

N98-02-0393

Ⓡ

1180
OSTI
MAR 19 1999
RECEIVED

3次元織りC/Cコンポジット材料の 機械部品への応用に関する研究

評価報告書

平成10年3月

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
~~FOR~~ FOREIGN SALES PROHIBITED
51

新エネルギー・産業技術総合開発機構
3次元織りC/Cコンポジット材料の
機械部品への応用に関する研究
評 価 委 員 会

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

はじめに

「3次元織りC/Cコンポジット材料の機械部品への応用に関する研究」は、新エネルギー・産業技術総合開発機構が平成7年度より通産省の国際研究協力事業の一つとして受託し補助金を受けて、真空冶金株式会社に研究委託し実施されたものである。

本報告書は、平成7年11月から平成10年3月までの3年間に亘り進められた本プロジェクトの評価報告書である。

3次元織りC/Cコンポジット材料の機械部品への応用に関する研究評価委員会

委員長 劔持 潔 物質工学工業技術研究所複合材料部 部長

委員 福本 昌宏 豊橋技術科学大学生産システム工学系 助教授

委員 新野 秀憲 東京工業大学精密工学研究所精機デバイス部門 助教授

委員 喜多 英治 筑波大学物理工学系 助教授

オブザーバー 通産省工業技術院機械技術研究所 基礎技術部
トライボロジー研究室

室長 田中章浩 主任研究官 志村洋文 主任研究官 佐々木信也

事務局 新エネルギー・産業技術総合開発機構
産業技術研究開発部 国際共同研究課
真空冶金株式会社

委員会開催経過

平成 9年12月25日 第1回評価委員会開催

平成10年 1月28日 第2回評価委員会開催

平成10年 3月16日 第3回評価委員会開催

目次

1	目標と計画	1
1. 1	本事業の目標と計画	1
1. 2	最終評価の目的	2
1. 3	研究の進め方	2
1. 4	研究開発体制	4
2	研究開発成果概要	5
2. 1	C/Cコンポジットの試作設計	5
2. 2	C/Cコンポジットコーティング技術の開発	6
2. 3	試料の評価	8
2. 4	達成された成果自体の意義	8
2. 5	実用への見通し	9
2. 6	情報の収集・整理	9
2. 7	国際研究協力	11
2. 8	国内研究協力	12
3	評価	14
3. 1	評価の視点	14
3. 2	研究成果に関する評価	15
4	今後の課題と展望	18
4. 1	C/Cコンポジット材料応用の対象機器〔目標策定について〕	18
4. 2	C/Cコンポジット素材	18
4. 3	第一層コーティング	19
4. 4	ポリゴンミラー最表面コーティング	20

添付書類

- 1) 図1～図11
- 2) 表1
- 3) 語句の概略説明
- 4) 45、000rpm回転（C/Cコンポジット製ポリゴンミラー）によるコーティング膜に及ぼす影響の評価
- 5) 炭化物生成の標準自由エネルギーと温度の関係
- 6) その他関連図表

1 目標と計画

1. 1 本事業の目標と計画

(1) 目標：

C/Cコンポジットは剛性が大きく、比重が最大2程度と小さいために比剛性に優れた材料であり、高速回転用に非常に適した素材である。現状では、高温領域での比強度、比剛性に優れ、熱膨張が小さいことからロケットのノズルや、航空機用ブレーキ等の耐熱用材料として利用されている。一方、機械分野においても、部品に要求される耐熱的・力学的変形性等の機能が、従来の金属製機械部品では限界近くに至っている。例えば、高速フライス盤に対する加工精度の要求は、回転数増大に伴う主軸の熱膨張による精度低下が無視し得ないレベルになってきている。この要求に対しては従来の鋼製の主軸では限界に達している。このような事情から、C/Cコンポジットは今後の機械部品用材料として注目を集めている。しかし、C/Cコンポジットを機械部品として利用するには、①金属同様の高精度の切削加工が困難であること、②切削加工に際して、表面精度を確保できない等の問題が存在する。これらを解決しなければ、機械部品としては利用出来ない。

本研究はそれらの問題に対し、C/Cコンポジットへの金属多層膜のコーティングの研究を行い、更にそれらのコーティング層の密着強度、加工性の研究を行うことによって、C/Cコンポジット材料の機械部品への応用への道を拓くものである。今後、機械部品にC/Cコンポジットを適応することができれば、機械の性能が著しく向上することが期待できる。

(2) 計画：

C/Cコンポジット設計・製作を、初年度から三年度にかけて実施する。特に、設計は二年度を中心に行う。ポリゴンミラーはPitch系高弾性系を使用して4次元* (方向)織りC/Cコンポジットとする。高速フライス盤用主軸についてはPitch系高弾性系を用いて5方向配向等の設計・試作を行う。初年度と二年度は、主にC/Cコンポジットの物性調査、ポリゴンミラーを中心とするC/Cコンポジットコーティング技術の開発を行う。また、マイクロビッカース硬度、スクラッチ試験等により、コーティング膜質、密着力、精密加工性等の評価を行う。三年度はフライス盤主軸用の溶射用ロボットシステムを設計・製作し、既存の溶射装置に取り付ける。ポリゴンミラー、高速フライス盤主軸とも、評価用機械部品の試作を中心に行う。

次元：以後「方向」とする。

研究開発スケジュール

	H 7	H 8	H 9
(1) 現地調査と情報交換	■	■	■
(2) C/Cコンポジットの設計試作	■	■	■
(3) C/Cコンポジットコーティング技術の開発			■
* C/Cコンポジットのコーティング層作製技術の開発	■	■	■
* コーティング膜の精密加工法の開発		■	■
(4) 試料の評価			■
* C/Cコンポジット及びコーティング膜の評価		■	■
* 試作機械部品の評価			■

