	K

図 20 解析モデルの設定

冷却速度の予測精度向上のためにはレーザーの出力及び分布、粉末・基材の材料物性値等の凝固時の冷却速度への影響度が高いパラメータが重要になると想定される。表 15に解析対象としたDED試験の条件を示し、表 16に設定した解析パラメータを示す。本研究では、粉末と基材の材料物性値については材料物性値計算ソフト「JMatPro」を用いて計算した値を用い、レーザーに関するパラメータを中心に検討した。

表 15 合わせ込み対象とした試験条件 (合金A : 5wt%Bi 狙い)

レーザー 入力値 [kW]	レーザー 加工点出力 [kW]	レーザー幅 [mm]	レーザー長 さ [mm]	溶加材 供給量 [g/min]	速度 [mm/min]	パス数
2.7	2.2	5.0	5.0	18.1	600.0	1

表 16 解析パラメータの設定

パラメータ	解析設定値	単位
レーザー出力	2.2E+10	erg
レーザー吸収率	0.35	—
レーザー多重反射	OFF	—
レーザー出力分布	Gaussian	—
レーザー出力分布_変曲点	0.1414	cm
レーザー遮断条件	Fluid fraction 0.9 以上	—
粉末_温度	578	K
粉末_密度	JMatPro計算値	g/cm <sup>3</sup>
粉末_比熱	3.58E+06 (300K) ~ 4.5E+06 (1870K) ※JMatPro計算値から設定	erg/g/K
粉末_熱伝導	JMatPro計算値	erg/cm/s/K
粉末_潜熱	1.73E+09 ※JMatPro計算値から設定	erg/g
粉末_潜熱放出パターン	Linearly with Temperature	—
粉末_供給数	1.80E+05	個/s
粉末_粒径	50	μm
粉末_射出速度	600	cm/s
粉末_粘度	0.042 ※JMatPro計算値から液相線温度 ~1870Kの平均値を設定	g/cm/s
基材_密度	JMatPro計算値	g/cm <sup>3</sup>
基材_比熱	JMatPro計算値	erg/g/K
基材_熱伝導	JMatPro計算値	erg/cm/s/K
基材_潜熱	2.40E+09 ※JMatPro計算値から設定	erg/g
基材_潜熱放出パターン	Linearly with Temperature	—
基材_粘度	JMatPro計算値	g/cm/s
plume scattering	OFF	—

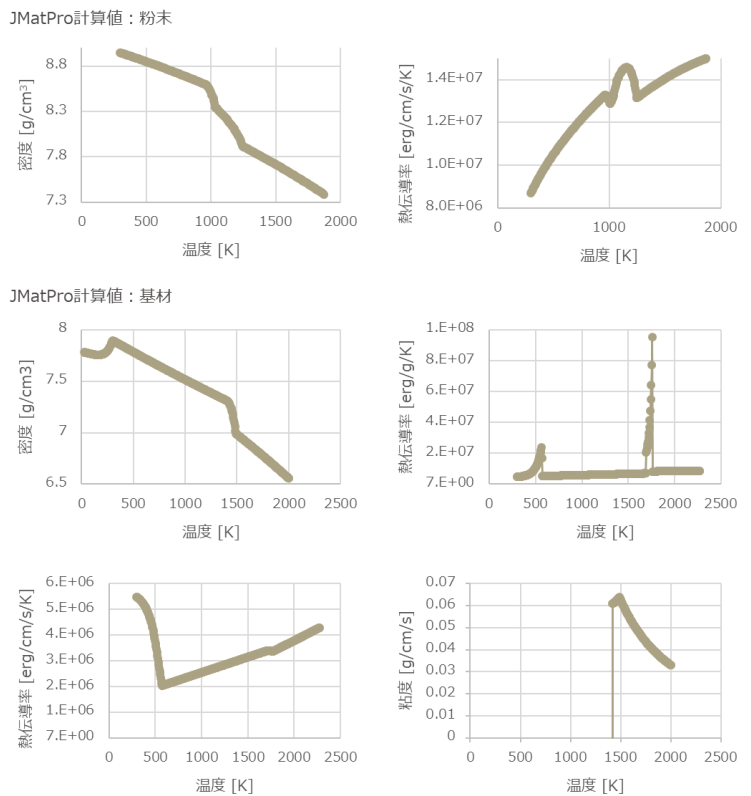


図 21にDED試験で用いた装置のレーザー出力分布の計測結果とレーザー出力分布を変えた場合の凝固時の温度カーブ予測結果を示す。使用したレーザーの出力分布は、レーザー照射面全体に様な出力特性を持つ完全なトップハット型ではなく、ガウシアン分布に近い形をしている。それら2つのレーザー出力分布を用いて解析すると、トップハット型では基材直上の溶融池の到達温度が実測値よりも明らかに低い値となり、組織形成に寄与する固液共存温度域（約970℃～670℃）における凝固速度の予測精度が非常に低い。一方、ガウシアン分布ではピーク温度は異なるものの、固液共存温度域における温度カーブの形状が実測に近い形で予測できている。以上のことから、レーザー出力分布を実装置の条件に合わせることで解析精度を高める上で非常に重要であるといえる。

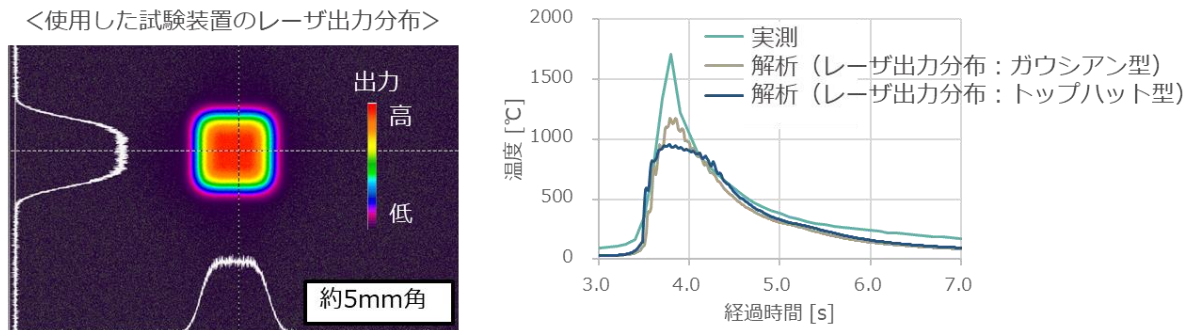


図 21 レーザ出力分布の計測値および解析結果への影響

また、(2)-1で取得したハイスピードカメラの映像からも分かるように、本研究のDEDプロセスでは希釈が少ない熱伝導型のビードが形成されており、レーザーは一度溶融池が形成されるとそのほとんどが溶融池に対して照射され、基材表面に合金が形成されていく。使用したレーザーの波長域は約1 μmであり、純銅での吸収率は約6%と非常に吸収効率の低い波長域である。しかし、吸収



率を変えた解析を実施すると、図 22のように吸収率6%では十分な入熱が起きずに解析上ではビードの形成が成り立たなかった。金属の吸収率は合金組成や表面状態（粗度や酸化状態など）によっても変化することが知られており、本研究では解析結果が実測した温度に近づく様に35%と設定した。

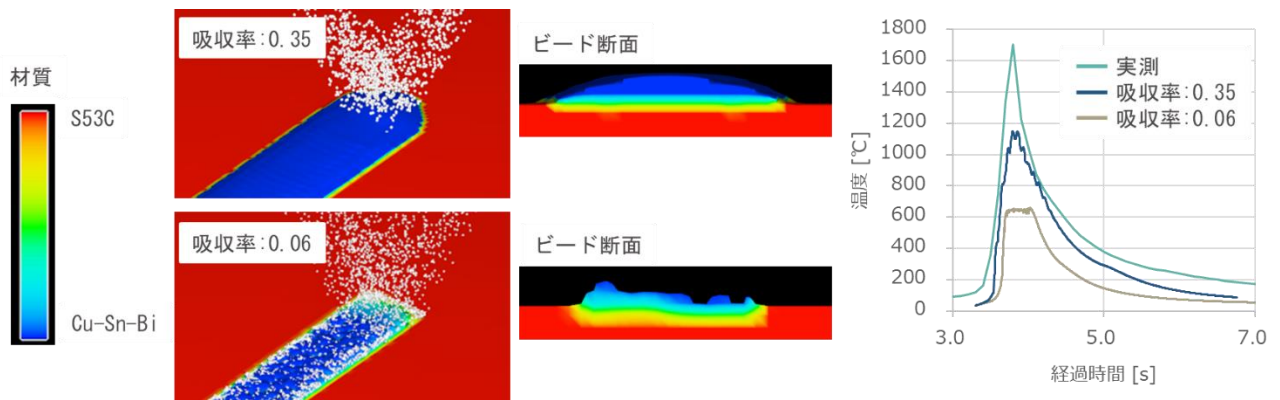


図 22 レーザ吸収率を変えた例

図 23に最終的に選定した解析パラメータ（表 16）における凝固速度予測結果を示す。実測値と比較し、金属組織の形成に影響が大きい固液共存温度域およびそれ近傍の温度カーブを概ね一致することが確認できた。

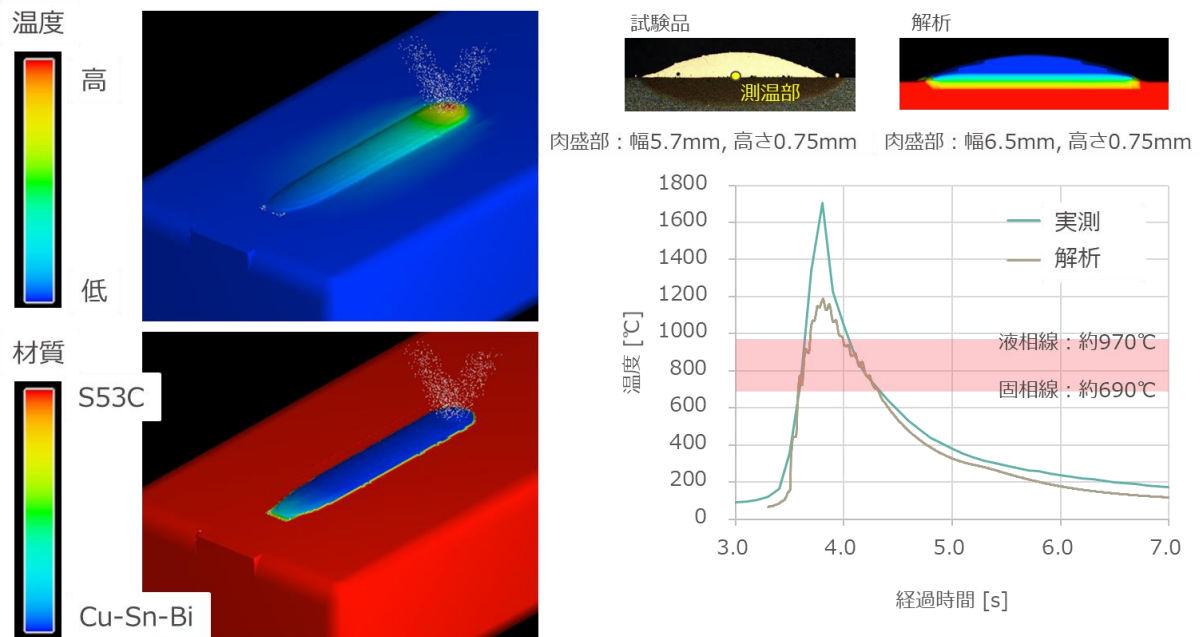


図 23 選定した解析パラメータにおける解析結果

### (3)-1-2 多パス造形時の評価

摺動材に必要な摺動面を形成するためにはビードをラップさせながら幅方向に造形を繰り返す必要があり、その過程で基材温度が上昇し、熔融池の冷却速度が変化する。そこで、(3)-1-1で対象とした試験条件（表 15）と同じ条件で、横方向に2.5mmずつシフトしながら9パス造形したDED試験を対象に、解析による温度変化を基材-肉盛界面近傍の温度実測値と比較して評価した。実測した温度カーブを図 24に示す。

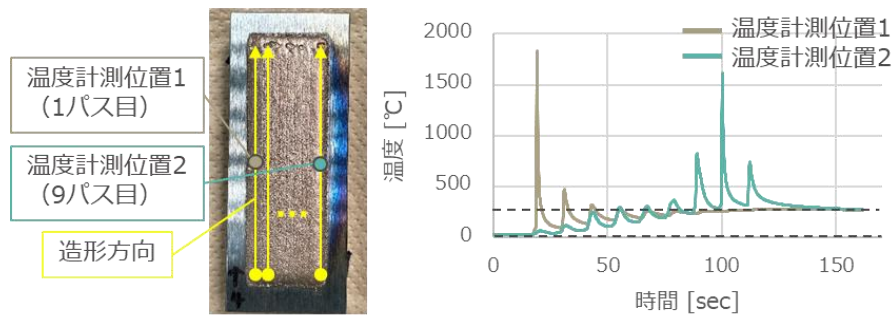


図 24 多パス造形時の温度計測結果

多パス造形の解析は、図 20中の微細なmesh block 2が肉盛部を包括するようY方向に広げて設定して実施した。その結果を図 25に示す。5パス目までの解析を実施した所、実測値のように徐々に熱が蓄積されていく傾向が認められた。しかし、現在の解析パラメータでは実際よりも凝固完了後の温度低下が早く起きており、多パス造形時の熱履歴を正確に予測するまでには至っていない。今後、精度を高めるためには、メッシュ設定や大気への放熱設定、粉末および基材の物性値などの解析パラメータの精度を高めていく必要があると考える。

また、今回使用した計算機（プロセッサ：Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2630v4 @2.20GHz 2.20GHz (2プロセッサ)、実装RAM：64.0 GB) の処理速度では、メッシュ総数約670,000である(3)-1-1の1パスの解析を実施するために約2~3日、メッシュ総数が約3倍となる(3)-1-2の9パスの解析を5パス分完了するために約25日の計算時間を要した。多パス造形時の熱履歴を精度良く予測し、机上の材料設計に活用していくためには、さらなる高速計算手法や計算機の発展・普及が必要になる。

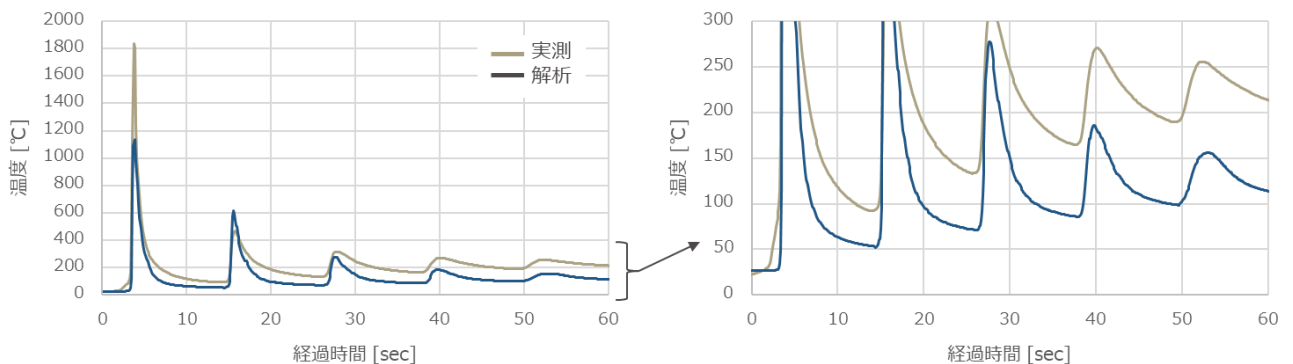


図 25 多パス肉盛の解析結果（温度測定位置 1、5 パス目まで）

### (3)-2 合金組織形成シミュレーション

冷却速度を考慮した合金組織予測のための基礎検討として、Cu-10Sn-3Agを例に、冷却速度を変化させて得た実際の合金組織と解析により得られた合金組織とを比較した。

#### (3)-2-1 比較用試料

解析結果比較用の試料として、①徐冷②急冷の2つの冷却速度で得られたCu-10Sn-3Agを用いた。①徐冷については、狙いの組成に混合した粉末を入れたるつぼを加熱し、60K/minの冷却速度で凝固させた(図 26)。②急冷については、狙いの組成に混合した粉末を用いてDED試験を実施した。徐冷組織を図 27、急冷組織を図 28に示す。

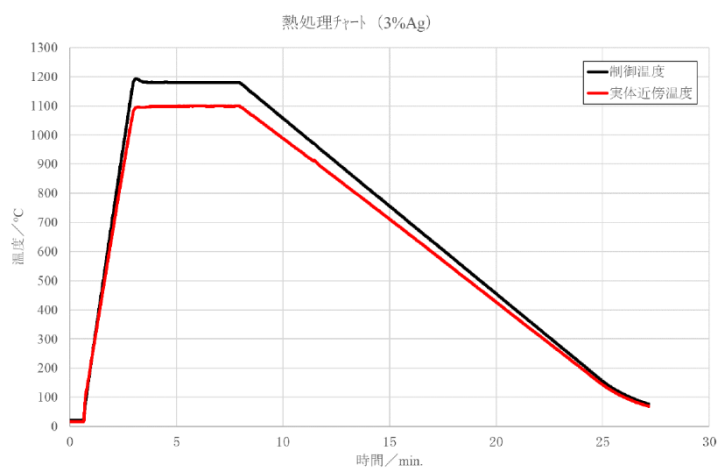


図 26 ①徐冷 試料熱処理チャート

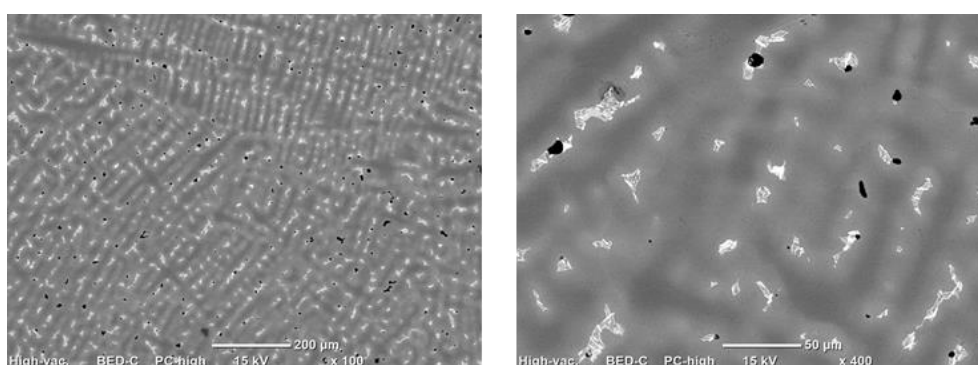


図 27 徐冷した Cu-10Sn-3Ag の合金組織 (SEM 像)

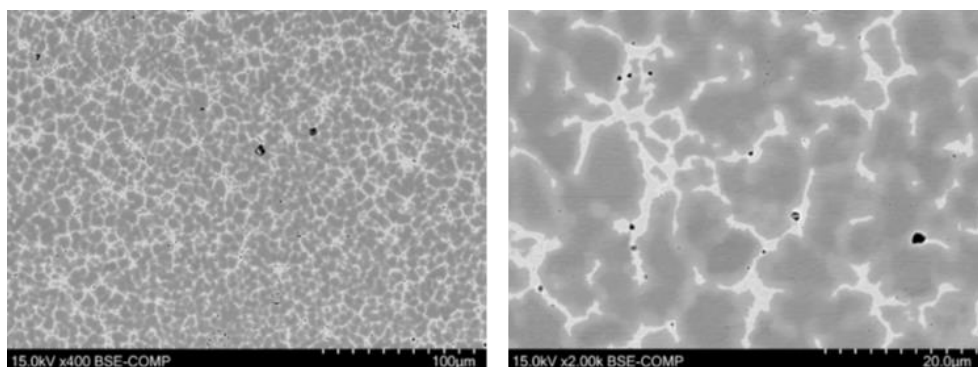


図 28 急冷した Cu-10Sn-3Ag の合金組織 (SEM 像)

### (3)-2-2 解析ソフト

解析では、以下のソフトウェア、熱力学データベース、動力学データベースを用いた。

- ・マルチフェーズフィールド法解析ソフトウェア  
ACCESS e.V. 社製 MICRESS 7.1
- ・熱力学データベース および 動力学 データベース  
Thermo-Calc Software AB製 TCCU5  
Thermo-Calc Software AB製 MOBCU5

### (3)-2-3 解析条件

#### (3)-2-3-1 元素および相

熱力学データベースを基に計算したCu-10Sn-3Agの温度対相分率図を図 29に示す。図 29より、冷却することでおよそ1260K以下の温度域において、液相(LIQUID)からFCC相が晶出し、最終的にCu主体のFCC相(FCC\_A1)、Ag主体のAg相(FCC\_A1#2)、Cu<sub>3</sub>Sn相(CU3SN)の3相となることが予想された。そこで、液相を含めた4相を計算対象とした。計算対象の相および表記を表 17に示す。

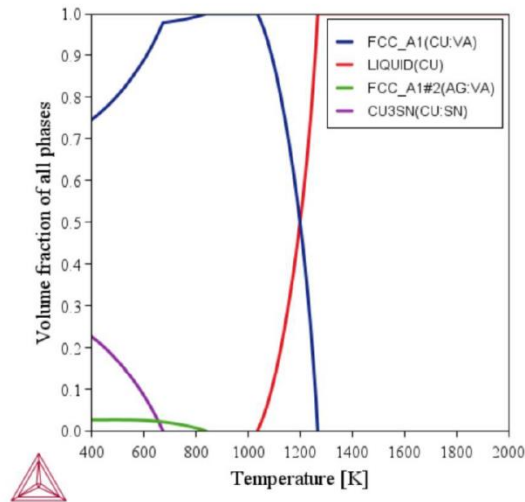


図 29 Cu-10Sn-3Ag 合金の温度対相分率図

表 17 相名表記一覧

データベース相名	表記
LIQUID	液相
FCC_A1	FCC 相
FCC_A1#2	Ag 相
CU3SN	Cu <sub>3</sub> Sn 相

#### (3)-2-3-2 計算領域および物性値等の条件

解析では、表 18に示す条件の格子サイズ、格子数を設定した。また、各金属間化合物の核生成条件は表 19に示す設定とした。初期相は計算領域全体を液相とし、組成はCu-10Sn-3Agが一様とし、温度については比較用試料と同条件の徐冷と急冷の2通り設定してそれぞれ解析した。なお急冷については(2)で得られた温度データをDEDプロセスの冷却速度の代表として用いた。温度勾配はなく全面一様の温度とした。また、各相間の界面エネルギーは標準的な値を用いた。さらに、化合物相やCu<sub>3</sub>Sn相はモル比が一定のため拡散を考慮せず、液相と固溶体として設定されるFCC相およびAg相に対しては拡散を考慮するため拡散係数を設定した。拡散係数値は動力学データベースをもとに凝固温度付近の1000K時の値を参照し、相ごとにArrheniusの式に従い温度に依存して変化するように設定した。

表 18 計算領域および物性値等の条件

項目	設定値
次元	2次元
格子サイズ	0.25 $\mu\text{m}$ $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$
格子数	200 $\times$ 200 (50 $\mu\text{m}$ $\times$ 50 $\mu\text{m}$ )
境界条件	周期境界条件
初期相	液相
温度条件	Case 1(徐冷): 初期温度 1270 K 冷却速度 60 K/min Case 2(急冷): 初期温度 1884 K 冷却速度 DED試験実測データ

表 19 各化合物の核生成条件

	核生成条件 1	核生成条件 2	核生成条件 3
核生成相	FCC 相	Ag 相	Cu <sub>3</sub> Sn 相
生成位置	液相	液相 / FCC 相界面	液相 / FCC 相界面
最大核生成個数	-	無限個	無限個
臨界過冷度	-	1 K	1 K
生成時間間隔 (生成頻度)	1 s	1 s	1 s
生成粒間距離 (生成密度)	1 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$

### (3)-2-4 解析結果

#### (3)-2-4-1 徐冷

図 30に徐冷の相分布解析結果を示す。計算開始後10.5s経過時にFCCが核生成し成長を始め、AgとSnがFCC相から液相へと拡散されながらFCC相の結晶粒が成長した。400s時点で残存液相部分にCu<sub>3</sub>Sn相が核生成し成長を始め、その後Ag相も核生成してCu<sub>3</sub>Sn相とともに成長する結果となった。700s経過時にはほぼ液相はなくなり、最終的に残存液相部分の15  $\mu\text{m}$ の大きさの円形中にAg相とCu<sub>3</sub>Sn相が偏析した。

図 31に計算終了時点のAgおよびSnの濃度を示す。円形箇所を除くと、FCC相の内部にSnが約5 wt%、FCC相の界面にSnが約12 wt%となり、Snは偏析したが固溶しておりFCC相中には化合物相として現れない結果となった。最終的に相分率は、Ag相は1.2%、Cu<sub>3</sub>Sn相は4.0%となった。