1. 2 最終評価の目的

(1) 目的

当初の目標に対して計画通りに研究が進んだか、実行したことが妥当か、目標に対してどの程度の成果が得られたかを、第三者の視点で具体的に評価する。

技術開発の成果の評価では、この分野の位置づけ、意義、意味等を明確にし、今後の技術開発への貢献を図る。

(2) 評価方法

評価委員会を設置しそこにおいて評価をおこなう。

1. 3 研究の進め方

C/Cコンポジットの加工性に関する問題を解決する方法として、C/Cコンポジット表面に高密着性の金属皮膜をコーティングし、その皮膜を加工するという方法が考えられている。しかし、未だ機械部品として充分利用しうる成膜方法が開発されていないうえ、

コーティング膜の密着力の強度についての評価法も確立されていない。それ故、機械部品として利用する際の正確な設計が行えないといった問題がある。そこで、本研究ではC/Cコンポジットでニアネットシェイプに試作した機械部品母材に対して、各種金属材料を用いてコーティングを施し、それらの皮膜の特性を評価することにより、用途に応じたコーティング膜の作製を可能とする技術の開発を行う。また、C/Cコンポジット製作に長年の経験を有し、母材の規格等を確立しつつある米国と共同でコーティング膜の密着強度の評価技術も確立していく。

コーティングしたC/Cコンポジットを機械部品として利用するに際し、膜が静的な応力（熱膨張）または動的な応力（高速回転による歪み）により損傷する問題を解決することが最大の課題となる。このため本研究においては、これら応力が付加される典型的な2部品、すなわちポリゴンミラーと高速フライス盤主軸をモデルとして選定し、それぞれに関しC/Cコンポジットの適用技術の開発を行う。各々の部品へのC/Cコンポジット適用に際しての問題点及び研究開発要素は、以下の通りである。

①ポリゴンミラー； 現行品はA1合金製で、25,000～35,000rpmの高速回転下で使用されているが、印刷機の分解能を損なわずに更なる高速化が要求されている。A1合金製ポリゴンミラーをより高速回転させると、遠心力によってミラーが歪むために分解能が低下する。したがって回転数を大幅に増加させることは不可能である。それに対して、C/Cコンポジットの比剛性はアルミ合金のそれよりも7倍程度大きいため、C/Cコンポジットでポリゴンミラーを作製すれば、ミラーの歪みを招くことなしに大幅な回転速度の増加が可能になる。それによって、印刷機の高速化と分解能の維持が両立出来る。従って、C/Cコンポジット材料を利用する機械部品として、ポリゴンミラーを選択しうるのは、今後の情報処理のより一層の高速化といった社会的要望に対して充分意義がある。しかし、ポリゴンミラーの材料にC/Cコンポジットを利用するには、反射膜の表面精度の確保と、強度の確保が必要である。本研究では、コーティングを行う金属の種類、コーティングの膜厚、成膜条件等をパラメーターとして、ポリゴンミラーに最適なコーティング法の開発を行う。具体的な目標としては、ポリゴンミラーの回転数を45,000rpm、反射率を現行品の99%以上に設定する。

②高速フライス盤主軸； 高速フライス盤やマシニングセンターの主軸には、現在、鋼製のものが使用されているが、鋼製では主軸の固有振動数と使用回転数が近いと、共振によるびびり振動が発生しやすい。鋼の熱膨張係数は大きいため、主軸の温度管理が不可欠であり、精密加工を行う際には室温より30℃以上に主軸の温度が上昇した場合は作業を中断せざるを得ない。そこで主軸の材料にC/Cコンポジットを利用すると、比剛性が

鋼の7倍程度であることから、固有振動数が上昇し、共振によるびびり振動が発生しにくくなる。また、C/Cコンポジットの熱膨張係数は鋼の10分の1程度であるため厳密な温度管理が必要でなくなり、大幅な生産性の向上に寄与出来る。その実現のためには、C/Cコンポジットに金属膜をコーティングし、その金属膜を精密加工して主軸を製作することが必要となる。しかし、実際のフライス加工においては主軸と軸受の間に大きな力が加わるとともに主軸自体にも曲げ応力（振動）が加わるため、コーティング膜が変形する恐れがある。このため本研究では、変形を生じないコーティング膜用材料の選択、最適な膜厚の追求等を通してコーティング方法を開発する。具体的な目標としては、主軸の直径を70mmとした際の回転数を40,000rpmに設定する。

C/Cコンポジット製部品については、性能評価試験において従来品と比較し、その有効性の確認をする。また、コーティングしたC/Cコンポジットを機械部品として利用するためには、膜の密着力の評価等が確立され、それにより、設計データが整備される必要がある。しかし、現在まで、スクラッチ試験等による相対的な評価技術は存在するが、数値化された絶対的評価法は確立されていない。

一方、米国においてはC/Cコンポジットを軍需及び宇宙開発の分野で用いているほか、C/Cコンポジットを高温の酸素雰囲気から遮断するためのコーティング技術の開発にも力を入れており、C/Cコンポジット材料のISO規格設定のための研究も積極的に実施している。しかしながら、これらの研究に際しても膜の密着力の評価技術の確立が不可欠であり、当方と同様の問題に直面している。このため、本研究の膜の密着力評価技術の開発は、米国商務省 NIST (National Institute of Standards and Technology) と共同研究の形で進めていくこととした。

1. 4 研究開発体制

(1) 国のプロジェクトであることの妥当性

C/Cコンポジットは高価であること、C/Cコンポジット材料自体が製造困難であり、2, 3社のみで製造していること、この材料に金属をコーティングすることは難しい技術であること等を考慮すると、民間一社での開発はリスクが大きく不可能に近い。したがって、国のプロジェクト的な支援があり、かつ、C/Cコンポジットとコーティングに関する基礎的知識と技術を有する国研と、実用の見地からのコーティング等の技術を持つ民間とが共同で開発することは妥当なことである。

(2) 実施体制の妥当性

C/Cコンポジットに関する深い基礎的知識と特殊で高度なコーティング技術を有する

国研（機械技術研究所）と、実用化の見地から、ガスデポジション等のコーティングの技術を持つ民間（真空冶金（株））とが共同で開発することは大いに効率的であり、意義がある。更に、多方向織りC/Cコンポジットに精通し、高い評価技術を有する米国と情報交換を含めた研究体制は有効である。

米国 NIST とは評価技術に関して共同研究を行っている。本プロジェクトでは機械技術研究所基礎技術部トライボロジー研究室 田中室長を日本側の窓口とし、NIST の Dr. S. M. Hsu を米国側の窓口として、C/Cコンポジットを機械部品へ適応する技術の開発の共同研究を行うことに同意した。予算は日米がそれぞれ自国の予算を準備して行い、随時情報交換を行うこととして共同研究を開始した。

日本側は、C/Cコンポジットの設計試作、C/Cコンポジットコーティング技術の開発、機械部品の評価を担当し、米国側はコーティング膜評価技術を担当することとした。一例とし日本で作製したサンプルをNISTにてスクラッチ試験をし、その結果から第一層のコーティング条件の再検討を行いそれらを条件の見直しに有効に活かした。現在も更にサンプルを送付し、評価テストを継続中である。

このような日米間の実施体制は妥当なものといえる。

（３）運営の妥当性

機械技術研究所基礎技術部トライボロジー研究室 田中室長、志村主任研究官、佐々木主任研究官、加納研究官の指導の下、双方の得意分野を分担して実施した運営法は妥当なものといえる。必要に応じ、真空冶金（株）は機技研に出張して実験を行った。

２．研究開発の成果概要

２．１ C/Cコンポジットの設計試作

（１）C/Cコンポジットの物性調査

炭素繊維の種類、繊維の配向方向、焼成方法の異なるC/Cコンポジットサンプルを、メーカー各社から取り寄せその物性を調査した。物性測定は密度測定、光学顕微鏡による観察、抗折力測定、線膨張率測定等について行った。図１に測定結果を示した。特に線膨張係数の測定から、C/Cコンポジットは通常のグラファイトや金属と異なり、加熱していくと一旦収縮し、その後通常のグラファイトや金属の様に膨張する性質が明らかになった。このことから高温で作製された金属コーティングが、室温に戻る際に熱膨張差によって発生する母材とのせん断応力によって剥がれる可能性が高く、十分な密着強度を確保しないとコーティング膜の形成自体が難しいものと予想された。

(2) C/Cコンポジット素材の設計・製作

上記の試験結果をもとに、実際のポリゴンミラーと高速フライス盤主軸用のC/Cコンポジットの設計を機械技術研究所を中心に真空冶金（株）、C/Cコンポジット製造メーカーを含めて行った。日本のC/Cコンポジット製造メーカーは少なく、ほぼ特定されたメーカーの設計仕様となった。

①ポリゴンミラー用C/Cコンポジットの仕様：

ポリゴンミラーが六角形状の平板であることから、Pitch 系高弾性炭素繊維を平面方向においては 120° 毎の3方向に配向させ、六つの側面の炭素繊維の配向が同等になるようにした。さらに剛性を高めるために、垂直方向に炭素繊維を配向させて4方向C/Cコンポジットとし、概略形状が対辺距離 40mm×長さ 160 mm の六角柱ロッド形状として設計した。ポリゴンミラー状に切り出した時に垂直方向の繊維が脱落することが多かったため、製造メーカーに含浸、焼成等の製造プロセスの見直要請することにより図2に示したような改良品を得た。

②高速フライス盤主軸用C/Cコンポジット：

素材として、外径 100mm×内径 20mm×長さ 680 mm の円柱状のC/Cコンポジットの設計を行った。フィラメントワインディング法は、当初 Pitch 系高弾性繊維を5方向に配向した円柱形状のものを設計した。その後、Pitch 系、PAN 系繊維を組み合わせ、ワインディング方法についても様々設計し、試作を重ねた。しかし、製造メーカーから5方向に繊維を配向させることが非常に困難であるという報告があった。結果として、PAN 系繊維を使用し、 $\pm 45^\circ$ の2方向に巻いた後、含浸・焼成を繰り返す方法で円柱形状のC/Cコンポジットを製作することとした。その素材から切削加工によって、図3に示したような高速フライス盤主軸用母材を製作した。

2. 2 C/Cコンポジットコーティング技術の開発

(1) 第一層コーティング技術の開発（ポリゴンミラー、高速フライス盤主軸）

C/Cコンポジット上の第一層コーティングには、レーザ・プラズマハイブリッド溶射法を用いた。図4にハイブリッド溶射法の概略を示す。この方法は炭素材料母材にW, Mo, WC等の炭化物を適度にするような材料の溶射に適している。溶射箇所をレーザで局所加熱し、溶射粒子の熔融を確実なものにするのが特長である。モノリシックカーボン (MC) を含め、1～4方向織りまでのC/Cコンポジット材料に対して、WC, WC-Co, Ni, Mo等の各種材料をコーティングし、密着性評価を行った。結果として、Mo材料を用いた場合に、C/Cコンポジット材料に対して十分な密着力が得られた。当初の基礎