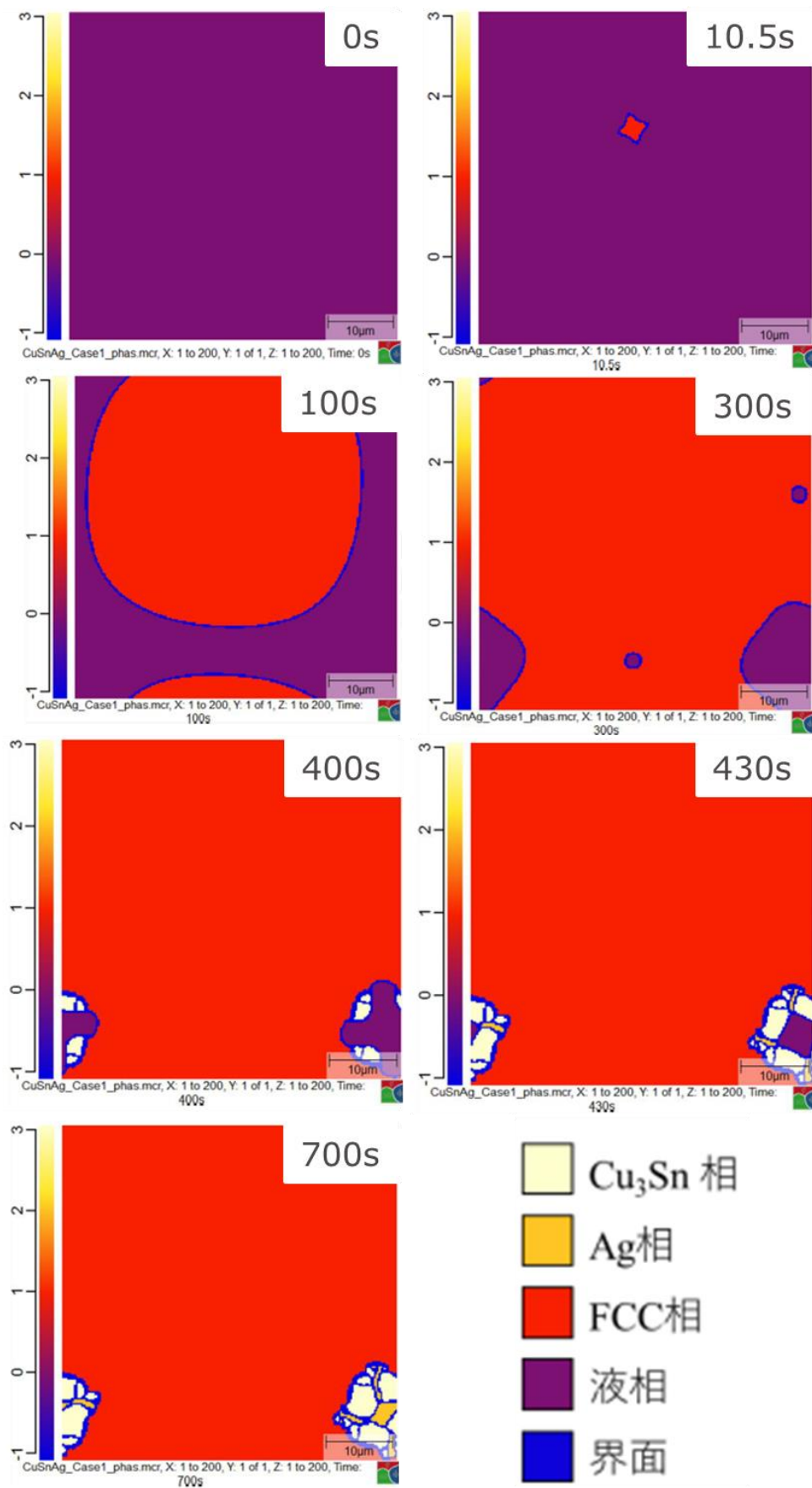


図 30 徐冷の相分布解析結果

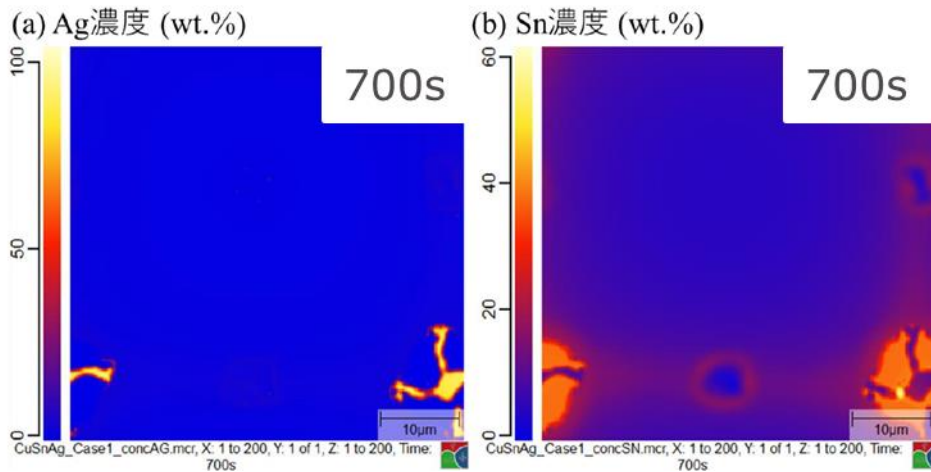


図 31 徐冷の計算終了時点における各成分の濃度

### (3)-2-4-2 急冷

図 32 に急冷の相分布解析結果を示す。計算開始後 0.2s 経過時に FCC 相が核生成しデンドライト状に成長を始めた。その後、徐冷の場合と同様に Ag と Sn が FCC 相から液相へと拡散されながら FCC 相が成長した。0.4s 経過以降に FCC 相の界面部分に  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  相と Ag 相が核生成し成長を始めた。特に  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  相は Ag 相と比べて界面の広い範囲にわたって生成された。その後、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  相量の増加および成長に伴い、Ag 相も核生成しわずかに成長し、0.8s 経過時には液相はほぼなくなった。急冷は徐冷に比べて過冷度大きく多くの核生成が起こるため、組織が細かくなるとともに、瞬時に FCC 相が成長して残留凝固部から  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  相と Ag 相が生じることでネットワーク状組織の形成が予測された。

計算終了時点の各成分元素の濃度を図 33 に示す。FCC 相の内部の Sn 濃度は約 3.5 wt% と徐冷と比べて低く、界面部分に渡って広く分布することで細かな化合物相が生成したと考えられる。最終的に相分率は、Ag 相は 1.3%、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  相は 5.0% となった。これは徐冷に比べてやや高い値であり、急冷では FCC 相内部に固溶した Ag および Sn の濃度が低くなることで、残存液相中に濃縮されたためであり、凝固速度を考慮した合金組織の予測が可能であるといえる

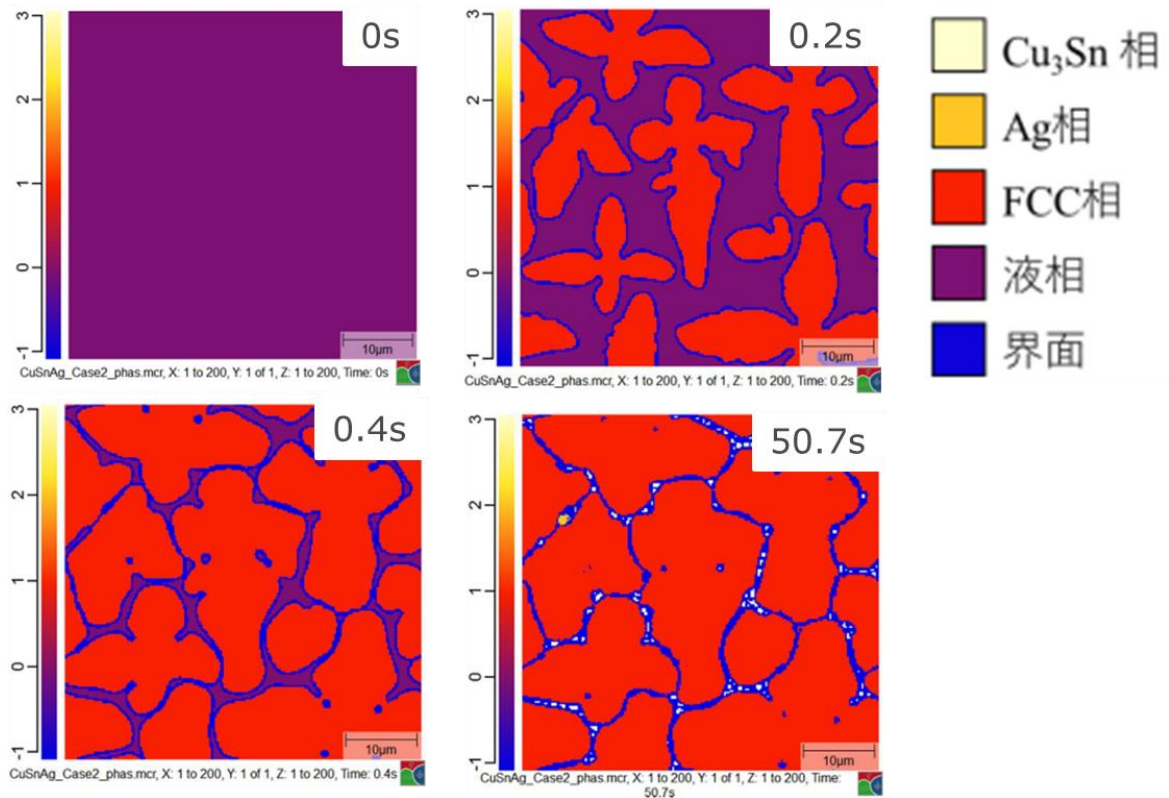


図 32 急冷の相分布解析結果

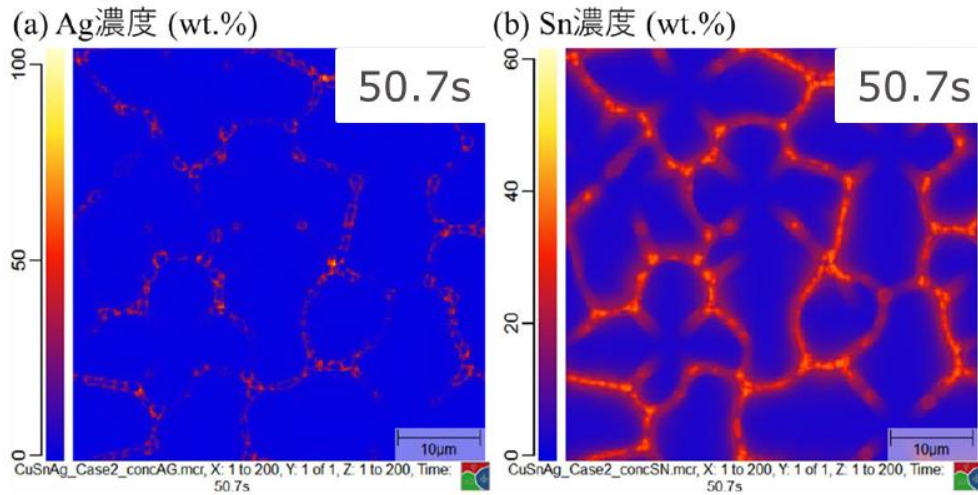


図 33 急冷の計算終了時点における各成分の濃度

### (3)-2-4-3 実組織との比較

図 34に解析領域とした $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 視野の実際の合金組織と解析結果との比較を示す。解析結果の分散相の大きさや初晶 $\alpha$ -Cu相(FCC相)の間隔が実組織と非常に近くなっている。さらに、実組織の $\alpha$ -Cu相内のSnの濃淡が解析でも確認できたこと、急冷でAg相や $\text{Cu}_3\text{Sn}$ がネットワーク状に生成する様相が解析でも予測できたことから、実際の凝固過程も解析と同様の過程で起きていると推察される。ただ、出現する相については、実際は $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ではなく $\delta$ 相であると考えられるため、実際と解析結果は異なっている。これは、今回の解析では基礎検討として計算を簡略化するべく、 $\beta$ -Cu相や $\delta$ 相など非平衡凝固で生じる相を考慮せず、Thermo-Calcで予測された平衡凝固相(FCC相、Ag相、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 相)および液相のみを計算対象としたためである。また、今後解析セルのサイズや核生成条件等を調整することで、さらに実際に近い合金組織を予測することが可能になると考える。



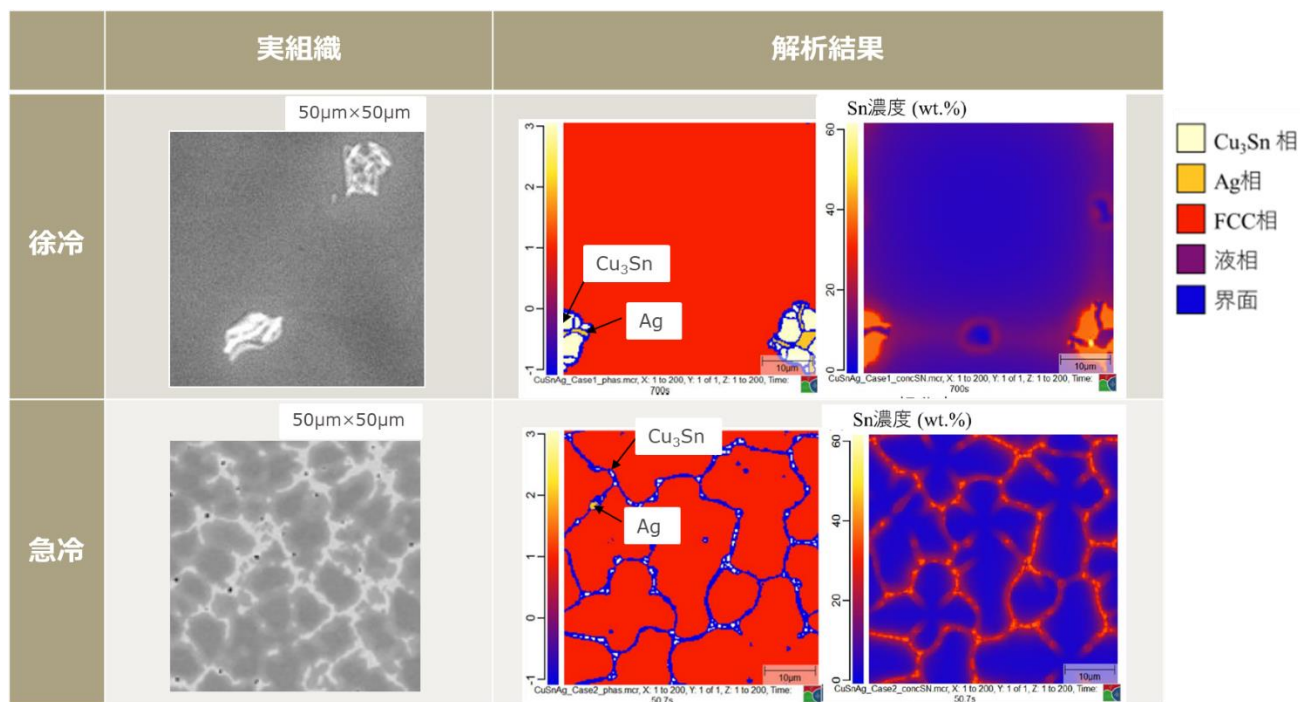


図 34 実際の合金組織と解析結果の比較

### (3)-3 小括

冷却速度を考慮した組織予測技術の高度化を進めるため、熔融凝固過程のプロセスシミュレーションや合金組織予測シミュレーションを活用した熔融池における合金化挙動の解明と組織制御技術の構築に取り組んだ。