実験においては、レーザの投入パワーの過剰、並びに溶射粒子の衝突によりC/Cコンポジット製母材の弱い箇所が削られることもあった。現在では、レーザの出力等の溶射条件を最適化することにより、C/Cコンポジットはもとより、それ以外の種類の炭素系材料へも良好な金属膜コーティングが可能となった。図5に示した微小部X線回折の結果、C/CコンポジットとMo膜との界面近傍において、Moと炭素との化合物を示すピークが検出され、レーザからの熱のアシストが効果のあったことが分かった。図6にコーティング膜断面の顕微鏡写真を示した。写真から、非常に空孔の少ない、基板との密着性の高い膜であることが判る。また、膜断面部の観察からC/Cコンポジット基板とMo膜との接合部に隙間がないことが判る。Mo膜のマイクロビッカース硬度測定では市販のMo板と同程度であった。このようにして、C/Cコンポジット上に第一層Mo膜のコーティング技術を確立した。

フライス盤主軸は、図3に示したように複雑な形状をした大型部品である。主軸は、ポリゴンミラーに比べて熱容量が大きいので、レーザパワーを上げるとともにレーザビーム径を広げることで母材への投入エネルギーを増加させた。また、部品全体に均一にコーティングを施すために、溶射ロボットシステムを開発して自動化を図った。

(2) 表面層コーティング技術（ポリゴンミラー）

ポリゴンミラー用表面コーティング膜には次のような特性が要求される。

- ① コーティング膜内で加工が可能に厚膜かつ、緻密で密着力があること
- ② 精密加工が可能であること
- ③ ポリゴンミラーの光学特性を満たすこと

ポリゴンミラーの反射面の最表面コーティングには、ガスデポジション法を用いた。図7にガスデポジション法の成膜方法の概略を示す。この方法の特徴は、超微粒子を利用していることである。コーティングする金属元素を 10^2 Pa以上の不活性ガス雰囲気中で加熱・蒸発させると、ガス中で衝突、冷却、凝集し超微粒子となる。ガス生成室と膜形成室に圧力差を生じさせ、その間を搬送管（約 $\phi 1$ mm）により超微粒子を膜形成室に搬送する。ノズルから音速に近いスピードで基板に直接吹き付け、衝突・堆積させる技術である。得られる膜は、 μ m以下の微細なサイズの結晶の集合組織からなっている。

粒径約20 nmの超微粒子を使用しているので、スパッター、イオンプレーティング等のPVD法や、CVD法に比べて厚膜のコーティングに適している。C/Cコンポジット上にMoを形成し、さらにAlをコーティングした金属多層膜の断面を図8に示した。得られたAl皮膜は非常に緻密な膜で研磨により容易に鏡面が得られた。Al-Mg合金の場合は2個の坩堝を用い、それぞれの坩堝温度を変えてその組成を調整することによってCo

ーティング膜を得た。

C/Cコンポジット上Moコーティング膜を形成した後、6方向の側面にAl膜を形成し、精密研磨した。これらの側面に対し、He-Neレーザ（波長633nm）を照射しその反射率を測定した。図9に測定装置の概略を示す。反射率は83.4%で市販品の反射率の値の98.1%の値が得られた。このように、ポリゴンミラーの最表面層のコーティング方法を確立した。しかし、現在は超微粒子を吹き出すノズル径としてはφ1mmのものを使用しており、ポリゴンミラーの反射面全体を厚さ300μmでコーティングするには、約3時間を必要とした。

2. 3 試料の評価

(1)コーティング膜の加工性、密着力、反射率の評価

第一層Moコーティング膜の評価は、顕微鏡及び走査型電子顕微鏡による断面観察、微小領域X線回折による界面反応層の分析、ビッカース硬度等によって評価した。断面観察では非常に空孔の少ない、基板との密着性の高い膜であることが判る。(図6参照) 膜のマイクロビッカース硬度測定では市販のMo板と同程度であり、充分加工性を有するものであった。微小領域X線回折による界面生成層の調査の結果、界面の微小領域にわずかにモリブデンカーバイドが生成されていることが判明した。

連続加重方式のスクラッチ試験の結果を図10ならびに表1に示す。F_zは垂直加重力、F_yはせん断力で、F_z、F_y—スクラッチ長さカーブ上で異常屈折点から、それぞれ破壊限界荷重W_c、密着強さF_cを求めることができる。ポリゴンミラーの最表面層を顕微鏡及び走査型電子顕微鏡により観察した結果、非常に緻密な膜であることが判った。また、ビッカース硬度の測定により、ガスデポジションによって作製した皮膜の硬度は、市販のAl合金より若干高いことが判った。

(2) 試作機械部品の評価

C/Cコンポジット製ポリゴンミラーと高速フライス盤主軸について、それぞれの製造メーカーに依頼し、実機テストにより各々の目標値に対する評価を行っている。

2. 4 達成された成果自体の意義

多方向織りC/Cコンポジットは、表面精密加工性に欠けることが欠点であったが、その表面に金属層または金属多層膜をコーティングすることで解決できた。このことは、ここで選定したポリゴンミラーとフライス盤主軸に限らず、多方向織りC/Cコンポジット材料の機械部品への応用が大幅に拡大される可能性を示したことになる。例えば、高温用

タービンプレード、高温燃焼器、ケミカルプラント用インペラー、人工骨等が上げられる。

2. 5 実用化への見通し

(1) 実用化への道筋

本プロジェクト自体が「3次元織りC/Cコンポジット材料の機械部品への応用に関する研究」であり、実用化を念頭に置いた研究である。実用化のモデル部品として、比較的小型のポリゴンミラーと大型部品に相当する高速フライス盤用主軸を選定した。実機テストもそれぞれの代表的な製造メーカーに依頼している。

(2) 実用化の条件

C/Cコンポジット製ポリゴンミラーは、回転数が現状の25,000rpmより数倍上昇した場合に実用化が考えられるが、そのときには同時に周辺機器の開発改良が必要となる。高速フライス盤用主軸に関しては、60,000rpm以上の回転数が可能となればC/Cコンポジットが高価であっても実機に組み込まれよう。その他の高速回転が要求される機械部品にも応用は可能である。

2. 6 情報の収集・整理

(1) 国際共同研究としての日米及び海外研究者との情報交換・調査などの実施状況

- ・ 平成7年10月：NISTのDr. Hsuが来日、共同研究に関する討議及び情報交換
- ・ 平成8年3月：NIST, KOMAG, FMIを訪問、情報交換、C/Cコンポジットに関する情報収集
- ・ 平成8年9月：SMT-10(10th International Conference on Surface Technology, シンガポール) レーザ・プラズマを利用したコーティング、表面改質に関する情報収集。
- ・ 平成8年11月：The Welding Institute(TWI), Culham Science and Engineering Center/ AEA Technology, University of Oxford (以上、イギリス)、LAMBDA Physik, TRUMPF, ROFIN SINAR(以上、ドイツ)、INSTITUT DE SOUDURE(フランス) レーザまたはプラズマアシスト溶射、レーザアシストガスデポジション、C/Cコンポジットに関する情報収集
- ・ 平成8年12月：NISTにてスクラッチ試験、及びコーティング条件の討議
- ・ 平成9年9月：STM-11(フランス)に参加、C/Cコンポジット上にMoコーティングした結果を発表
- ・ 平成9年11月：ICALEO'97(アメリカ)、レーザ、プラズマ溶射に関する情報収集

(2) 誌上発表

- [1] S. SASAKI, Y. KAWAKAMI & H. SHIMURA: "Laser assisted plasma spray coating method for surface modification of tribomaterials", Proceeding of Thermal Spraying(1995) P.267
- [2] 佐々木信也: "複合プラズマを利用した材料創製"、材料科学、Vol. 32, No. 3(1995)P.104
- [3] S. ALAM, S. SASAKI, Y. KAWAKAMI & H. SHIMURA: "Effects of processing parameters on the tribological and micro structural behavior of laser assisted plasma spray luminum bronze", Proceedings of International Tribology Conference (1995) P.641
- [4] S. SASAKI, J.W. CHO, Y. KAWAKAMI & H. SHIMURA: "Tribological properties of ceramic coating films synthesized by laser assisted plasma spray method", Proceedings of 10th International Colloquim on Tribology. (1996) P.1971.
- [5] 佐々木信也: "レーザー援用プラズマ溶射による表面改質"、防錆技術、Vol. 40, No.10(1996) P. 1
- [6] S. SASAKI: "Tribological Properties of Coating Films Synthesized by Laser assisted Plasma Spraying", Surface Engineering, Vol.13, No. 3 (1997) P.238
- [7] Y. KAWAKAMI & S. SASAKI and H. SHIMURA: Synthesis of Diamond Film by DC Plasma Coating using Ultra-fine Carbon Particles as an Original Source Material.", Proc. of Surface Modification Technology, SMT-11 (1997) (to be published)
- [8] T. IKENO, Y. KAWAKAMI, Y. HIGASHIGUCHI, S. SASAKI, S. KANO and H. SHIMURA: "Coating of Molybdenum on C/C Composite Using Laser-Plasma Hybrid Spray.", Proc. of Surface Modification Technology, SMT-11(1997) (to be published)

(3) 口頭発表

- [1] 池野卓人、東口安宏: 日本真空技術㈱, 97年秋期研究発表会
- [2] Y. KAWAKAMI & S. SASAKI and H. SHIMURA: "Synthesis of Diamond Film by DC Plasma Coating using Ultra-fine Carbon Particles as an Original Source Material.", Proc. of Surface Modification Technology, SMT-11 (1997)
- [3] T. IKENO, Y. KAWAKAMI, Y. HIGASHIGUCHI, S. SASAKI, S. KANO and H. SHIMURA: "Coating of Molybdenum on C/C Composite Using Laser-Plasma Hybrid Spray.", Proc. of Surface Modification Technology, SMT-11(1997)
- [4] S. SASAKI: "Friction and wear properties of plasma spray coating films for high-temperature seal up to 1000 C", World Tribology Conference, WTC -1, London, September (1997)

[5] S. SASAKI & H. SHIMURA: "Laser beam irradiation effects on tribological properties of low pressure plasma spray films", World Tribology Conference, WTC -1, London, September (1997)

[6] H. IWAMOTO, N. AYA, S. KANO, H. SHIMURA, N. ICHIKAWA AND Y. ENOMOTO : "Temperature measurement of a laser induced plume by emission spectroscopy", ICALEO'97, San Diego, (1997)

(4) 関連特許

[1] 金属化合物の粉末冶金法、特 1384335、榎本祐嗣、昭和 6 2 年 6 月

(レーザ援用プラズマ溶射法の原理特許)

[2] 光学ミラー 及びその製造方法、特 1901984、平成 7 年 2 月、志村、新野、榎本、野田、竜江

[3] 表面被覆炭素材料の製造方法：特 1952989、平成 7 年 7 月、志村、佐々木、長谷川、平野、

[4] 新炭素材料の製造方法：特 2071923、平成 8 年 7 月、志村、佐々木、榎本

2. 7 国際研究協力

(1) 実施体制選択の妥当性

機械技術研究所基礎技術部トライボロジー研究室 田中室長を日本の窓口とし、N I S T の Dr. S. M. Hsu を米国の窓口として、C/Cコンポジットを機械部品へ適応する技術の開発の共同研究を行うことに同意した。予算は、日米がそれぞれ自国の予算を準備して行い、随時情報交換を行うこととして共同研究を開始した。

日本側は、C/Cコンポジットの設計試作、C/Cコンポジットコーティング技術の開発、機械部品の評価を担当し、米国側N I S Tはコーティング膜評価技術を担当することとした。