#### 【熔融凝固過程のプロセスシミュレーション】

汎用熱流体解析ソフト「FLOW-3D」の溶接解析モジュールを用い、DEDプロセスの冷却速度の予測に取り組んだ。入熱に関する解析パラメータを調整することで、DEDのプロセス条件から合金組織の形成への影響度が大きい固液共存温度域およびその近傍の冷却速度予測結果が実測値とよく一致することを確認した。ただし、現状では低温域の冷却速度予測精度が低い点、多大な計算時間を要する点で、多パスで造形する際の熱履歴を考慮した冷却速度の予測に課題が残る。

#### 【合金組織予測シミュレーション】

マルチフェーズフィールド法解析ソフトウェア「MICRESS」を用いて凝固時の冷却速度を用いた合金組織の予測に取り組んだ。 $\alpha$ -Cu相(FCC相)の成長形態やその後形成される分散相の形態の予測結果が冷却速度に応じて変化し、実際の合金組織と傾向が一致することを確認した。さらに、 $\alpha$ -Cu相内のSnの濃化についても実組織と同様に進行していた。今後、予測精度を高めるためには、計算上考慮する相、セルサイズ、核生成パラメータ等を最適化していく必要がある。

以上より、冷却速度から合金組織を予測し、合金組成～プロセス条件～合金組織を一貫して予測・制御するための基盤技術を構築したと考える。これらのシミュレーションが十分な精度と速度で行えるようになれば、机上での合金設計および製造プロセス設計が可能になり、DEDプロセスによる熔融池での合金化技術の発展に大きく寄与する技術となる。

#### (4) 積層造形品の諸特性評価

本研究は鉛青銅CAC602に替わるPbフリー摺動材料の創製を目標としている。そこで、摺動材料に求められる諸特性を評価して基礎物性を把握するとともに、下記3項目をCAC602鑄造材と比較してDEDプロセスにより作製したPbフリー摺動材料の性能を評価した。

- 基材との界面接合強度 : 180 MPa以上
- 耐摩耗性 : 鉛青銅鑄造材 (CAC602) 同等以上
- 耐焼付き性 : 鉛青銅鑄造材 (CAC602) 同等以上

#### (4)-1 機械的特性 (硬さ)

摺動材料では、一般に高硬度であるほど耐摩耗性を有することが知られている。ただし、著しい高硬度は相手材を摩耗させてしまう恐れもある。一般的に軸受材料として用いられる青銅材料の硬度はHV60~150の範囲であることから、本研究ではCAC602同等以上かつ前述の範囲の硬度を目標とした。

#### (4)-1-1 計測方法

作製した各肉盛の硬さ計測を行った。計測はミットヨ製のマイクロビッカース硬さ試験機HM-220を用いて行い、計測荷重は100gf、計測位置は基材から0.2mm~0.4mm離れた肉盛部の任意の30点で行った。

#### (4)-1-2 計測結果

計測結果を図 35に示す。合金Dの硬さの平均値は150.3HVであり目標範囲を僅かに上回ったものの、合金D以外の合金の硬さの平均値は目標範囲内であることを確認した。

#### 【Bi含有青銅：合金A・B・C】

合金AはCAC602と比較し高硬度であった。DEDプロセスで得られた組織は鑄造組織に比べて微細であることから、硬度が増加したと考えられる。また、Bi含有量の増加に伴い硬さの低下が見られた。要因として、①軟質金属Biが増加したため、②Bi量の増加に伴いSn含有割合が低下し $\delta$ 相が減少したため、の2点が考えられる。硬度低下による耐摩耗性の低下が懸念されるが、固体潤滑成分Biがその低下分を補う可能性があるため、(4)-4-1にて耐摩耗性評価試験を行い、影響を評価した。

#### 【Ag含有青銅：合金D・E】

Ag含有量に関わらず、青銅材料としては比較的高硬度を示した。DEDプロセス特有の微細組織の影響に加え、合金DおよびEにおいては $\alpha$ 相(母相)にAgが固溶していることが確認されており、マトリックスが固溶強化されて高硬度を示した可能性がある。

#### 【S含有青銅：合金F】

合金DおよびEと同様に、青銅材料としては比較的高硬度を示した。DEDプロセス特有の微細組織の影響に加え、肉盛に基材由来のFeが混入していることが確認されており、硬質のFe系固溶体が生成された可能性がある。

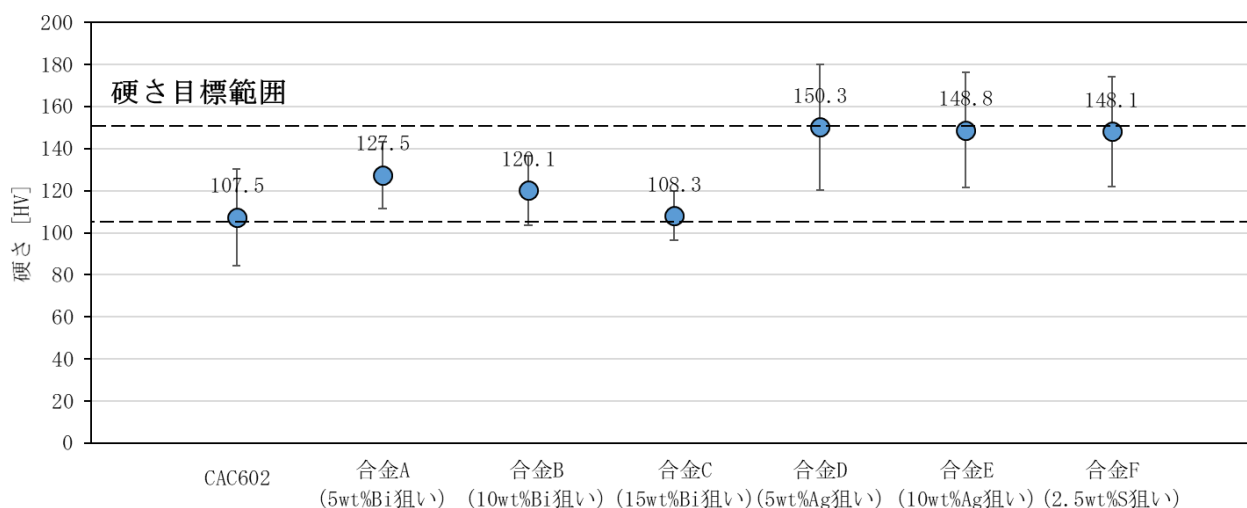


図 35 各合金の硬さ計測結果

#### (4)-2 熱物性（熱拡散係数・熱伝導率）

摺動材料同士が接触した際に摺動発熱が発生する。熱伝導が低い場合は熱が拡散せずに摺動面が高温となり、凝着まで進展することによって焼付きという甚大な摺動損傷を引き起こす恐れがある。そこで作製した合金A・D・Fの熱物性を測定し、CAC602との比較を行った。

##### (4)-2-1 計測方法

各合金の室温密度  $\rho$  は水中置換法で、熱拡散率  $\alpha$  と比熱  $C_p$  はレーザフラッシュ法で測定した。熱伝導率  $\lambda$  は室温密度、熱拡散率、比熱を乗じた  $\lambda = \rho \times \alpha \times C_p$  として算出した。

##### (4)-2-2 計測結果

計測結果を表 20に示す。合金AおよびDは熱拡散率と熱伝導率ともにCAC602と同等の値を示したが、合金Fの両測定値はCAC602よりも15%~20%程度低い値であった。合金AおよびDはCAC602と同様の相構成であるが、合金FはMn・Fe・Siが添加されており、Cu以外の元素が合金AおよびDよりも多いため熱伝導率が低くなったと考えられる。本計測結果が摺動特性に与える影響については、(4)-4-2の焼付き性評価にて確認する。

表 20 CAC602 および合金 A・D・F の熱物性測定結果

合金名	熱拡散率 [ $\times 10^{-6}$ (m <sup>2</sup> /s)]	熱伝導率 [W/(m*K)]
CAC602	15.1 [—]	50.0 [—]
合金A (5wt%Bi狙い)	15.2 [1.01]	48.6 [0.97]
合金D (5wt%Ag狙い)	14.9 [0.99]	47.9 [0.96]
合金F (2.5wt%S狙い)	12.8 [0.85]	40.8 [0.82]

[ ]内はCAC602の測定値に対する割合を示す

#### (4)-3 基材との接合強度

摺動材料同士が接触した際に、摺動方向に対してせん断力が加わる。摺動材料が肉盛などの表面被膜の場合、被膜と基材の接合強度が低い場合にはせん断力を受けて被膜が剥離し、摺動性が失われる・剥離片が発生しコンタミとなるなどの悪影響を及ぼす。当社ではCAC602相当の溶接用ワイヤを用いて、DEDプロセスにより鋼基材上に肉盛を作製した実績があり、本研究ではその際の接合強度の平均値を目標値として設定した。

#### (4)-3-1 計測方法

作製した肉盛の接合強度を評価する手法として、以下に示すせん断試験を採用した。肉盛厚さを1 mmとし、長方形断面となるように試験片を採取した。銅肉盛鋼基材界面に対しせん断荷重がかかるように長辺を押し込んで荷重を負荷し、肉盛が破断した際の荷重から接合強度を算出した。せん断試験片の採取要領を図 36に、せん断試験の様相を図 37に示す。接合強度の異方性について評価するため、肉盛方向に対して垂直および平行方向から試験片を採取した。

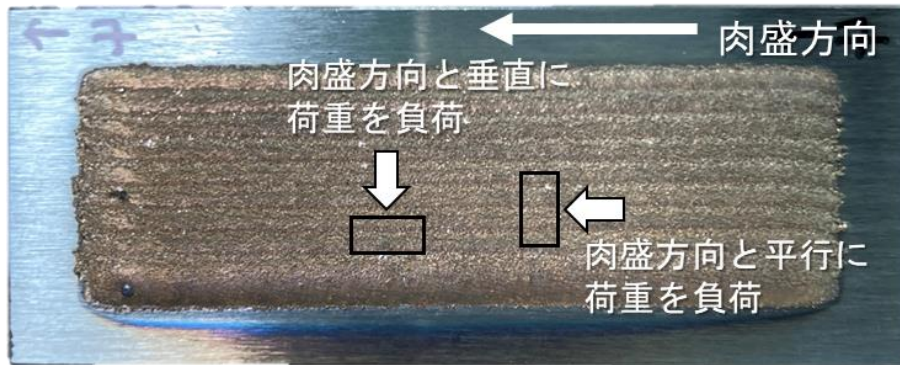


図 36 せん断試験片の採取要領

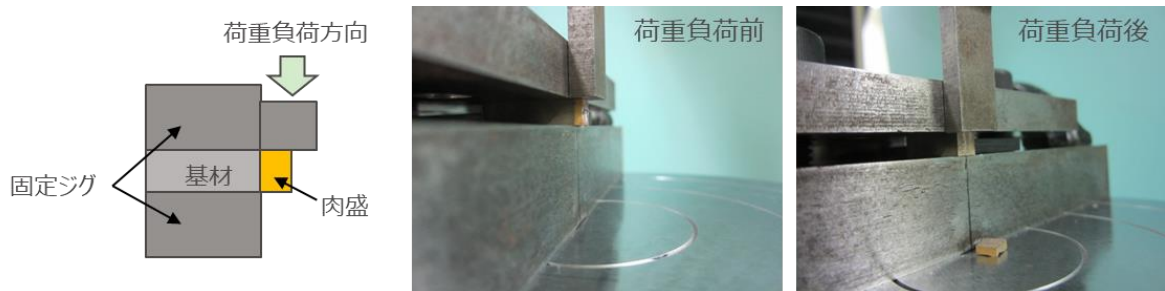


図 37 せん断試験の様相

#### (4)-3-2 測定結果

接合強度の測定結果を図 38 に示す。測定は各分散成分を加えた合金の代表組成である合金 A・合金 D・合金 F に対して実施し、作製した肉盛の接合強度の平均値はほぼ目標値を上回っていることを確認した。いずれの合金においても、せん断試験後試験片の鉄基材側破面には銅合金が残っており、界面破断では無く肉盛内破断したと考えられる。

##### 【Bi含有青銅：合金A】

合金AはCAC602と合金組成や材料組織が類似している。これまでの知見により、DEDプロセスで作製した肉盛の材料物性も類似しており、接合強度も同等であると推定された。肉盛と平行方向に荷重を負荷した場合、接合強度の平均値は目標を達成したが、垂直方向に荷重を負荷した場合はやや下回った。接合強度が下回った要因については後述する。