1994年7月、機技研担当者がN I S Tを訪問して、皮膜強度評価方法について基本的な打ち合わせと基礎実験を行った。1995年10月にはDr. Hsu が来日し、機技研のレーザ・プラズマハイブリット溶射法、真空冶金のガスデポジション法を見学した。さらに、実際の皮膜作製条件について詳細な情報を提供するとともに、それらの評価方法について意見交換を行った。1996年3月に日本側がN I S Tを訪問し、研究の具体的な進め方、米国内での企業への呼びかけ方法等について討議を行った。

1996年8月に機技研の技術者がN I S Tを訪問し、日本で製作した溶射試験片のスクラッチ試験を行った。その結果を図10に示す。それをもとに皮膜製作条件に関する議論

を行った。その結果、溶射条件を変更すべきとの結論に達し、この改善により良好な皮膜作製を行った。1997年12月に、NISTへ完成度の高い皮膜試験片を送り、スクラッチ試験を依頼した。その結果をもとに、実物形状へのコーティング条件の最適化を検討し、良好な皮膜形成を行った。

このような国際間の実施体制は妥当なものといえる。

(2) 運営上の問題点

米国側と日本側では予算の獲得システム、予算の執行時期等が異なり、当初はまず米国側での予算処置が大きな問題となった。また、米国側でも当プロジェクトの開始時期あたりから、官民共同研究が行われるようになったようであるが、必ずしもこの国際共同研究のテーマが米国側で採択されたわけではなく、米国側なりに最後まで予算の措置に苦労があったようである。ただし、NISTのDr. Hsuのグループでは、スクラッチ試験については、装置の導入というような大きな予算措置が必ずしも必要ではなかったため、当方で提案した共同研究内容は、相手側の好意によるところも大きい、十分に行ってもらったことが出来たことを感謝している。同時に、もし米国側でも当研究テーマをもとに官民共同研究をスタートをさせることが出来た場合には、研究期間の問題はもとより、パテントなどの契約等の様々な問題が浮き彫りにされていただろうことも予想される。今後は、様々な経験をベースに、国際共同研究を実施する際の問題点を整理して行く必要があると思われる。

2. 8 国内研究協力

各種コーティング技術、C/Cコンポジット材料、工作機械、材料評価技術に精通し、かつ、コーティング装置や分析評価装置等の設備も充実している工業技術院機械技術研究所と、ガスデポジション技術を持つ真空冶金株式会社とで共同研究を行った。機技研では主に、レーザ・プラズマハイブリッド溶射を用いて第一層コーティングを行った。基板と第一層のコーティング膜の界面での反応をEPMA、微小領域X線回折を用いて調べた。コーティング膜の基板への密着力をスクラッチ試験により測定した。真空冶金では主に、ガスデポジション法により、最表面層のコーティングを行った。各種C/Cコンポジットの熱膨張係数、密度等物性測定を行った。また、第一層及び最表面層を含めて、光学顕微鏡と走査電子顕微鏡によるコーティング膜断面の観察を行い、マイクロビッカース試験より膜の硬度を測定した。更に、ポリゴンミラー最表面の反射率を測定した。ポリゴンミラーとフライス盤主軸用C/Cコンポジットの設計、およびフライス盤主軸用溶射ロボットシステムの設計は、機技研の指導の下に共同で行った。

本プロジェクトでは、それぞれの分担を有効に行うと共に、総合的には機技研の指導の下に共同研究を行った。必要に応じて真空冶金から機技研に出張し、実験および討議を行う等、共同研究によって本プロジェクトを効率的に推進することが出来た。

3. 評価

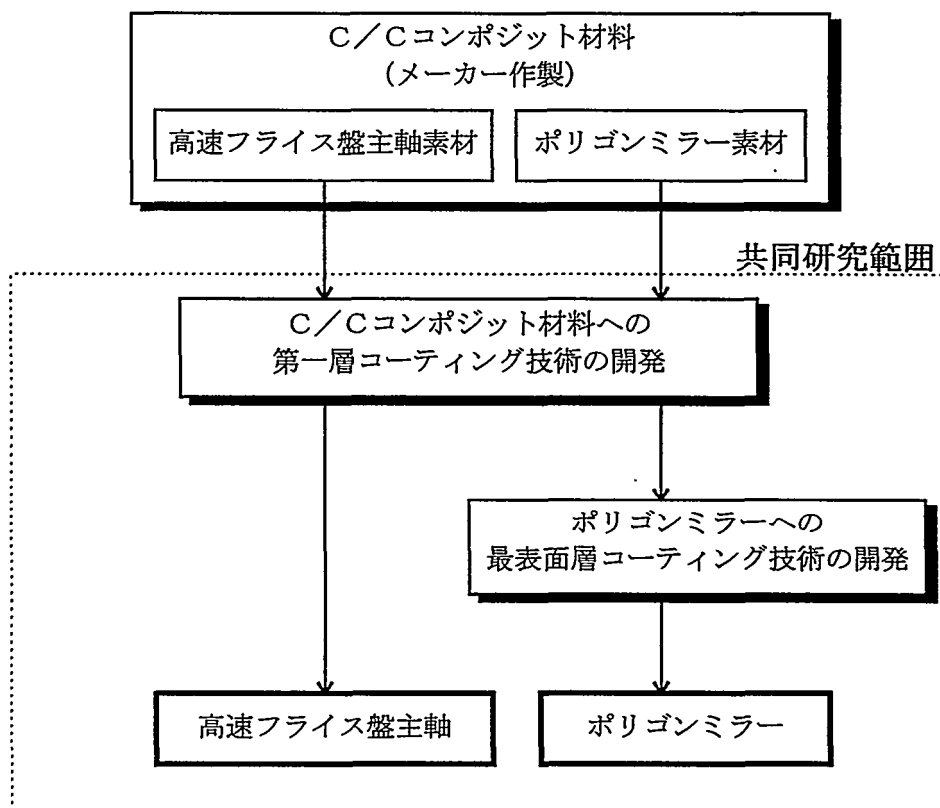
3. 1 評価の視点

本事業は、日米包括協議の柱のひとつである軍民転換技術促進を背景に、アメリカの軍需関連技術で培われ、材料特性に非常に優れたC/Cコンポジット材料を、日米共同研究により民需産業である「機械部品への応用」に結びつけたものである。

本研究は、C/Cコンポジットを素材として高速フライス盤主軸とポリゴンミラーを製作し、これに金属コーティングを行い、コーティング層の密着強度、精密加工性 および ポリゴンミラーに対しては反射率を調査して、機械部品への応用を検討したものである。

共同研究は機械技術研究所、真空冶金(株) および NIST が持つ高い技術的なポテンシャルを融合して進め、C/Cコンポジット製高速フライス盤主軸 および ポリゴンミラーの高い性能向上が実証された。これにより、今後C/Cコンポジット材料の一般機械部品への適用が加速すると期待される。本評価においては、以下の5つの項目に視点を置き、研究方法の妥当性を検討すると共に、これまで得られた研究成果について考察を行う。

- (1). C/Cコンポジット材料を応用した対象機器
- (2). 各メーカーから提供されたC/Cコンポジット材料
- (3). C/Cコンポジットへの第一層コーティング技術
- (4). 第一層コーティング膜への最表面層コーティング技術
- (5). 共同研究



3. 2 研究成果に関する評価

本研究でC/Cコンポジットの実用化に向けた要素技術である、①多方向織りC/Cコンポジットのニアネットシェイプ成形、②表面コーティング、③加工性等を通して、新しい産業創成をもたらす基盤技術を確立したことは大きな成果である。

3. 2. 1 C/Cコンポジット材料を応用した対象機器

C/Cコンポジットは軍需産業分野の材料として機密性の高いものであった。民需産業への転換を契機に、日米共同研究を通して「機械部品への応用」に成果を得たことは高く評価出来るものである。

C/Cコンポジットは剛性が大きく、比重が最大2程度と小さいために比剛性に優れた材料であり、高速回転用に非常に優れた素材である。多方向織りC/Cコンポジットの機械部品への応用として、ポリゴンミラーと高速フライス盤主軸を選定したことは以下の理由で評価される。両者は共に高速回転に対するニーズが高い。また、ポリゴンミラーは小型で光学的機能性の付与のため超精密加工、寸法安定性が極端に要求されるものである。一方、高速フライス盤主軸は大型であるが軽量剛性化によるびり振動の解消が要求されるものである。

3. 2. 2 各メーカーから提供されたC/Cコンポジット材料

C/Cコンポジットの物性評価の段階で、コーティングの温度上昇時にC/Cコンポジットは一旦収縮した後に膨張する逆温度依存性を掴んだ。一方、金属は最初から膨張を続けるため、コーティングに支障をきたす事が予想された。そこで、金属として比較的熱膨張が小さいMoを選定した。このように、メーカーから供給されたC/Cコンポジットの特性を把握し、それに適した金属を選定した事は高い評価に値すると考える。

ポリゴンミラーについては、その加工時に垂直方向の繊維が脱落する現象が起こった。メーカーと協議し、焼成温度および含浸方法等の製造プロセスを見直させた事により、世界初の試作に成功し所期の目的を達成した事は高く評価できる。C/Cコンポジットは理論的には高剛性高強度であるが、仕様通りの特定の形状を製造することに関しては、現状は技術的に不十分である。それにも拘わらず成果を得たことは、今後の機械部品への応用を更に促進すると確信する。

3. 2. 3 C/Cコンポジットへの第一層コーティング技術の開発

C/Cコンポジット上の第一層コーティングにはレーザー・プラズマハイブリッド溶射法を用いた。この方法は溶射箇所をレーザーで局所加熱し、被溶射材の熔融を確実なものにするもので、炭素材料基板へのMo等の高融点材料の溶射に最も適している。

(1) 多方向織りC/Cコンポジットの表面は材質的には繊維の断面、側面およびマトリックスから構成され、複雑な形状になっているにも拘わらず密着性のよい金属コーティング膜が得られたことは世界に先駆けた成果である。C/Cコンポジットでポリゴン

ミラーを作製する事により、高分解能を低下させる事なしに印刷機の高速化が達成出来た。従って、今後さらなる情報処理の高速化が図れる。

- (2) 金属として熱膨張の小さいMoを選定した。元来、Moと炭素は反応しにくい、高温になるにつれて反応エネルギーが小さくなるため、高温下ではC/Cコンポジットとの反応がわずかに進行する。基板界面の領域にのみモリブデンカーバイド層が生成しているのが確認でき、その限定されたカーバイド層が密着力を保持しているとの知見を得た。Moを選択したことが成果を得た要因の一つと評価する。
- (3) Moを選択したことにより、レーザ・プラズマハイブリッド溶射で得られた膜質はクラック、空孔が少なく、緻密なものであった。密着性に優れていることも合わせ、溶射膜としては最高のレベルとなった。本コーティング法は世界的水準に相当すると考える。このプロジェクトの重要な課題が達成されており、高い評価に値する。
- (4) コーティング膜の膜質は、緻密性およびマイクロビッカース硬度の結果から、バルクのMo材と変わらない良質なものと評価できる。レーザ・プラズマハイブリッド溶射はコーティング速度が高く、広い面積のコーティングも容易である。今後、ポリゴンミラーの場合は同時に20枚ほどコーティングが可能と考えられ、実用化での生産性が期待できる。
- (5) 高速フライス盤主軸のような大型機械部品上にもコーティング出来た本技術は、世界的水準に相当する。主軸の材料にC/Cコンポジットを利用出来たことにより、共振によるびりびり振動が発生しにくくなった。また、C/Cコンポジットの熱膨張係数は鋼の10分の1程度であるため厳密な温度管理が必要でなくなり、大幅な生産性の向上が達成可能である。C/Cコンポジットに金属をコーティング出来た事により、その金属膜中で精密加工代をとって主軸を製作する事が可能となった。本研究では、変形を生じないコーティング膜用材料としてMoを選択したが、膜厚は300 μm 以上ではクラックが発生しやすいため200 μm とした。加工性については現在テスト中であるが、Moが密着性に優れているため、従来のバルクのMoの方法で十分加工可能と考える。今後、C/Cコンポジットの用途の大きな拡大に繋がる事が期待できる。