##### 【Ag含有青銅：合金D、S含有青銅：合金F】

接合強度に異方性は無く、いずれの合金の接合強度も目標値を大きく上回った。これらの合金は肉盛硬さが合金Aよりも大きいため肉盛部の強度も大きいと予想され、接合強度も大きくなったと考えられる。また、合金Dでは肉盛と垂直方向に荷重を負荷した場合、接合強度が著しく低い場合があった。

【肉盛と垂直方向の接合強度低下について】

X線RT画像に示すように肉盛内部には溶接欠陥が存在し、その多くは界面付近に発生する。溶接欠陥がある部分は肉盛と基材が接合されていないことから接合強度は低く測定され、合金Aおよび合金Dにおいて接合強度が低い測定点は、界面に溶接欠陥が多く発生した個体であると推察される。また、溶接欠陥は肉盛方向に沿って列を成して発生する傾向にあることから、肉盛方向と垂直に荷重を負荷した試験片では溶接欠陥が荷重に対して垂直方向に並ぶため、肉盛方向と平行に荷重を負荷した試験片よりも溶接欠陥による強度低下が生じる可能性が高かったと考えられる。

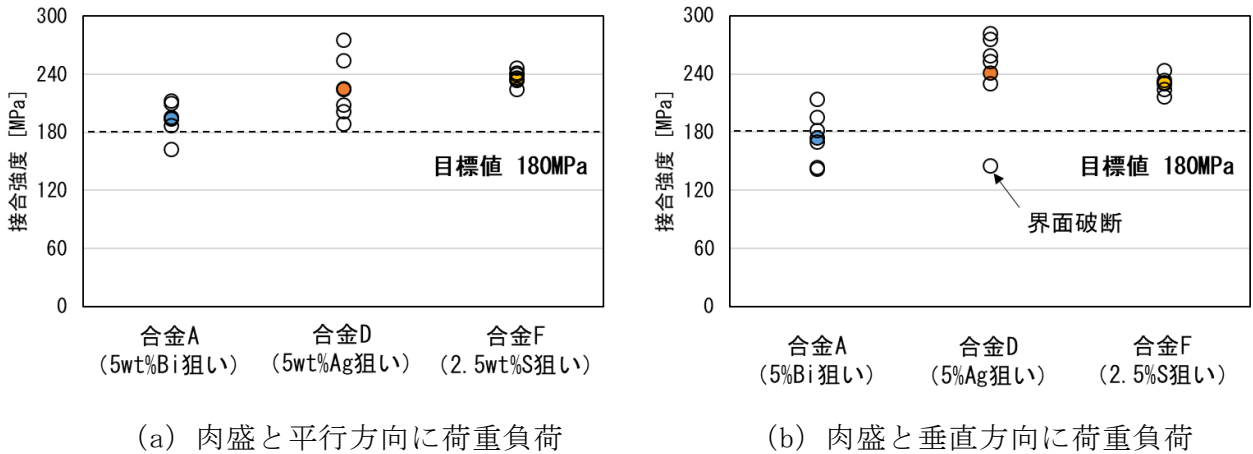


図 38 接合強度の測定結果

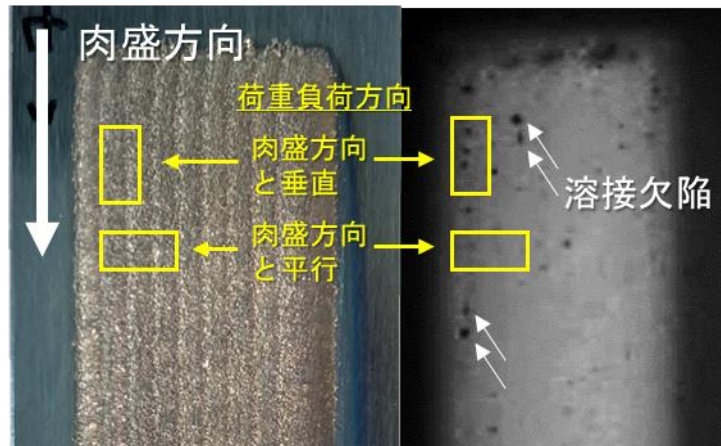


図 39 肉盛外観と X 線 RT 画像

(4)-4 摺動特性

鉛青銅は機械的特性が良いこと、Pbを含有しなじみ性が良いことから、軸受けなどの摺動部品に用いられている。その中でもCAC602は機械的特性の高さから、耐摩耗性を必要とする部品に多く用いられている。そのため、CAC602の代替となる材料の摺動特性の評価項目として耐摩耗と耐焼付き性（なじみ性）の2点を挙げ、それぞれの特性をCAC602と比較評価した。

(4)-4-1 耐摩耗性

(4)-4-1-1 試験方法

ピンオンディスク試験（図 40）によって評価した。一定荷重・一定速度の条件下でピン試験片（銅合金）とディスク試験片（SUJ2）を摺動距離10,000mとなるように摺動させ、試験後のピン試験片の重量減少量を測定し摩耗量の大小を比較した。

試験条件を表 21に示す。

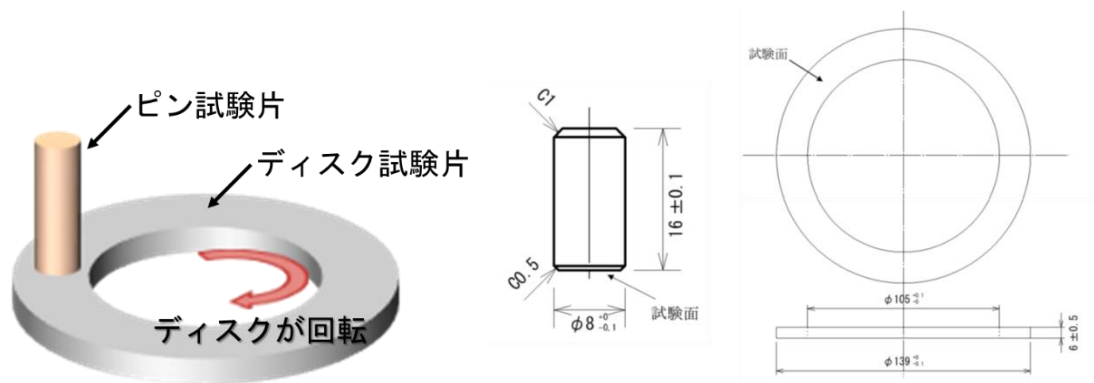


図 40 ピンオンディスク試験概要および試験片形状（左：ピン、右：ディスク）

表 21 耐摩耗性評価試験条件

設定項目	設定条件
荷重	200 N
摺動速度	7.5 m/sec
潤滑油	ISO VG46相当
温度	室温
試験距離	10000 m
潤滑条件	オイル吹付け（100mL/min）
ピン試験片材質	各種銅合金
ピン試験片形状	図 40参照（肉盛厚さ0.6mmに調整）
ディスク試験片材質	軸受け鋼SUJ2（表面硬度HRC60程度）
ディスク試験片形状	図 40参照
ディスク試験片仕上げ	機械加工面（Ra0.85 μm狙い）
測定項目	試験前後のピン試験片重量

#### (4)-4-1-2評価結果

耐摩耗性の評価結果を図 41に示す。作製したいずれの合金も、CAC602よりも耐摩耗性を有する結果となった。

##### 【Bi含有青銅：合金A・B・C】

Biの添加量を増すに従い、摩耗量は減少する傾向にあった。Bi添加量の増加に伴い材料の硬さは低下したが、Biが固体潤滑成分として有効に機能して摩擦を低減したことで耐摩耗性が向上したものと考えられる。特にBiを15wt%添加することで、硬さが30%程度高い合金D・E・Fと同等の耐摩耗性を示した。

##### 【Ag含有青銅：合金D・E】

摩耗量はAgの添加量によらず同等であった。α相に固溶したAgにより母材硬さが向上した結果、CAC602よりも耐摩耗性が向上したものと考えられる。Ag添加量の増加によりβ-Ag相の生成量も増加しているが、今回の摺動条件においては耐摩耗性には寄与しない結果であった。

##### 【S含有青銅：合金F】

硬さの向上および固体潤滑成分Cu<sub>2</sub>Sの分散による耐摩耗性の向上が考えられる。ただし、同等の硬さである合金D・Eと同程度の摩耗量であることから、硬さの影響が支配的であったと推定される。

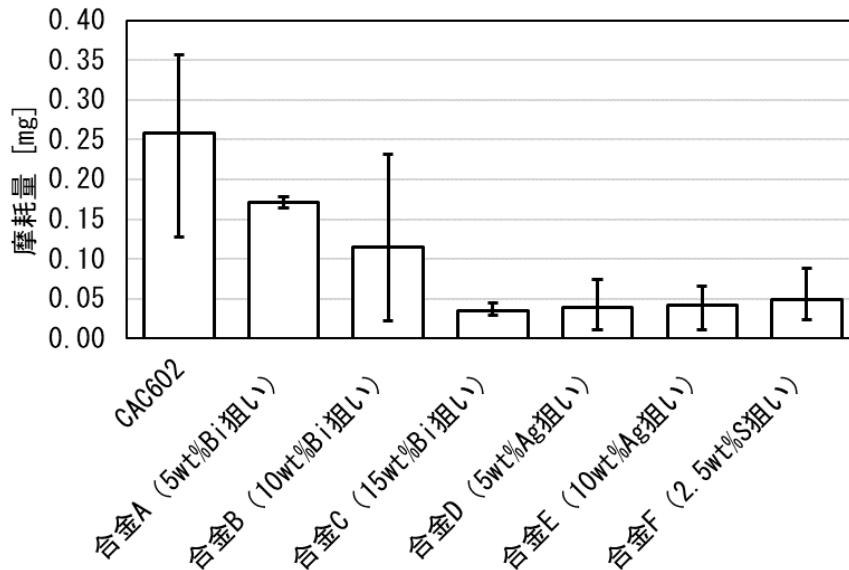


図 41 ピンオンディスク試験における各合金の摩耗量

#### (4)-4-2 耐焼付き性

##### (4)-4-2-1 試験方法

耐摩耗性と同様にピンオンディスク試験（図 40）によって評価した。一定速度でピン試験片（銅合金）とディスク試験片（SUJ2）を摺動させ、焼付きが発生するまでピン試験片の押付け荷重を徐々に増加させ、焼付き限界荷重の大きさを比較した。焼付き発生の判断基準は、①摩擦係数とピン試験片温度が異常増加する、②定常状態からの差異が見受けられる、のいずれかが発生することとした。

試験条件を表 22に示す。

表 22 耐焼付き性評価試験条件

設定項目	設定条件
荷重	初期荷重100 N、50Nステップ増加
荷重負荷条件	設定荷重で1.5min保持
摺動速度	7.5 m/sec
潤滑油	ISO VG46相当
温度	室温
潤滑条件	オイル塗布（ディスク試験片に50mL塗布）
ピン試験片材質	各種銅合金
ピン試験片形状	図 40参照（肉盛厚さ0.6mmに調整）
ディスク試験片材質	軸受け鋼SUJ2（表面硬度HRC60程度）
ディスク試験片形状	図 40参照
ディスク試験片仕上げ	鏡面仕上げ
測定項目	焼付き発生時の荷重

##### (4)-4-2-2 評価結果

耐焼付き性の評価結果を図 42に示す。合金AおよびBはCAC602よりも耐焼付き性に劣り、合金C・D・E・FはCAC602と同等以上の耐焼付き性を有する結果となった。

#### 【Pb含有青銅：CAC602】

ベンチマークである CAC602 の試験における摩擦係数と温度のグラフの一例を図 43 に、試験後の摺動面の観察結果を図 44 に示す。試験時間 25 分過ぎに摩擦係数および試験片温度が急激に上昇し焼付きの様相を示した。

摺動面ではPbが摺動試験前よりも粗大化し、摺動方向に引き延ばされた様子が確認された。摺動によるせん断力を受けてPbが塑性変形したものと推察され、このように容易に塑性変形することから、Pbは固体潤滑成分として機能し、焼付き限界荷重の増加させる効果を発揮すると推察される。

#### 【Bi含有青銅：合金A・B・C】

合金A・B・Cの試験における摩擦係数と温度のグラフの一例を図 45 に、試験後の摺動面の観察結果を図 46、図 47、図 48 に示す。

Biの添加量が5wt%の場合、摺動面では粒子状のBiが観察された(図 46)。摺動前のBiと比較すると粗大になっているものの、Pbのように摺動方向に引き延ばされた様子は見受けられなかった。このことからPbとBiは固体潤滑成分としての効果を発揮する条件が異なると予想される。すなわち、Biは摺動によるせん断力を受けても容易に塑性変形せずに粒状を保ったため、固体潤滑成分として十分に機能せずに早期の焼付きに至ったものと推定される。

しかしBiの添加量を増すに従い、焼付き限界荷重は増加する傾向にあった。Biの添加量が10wt%および15wt%の場合、CAC602におけるPbと同様に摺動面ではBiが粗大化し、摺動方向に引き延ばされた様子が確認された。Biを多量に添加することで固体潤滑成分として有効に機能するようになり、耐焼付き性が向上したものと考えられる。特にBiを15wt%添加することで、CAC602よりも優れた耐焼付き性を示した。

#### 【Ag含有青銅：合金D・E】

合金D・Eの試験における摩擦係数と温度のグラフの一例を図 49 に、試験後の摺動面の観察結果を図 50、図 51 に示す。その他の合金とは異なり、焼付きにより摩擦係数が異常に増加する様相が見受けられなかったが、試験時間15分過ぎあたりから摩擦係数が小刻みに上下し始めた。微小な焼付きを繰り返している状態であると考えられ、この現象が開始した時点を焼付き限界荷重と定めた。

摺動面ではSnとAgが濃化した部分が見受けられ、肉盛内に見られた $\beta$ -Ag相であると考えられる。摺動による塑性流動の様相が見受けられるものの、PbやBiのような粗大化は見られず、固体潤滑成分として作用したと推察される情報は得られなかった。また、Ag濃度によらず摺動面の様相は類似しており、本研究で用いたAg濃度において耐焼付き性はAg添加量によらず一定であった。

#### 【S含有青銅：合金F】

合金Fの試験における摩擦係数と温度のグラフの一例を図 52 に、試験後の摺動面の観察結果を図 53 に示す。

摺動面ではSが摺動前と比較して大きく粗大化し、摺動方向に引き延ばされた様子が確認された。また、同一箇所からはCuも検出されており、SEM-EDX分析からCu<sub>2</sub>Sの状態が存在しているものと推定される(図 54)。Cu<sub>2</sub>Sなどの硫化物は固体潤滑成分として知られており、良好な耐焼付き性が得られたと考えられる。また、合金Fの肉盛中のS含有量は1.6wt%でありCAC602におけるPbの半分以下の含有量であるが、焼付き限界荷重はCAC602と同等であった。熱物性評価において、諸特性がCAC602よりも20%ほど低かったが、耐焼付き性には大きな影響を与えなかった。Sの添加量を増して狙い値である2.5wt%やPbと同等の5wt%を添加することができれば、CAC602を大きく凌駕する耐焼付き性を有する摺動材料を創製できる可能性がある。



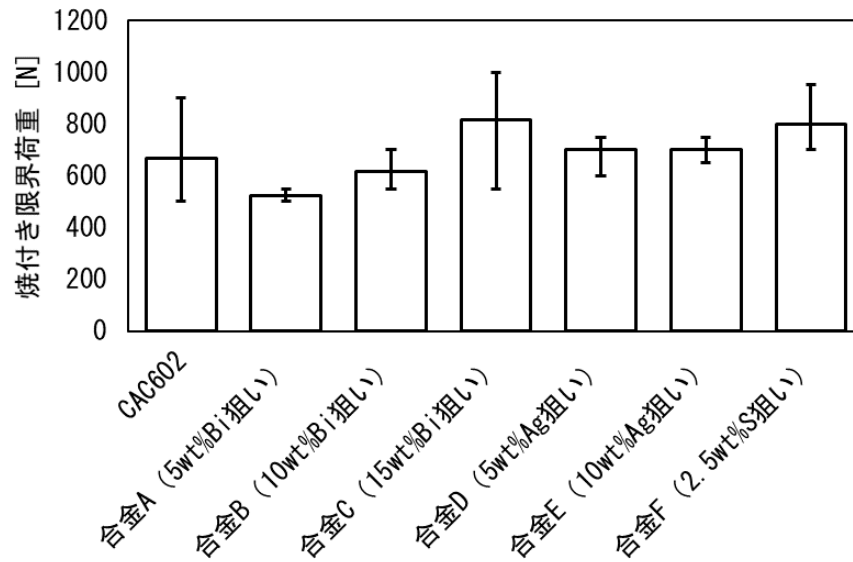


図 42 ピンオンディスク試験における各合金の焼付き限界荷重

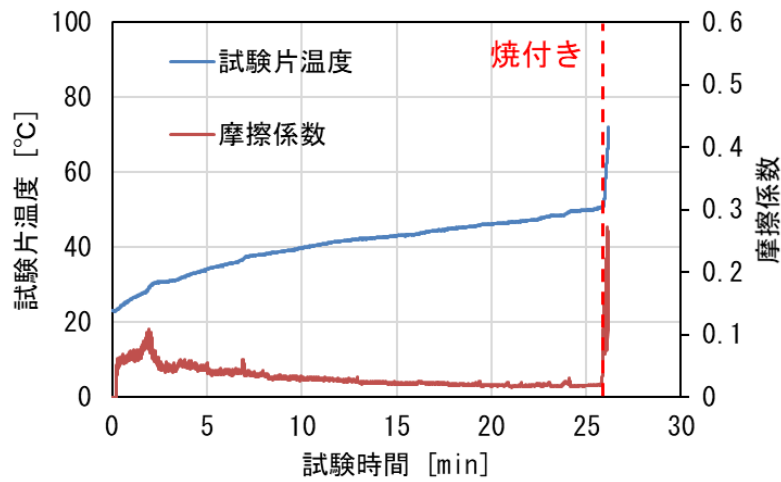


図 43 CAC602 の試験波形例

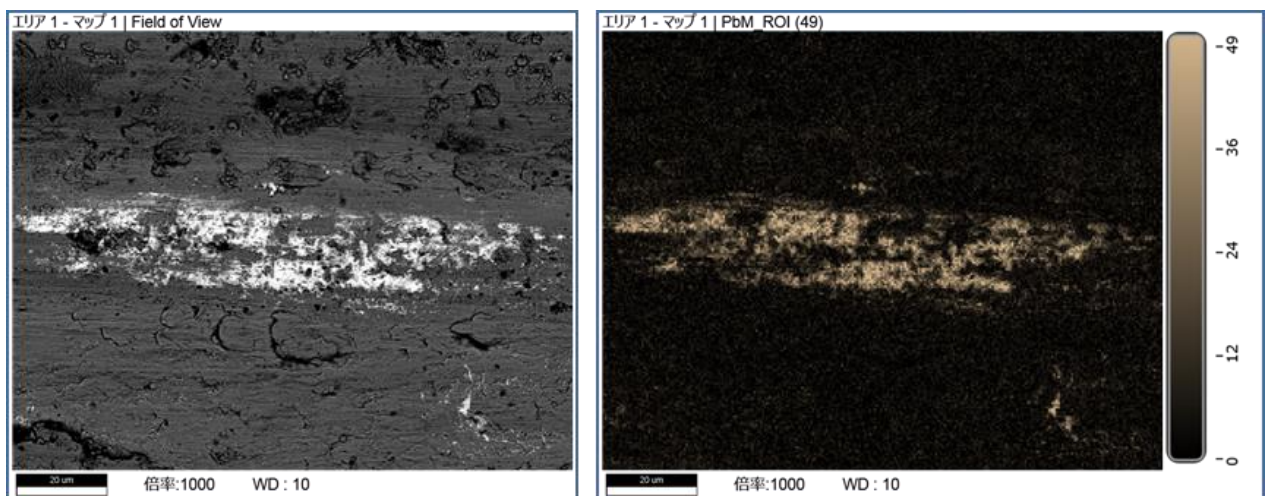


図 44 CAC602 の焼付き試験後の摺動面の SEM 像と EDX 分析結果

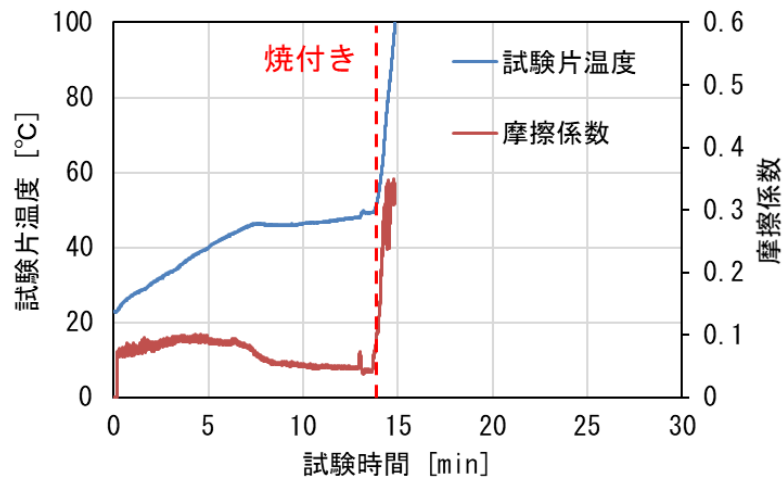


図 45 合金 A (5wt%Bi 狙い) の試験波形例

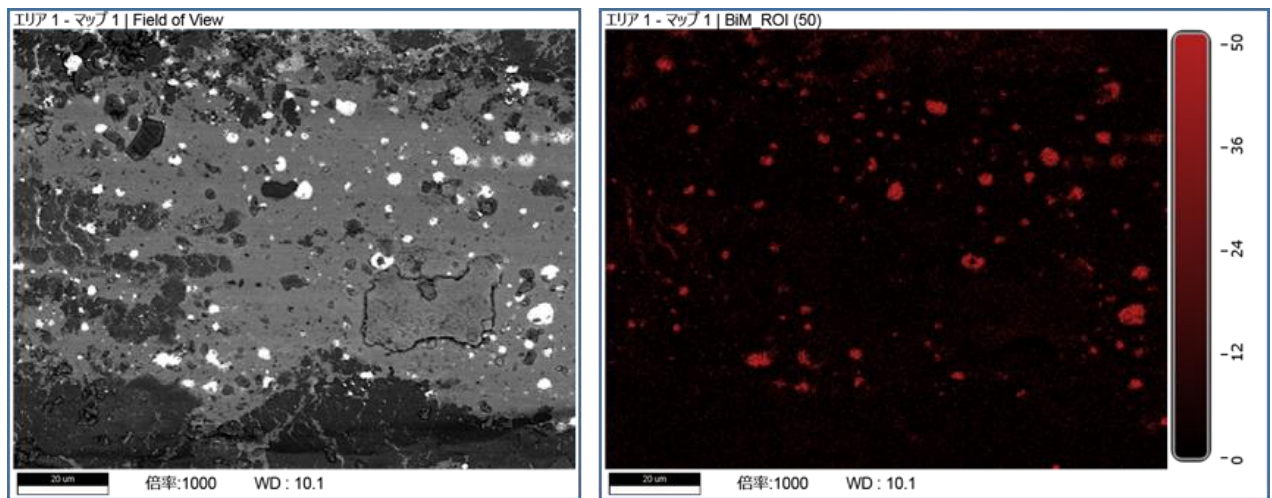


図 46 合金 A (5wt%Bi 狙い) の焼付き試験後の摺動面の SEM 像と EDX 分析結果

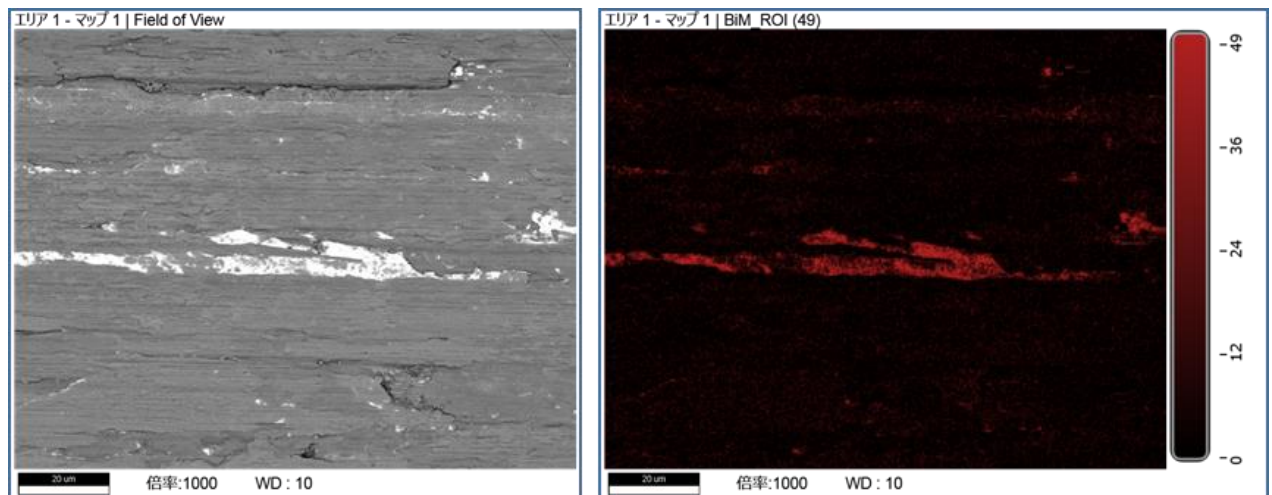


図 47 合金 B (10wt%Bi 狙い) の焼付き試験後の摺動面の SEM 像と EDX 分析結果

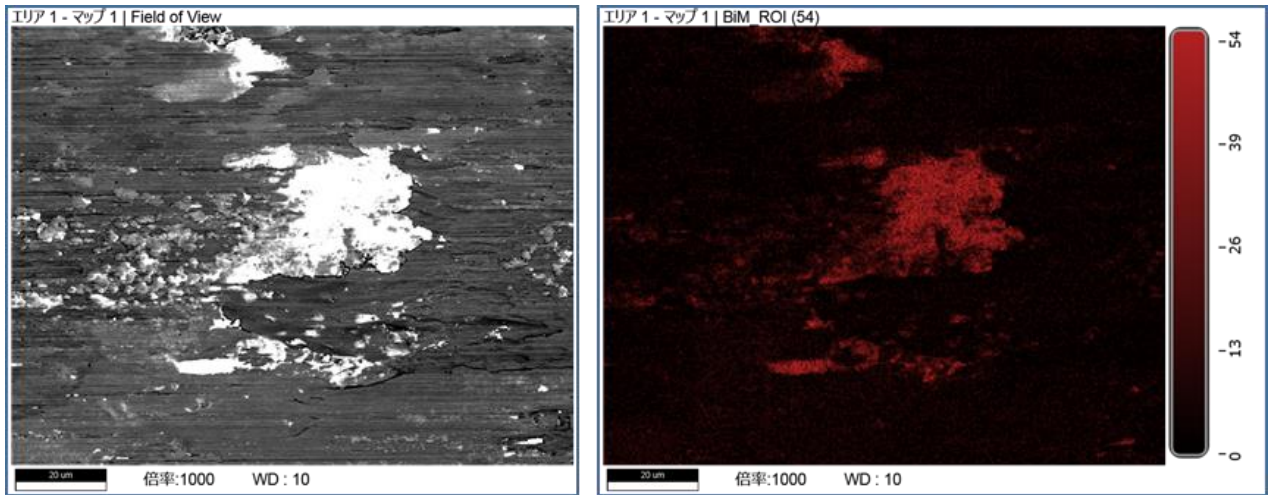


図 48 合金 C (15wt%Bi 狙い) の焼付き試験後の摺動面の SEM 像と EDX 分析結果

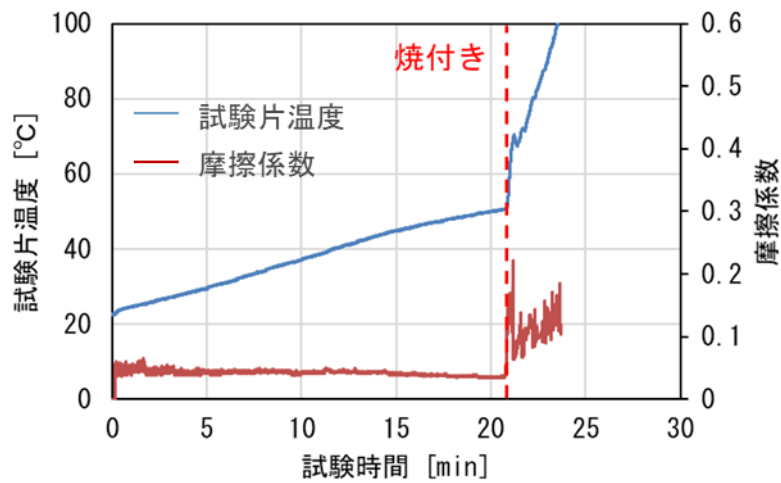


図 49 合金 D (5wt%Ag 狙い) の試験波形例

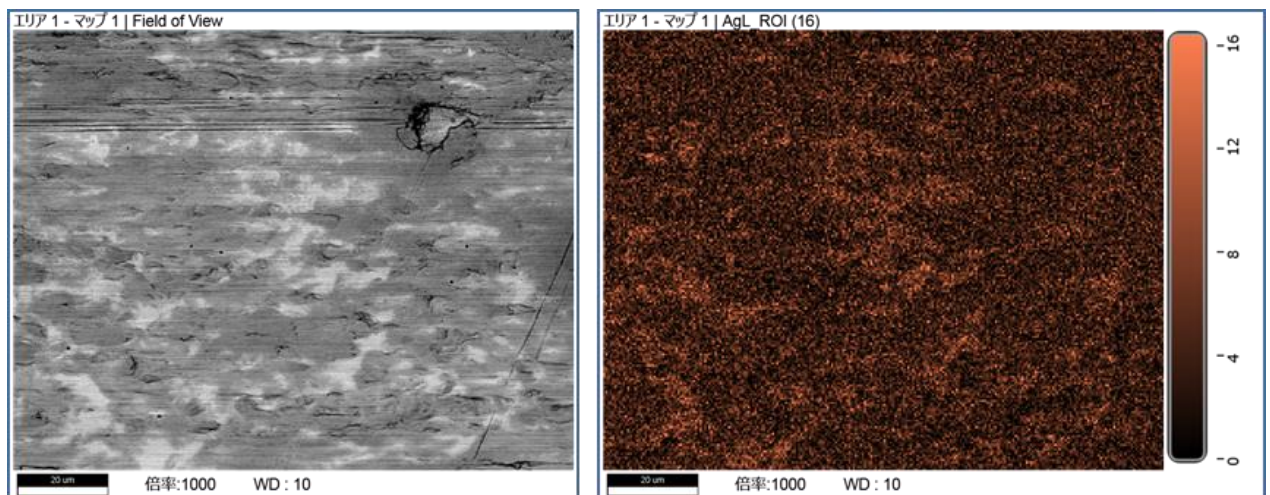


図 50 合金 D (5wt%Ag 狙い) の焼付き試験後の摺動面の SEM 像と EDX 分析結果

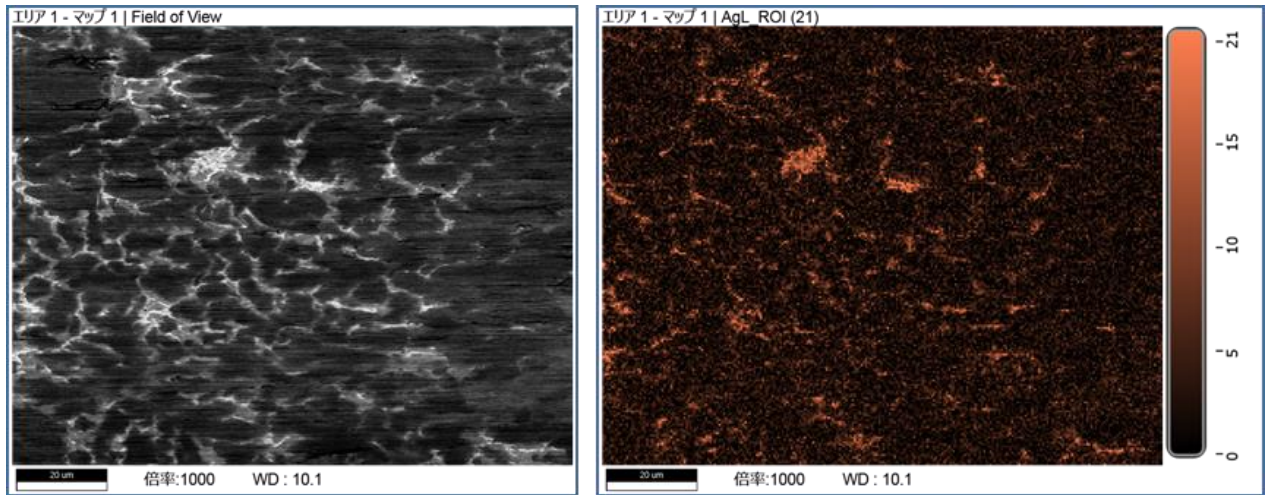


図 51 合金 E (10wt%Ag 狙い) の焼付き試験後の摺動面の SEM 像と EDX 分析結果

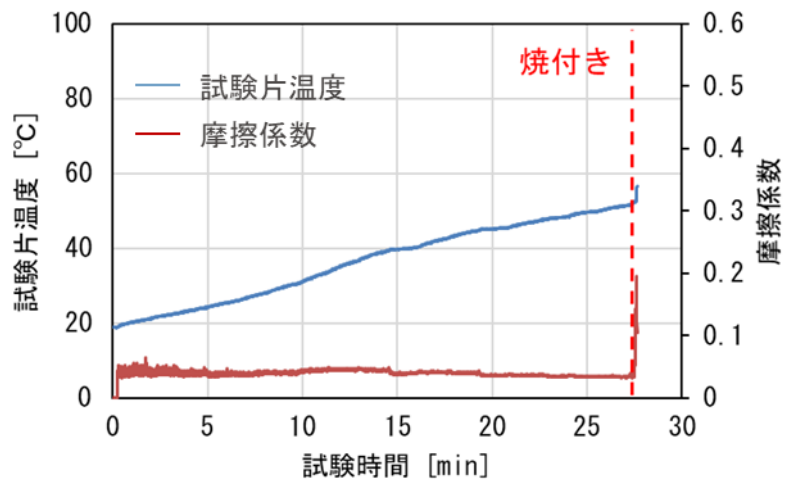


図 52 合金 F (2.5wt%S 狙い) の試験波形例

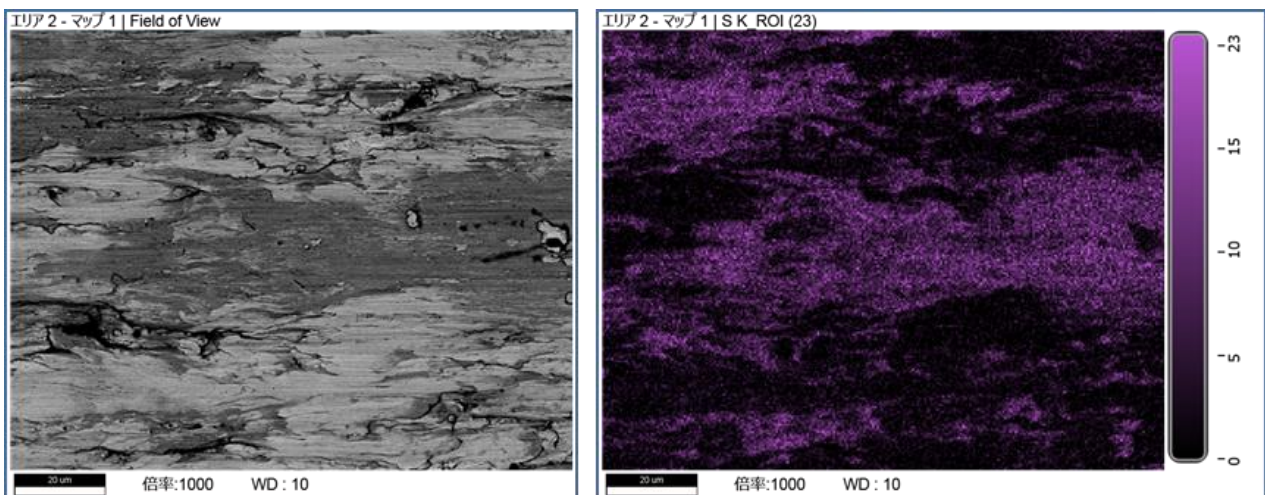
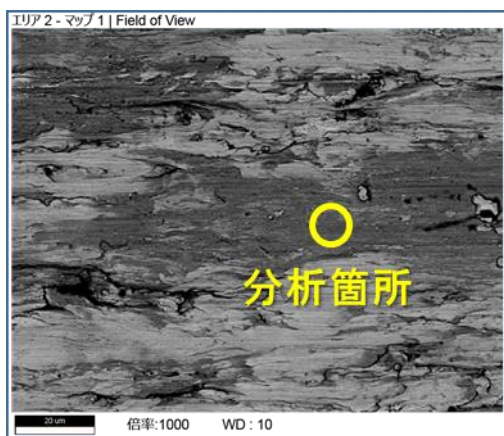


図 53 合金 F (2.5wt%S 狙い) の焼付き試験後の摺動面の SEM 像と EDX 分析結果



元素	原子数%
Cu	68.0
S	28.8
Fe	3.2

図 54 合金 F (2.5wt%S 狙い) の焼付き試験後の摺動面の EDX 半定量分析結果

#### (4)-5 小括

鉛青銅CAC602を代替するPbフリー摺動材料として作製した各合金の諸特性を評価した。

##### 【基材との界面接合強度】

作製したいずれの合金も基材と肉盛部の接合強度の平均値は目標値を上回っていることを確認した。一部、接合強度が低い測定結果を得ており、界面に発生した溶接欠陥により基材と肉盛が接合されていない部分が発生したためと推察される。溶加材の品質向上や溶接条件の適正化により溶接欠陥を低減させることで、接合強度は安定して目標値を達成すると考えられる。

##### 【耐摩耗性】

作製したいずれの合金もCAC602よりも耐摩耗性を有する結果となった。DEDプロセスで作製された合金は微細組織の特徴により鑄造材であるCAC602よりも硬さが高く、良好な耐摩耗性を示したと考えられる。Bi含有青銅においては、Bi添加量が増すほど耐摩耗性は向上し、Biを15wt%添加した合金Cは最も優れた耐摩耗性を示した。Ag含有青銅やS含有青銅は固溶強化・析出強化の影響によりさらに高硬度であったと考えられ、AgやS添加量が少なくても優れた耐摩耗性を示した。

##### 【耐焼付き性】

Bi添加量が少ない合金AはCAC602よりも耐焼付き性に劣り、Bi添加量が多い合金B・CおよびAg含有青銅の合金D・E、S含有青銅の合金FはCAC602と同等以上の耐焼付き性を有する結果となった。

Bi含有青銅においては、Bi添加量が増すほど耐焼付き性は向上し、Biを15wt%添加した合金CはCAC602よりも優れた耐焼付き性を示した。CAC602のPbと同量のBi添加量ではCAC602よりも耐焼付き性は劣り、PbとBiでは耐焼付き性向上に寄与する条件が異なることが示唆された。

Ag含有青銅においては、今回の添加量および試験条件では耐焼付き性にAg添加量の依存性は見受けられなかったが、総じてCAC602よりも優れた耐焼付き性を示した。

S含有青銅においては、CAC602のPbの半分以下のS添加量でも優れた耐焼付き性を示した。摺動面ではSが摺動方向に引き延ばされた様子が観察され、硫化物が固体潤滑成分として機能したことにより、良好な耐焼付き性を発揮したと考えられる。

#### (4)-6 DEDプロセスを活用した鉛フリー銅合金の設計に関する指針

以上の内容を踏まえて、DEDプロセスを活用して鉛フリー銅合金を設計する際の指針を検討した。本研究で得られた知見を以下に列記する。

##### 【材料の高硬度化】

- 急冷凝固プロセスに特徴的な微細組織が得られることで、従来製法よりも高硬度な材料を得ることができるため、成分系を変更することなく耐摩耗性や耐キャビテーション性、疲労特性の向上が期待できる。本研究ではCAC602と合金A (5wt%Bi狙い) の比較から、20%程度の硬度上昇が確認された。

##### 【密度差のある固体潤滑成分の分散析出】

- 固体潤滑成分はその添加量を増すことで耐焼付き性を向上することができる。ただし従来製法の鋳造においては、PbやBiなどの密度が大きい元素や、硫化銅Cu<sub>2</sub>Sなどの密度が小さい化合物などは、母相との密度差に起因する偏析が発生しやすく、その添加量には製造上の上限が存在した。急冷凝固が特徴のDEDプロセスでは、1章で示したように固体潤滑成分は組織中に微細分散することが確認されており、従来製法では製造が困難な高濃度固体潤滑成分の銅合金の創製が可能となる。本研究ではCu-10Sn-0.1Fe合金に対しSは1.6wt%まで添加することができ、従来製法の約3倍量に達した。

以上のことから、設計指針として以下のことが言える。

- ① 合金組成を変更することなく硬さを増加させる特徴を利用し、耐摩耗性などの特性向上を見込む
- ② 求められる耐焼付き性のレベルに応じて固体潤滑成分を任意に添加できる、特に従来以上の耐焼付き性が求められる場合に高濃度に固体潤滑成分を添加することができる

#### 参考文献

- [1] 株式会社カイバラ. 竹内英昌、上田貴之. 耐摩耗性、耐焼付き性に優れた摺動部材用銅合金. 特開2005-60808. 2005. 3. 10
- [2] 神谷荘司、富川貴志、大城晴行、橋爪克幸 (1999) . ディーゼルエンジン用高面圧・長寿命軸受けの開発 トライボロジスト 44 (9) 、728-735
- [3] Michael Hans, Juan Carlos Tamara, Salima Matherws, Benjamin Bax, Andreas Hegetschweiler, Ralf Lautenburger, Marc Solioz and Frank Mucklich (2014) . Laser cladding of stainless steel with a copper-silver alloy to generate surfaces of high antimicrobial activity, Applied Surface Science 320, 195-199
- [4] B. Zheng, Y. Zhou, J. E. Smugeresky, J. M. Schoenung and E. J. Lavernia (2008) . Thermal Behavior and Microstructural Evolution during Laser Deposition with Laser-Engineered Net Shaping: Part I. Numerical Calculations, Metallurgical and Materials transactions A 39A, 2228-2236
- [5] 小藤 吉郎(1974), Cu-Fe-S系鋳物の結晶構造と今後の課題, 鋳物学会誌 11 12-23
- [6] I. Smurov, M. Doubenskaia, A. Zaitsev (2012) . Complex analysis of laser cladding based on comprehensive optical diagnostics and numerical simulation, Physics Procedia 39, 743-752

#### 4. 委託業務全体の成果

##### 4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

本研究を進める中で、DEDプロセスによる特徴的な合金組織の発現には、DEDプロセスの施工条件以外に、粉末の状態が影響するという新たな知見が得られた。

Agを添加元素として用いた合金系について、(1)-5-2-2ではCu-Sn粉末とAg粉末の混合粉末を用いたDEDプロセスで作製した合金の組織観察結果を示したが、本研究においてAgでコーティングしたCu粉末とSn粉末の混合粉末を用いたDEDプロセスも実施しており、そこではAgやSnが $\alpha$ -Cu相に固溶して単相化した様相の非平衡状態の合金組織が得られた。その合金組織のAg含有量はICP-AES分析による結果から約3wt%であり、図 55より同等の成分における合金組織と比較しても明らかに異なっている。さらに、 $\alpha$ -Cu相単相となった合金に対して300°C・20時間の熱処理（時効処理）を行うと、Agを含む相が粒界および粒内に偏析した様相が確認されたことから、Agが $\alpha$ -Cu相中に固溶していた事が示唆される(図 56、図 57)。

以上の溶加材粉末の状態による合金組織への影響は本研究期間において十分な検証が行えていないが、DEDプロセスによる特徴的な合金組織を作り込み、新機能性材料を創製するに当たって重要な現象であり、今後本研究を発展させるための研究課題である。

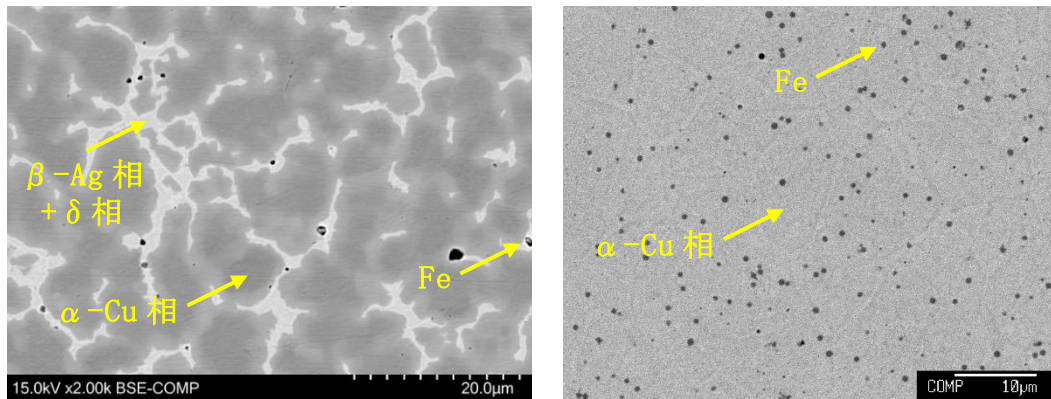


図 55 DED プロセスによる合金（3wt%Ag）の断面組織  
(溶加材 左：Cu-Sn 粉末+Ag 粉末 右：Ag でコーティングした Cu 粉末+Sn 粉末)

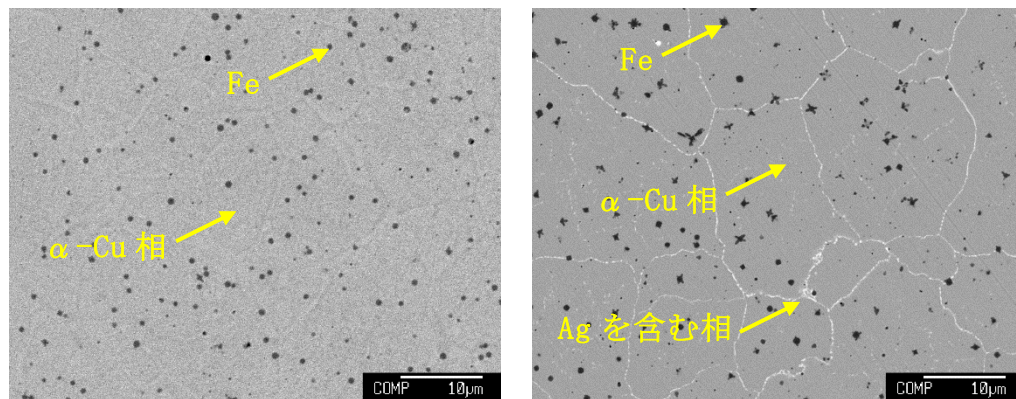


図 56  $\alpha$ -Cu 相単相となった合金（3wt%Ag）の断面組織（左：未熱処理、右：時効処理後）

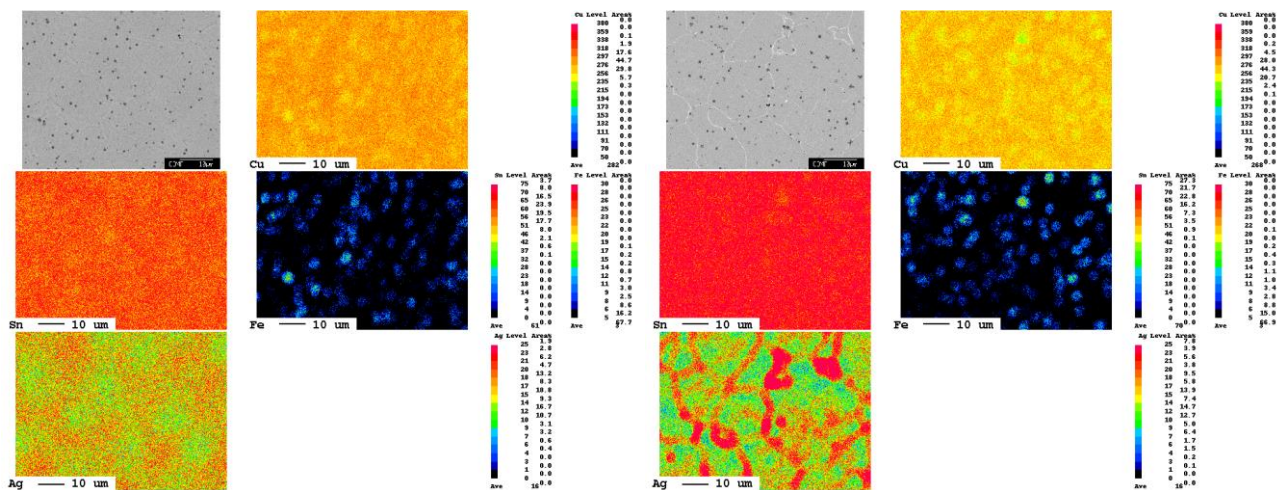


図 57  $\alpha$ -Cu 相単相となった合金 (3wt%Ag) の EPMA 結果 (左 : 未熱処理、右 : 時効処理後)

#### 4. 2 研究課題の発展性 (間接的成果を含む)

本研究では環境負荷物質であるPbを含まない摺動材料を、DEDプロセスを活用して創製することを試み、DEDプロセスの特徴である急冷凝固の特徴を活かして、铸造では成し得ない成分の合金を開発することができた。この研究成果により従来製法では合金化が不可と考えられた、または製造上諦めざるを得なかった合金組成の材料開発の可能性が広がった。Pb代替による環境負荷低減材料のみならず、高性能摺動材料の開発にも適用可能な基礎的な知見を得るものであり、自動車や航空機など分野を問わず様々な機器の摺動部品に適用展開が可能な技術であると確信する。

一方、本研究では研究対象を青銅系材料に限定して実施した。今後様々な材料系に研究対象を広げることで、摺動部品のみならず様々な機能性材料の研究開発に適用されることを期待する。

#### 4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

研究成果の発表・発信の一環として、2023年度溶接学会春季全国大会で一般講演を実施した。また、硫化物青銅の製造プロセスおよび材料組織的特徴について、計2件の特許を出願した。



## 5. プロジェクトの総合的推進

### 5. 1 研究実施体制とマネジメント

途中で研究メンバーの交代があったが、研究の分担を明確にしてそれぞれが研究活動を推進する中で、月に1回の割合で研究進捗のフォロー会議を実施してメンバー間で情報共有を綿密に行うとともに、最終目標に向けて滞りなく研究開発が進むようスケジュールやリソース等の調整に尽力した。

### 5. 2 経費の効率的執行

研究進捗フォロー会議にて必要十分な経費運用に近づくよう努めるとともに、継続的な合金試作を行う場合は外注先企業とオンラインでやり取りをしながら試作を遂行する事で出張旅費の削減を図った。

## 6. まとめ、今後の予定

本研究によって、既存材料の組み合わせにより、DEDプロセスの急冷凝固を活用してDEDプロセス特有の合金が創製できる事を実証した。特に、Agを添加した合金系において、単に急冷凝固による組織の微細分散化のみならず、従来プロセスでは得られない第2相以下の組織形態の大幅な変化が確認できた。今回は鉛フリー摺動材をターゲットに研究開発を行っており、開発材料を工業製品に適用することで環境負荷低減に貢献できるだけでなく、ここで得られた知見は他の合金系にも幅広く応用できるため将来的なAM技術の普及・発展につながる重要な一歩であると考えている。

また、シミュレーションを使い、合金組成～プロセス条件～合金組織を一貫して予測するための基盤技術の構築に取り組んだが、合金組織と性能を十分に関連付けることができれば材料開発の効率を飛躍的に高めることが可能になる。そのためには、より高精度な熱力学データベースや高速計算手法の発展が必要となるとともに、合金組織の特徴から性能を予測するための材料学に基づいた新たな関係式の構築が必要となり、今後の研究開発が望まれる。

## 7. 研究発表、知的財産権等の状況

### (1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	該当なし
学会発表	1件
展示・講演	該当なし
雑誌・図書	該当なし
プレス	該当なし
その他	該当なし

### (2) 知的財産権等の状況

発明の名称	発明者	出願登録区分	出願番号（出願日）	出願区分	出願国
硫化物分散銅合金および摺動部材	小野裕貴 渡邊健太郎 山本晃大 坂根雄斗 岩崎勇人	出願	特願 2023-058663 (2023年3月31日)	国内	日本
摺動部材の製造方法	小野裕貴 渡邊健太郎 山本晃大 坂根雄斗 岩崎勇人	出願	特願 2023-058664 (2023年3月31日)	国内	日本

### (3) その他特記事項

該当なし