3. 2. 4 第一層コーティング膜への表面層コーティング技術（ポリゴンミラー）

ポリゴンミラー用表面コーティング膜には次のような特性が要求される。

- ① コーティング膜内で加工が可能にほど厚膜かつ、緻密で密着力があること
- ② 精密加工が可能であること
- ③ ポリゴンミラーの光学特性を満たすこと

ポリゴンミラー反射面のコーティングにはガスデポジション法を用いた。成膜したい金属元素を不活性ガス雰囲気中で加熱・蒸発し超微粒子化させ、ノズルから音速に近いスピードで基板に直接吹き付け成膜させる技術である。これによって得られる膜は μm 以下の微細なサイズの結晶の集合組織からなる緻密な膜が得られる。超微粒子を吹き付けるものであるから、スパッター等の成膜法と比較して、厚膜のコーティングに適している。また、

Al と Mo のように熱膨張率や融点が大きく異なる材料間のコーティングにも適している。このように、ガスデポジション法はポリゴンミラー用表面コーティングに適した方法といえる。この方法では粒径約 20 nm の超微粒子を利用している。

- (1) 第一層 Mo コーティング膜の表面に、ガスデポジションを用いて厚膜 (～300 μm) の Al コーティング膜が形成できた。本方法は厚膜の成膜技術としては世界水準である。
- (2) ガスデポジションは超微粒子を基板に直接吹き付けるものであるから、膜はナノ構造 (微粒子化) となって通常のバルクの Al より硬くなっており、加工に適している。表面層の Al 層は従来の Al 合金 (従来は Mg を添加して硬化させる) と同じ方法で十分加工が可能であると確認出来た。従って、硬化のため Al 膜に Mg 等の他の元素を添加する必要がなくなり、膜の組成をシンプルにできたという点で非常に高く評価できる。
- (3) 表面層 Al 膜は表面研磨 (加工) が容易であり、研磨面のレーザ反射率は 83.4% である。これは市販ポリゴンミラー (熔融 Al 合金) の反射率に対して 98.1% の達成率であり、目標の 99% とほぼ同程度で、所期の目標が達成できた。
ガスデポジション法は厚膜化、精密加工 および 高反射率が同時に達成できる点から世界最高水準であると考えられる。
- (4) 高速回転に十分耐えられる C/C コンポジット素材に高反射率の Al を成膜する事は、熱膨張率の差から不可能であった。しかし、今回、Al 膜と C/C コンポジット素材の間に双方に対して相性の良い Mo 膜を置く事で、市販品と同性能の金属二層膜のポリゴンミラーが得られた。最先端素材にレーザープラズマハイブリッド溶射法とガスデポジション法を組み合わせ、世界最先端の技術であると高く評価する。

3. 2. 5 共同研究

共同研究の技術的なポイントは以下の通りである。

- (1) C/C コンポジットに厚い (数百 μm オーダー) 皮膜を作製する技術は、機技研が世界に先駆けて開発している。しかし、実際の部品レベルまで発展させるには、表面の機械的物性評価技術との連携が必要不可欠であった。
- (2) 真空冶金のガスデポジション法は厚膜が得られ、C/C コンポジットに機械的な機能 (精密加工性) を付与するためのコーティングを施した後、さらに光学的な機能などを付与する方法として有用である。しかし、実際の部品レベルまで発展させるには、表面の機械的物性評価技術との連携が必要不可欠であった。
- (3) C/C コンポジット材料を部品として応用する際には、表面改質に関する研究が必要であった。表面の機械的物性評価 (コーティング膜の密着性の評価) に関する研究で、NIST (National Institute of Standards and Technology) は世界的に信頼性の高い技術 (スクラッチ試験等) を有しており、物性評価に非常に有効であった。

NIST は、スクラッチ試験等に関してこれまでに装置自体の開発を行い、さらにそれを用いた各種規格の立案並びに膨大なデータの蓄積を行っている。このような実績のある NIST との共同研究により、C/C コンポジットへのコーティング膜の評価の信頼性が向上した。また、NIST は、本コーティング皮膜の測定に価値を見だし、意欲的な取り組み、新しい分野でのデータの蓄積を行った。このように、共同研究を行うことにより双方が大きなメリットを受けることができたことは、高い評価に値する。

4 今後の課題・展望

4. 1 C/C コンポジット材料応用の対象機器（目標策定について）

4. 1. 1 課題

C/C コンポジットは優れた機械的特性を具備するため、適用対象によっては今後、本材料の適用が進展していくことが容易に予想され、実用化による多大な波及効果が期待される。今回、C/C コンポジット製の機械部品として、ポリゴンミラーと高速フライス盤主軸を選定して所期の研究目的を達成した。今後は、熱変形が問題となり、かつ低速から高速（DN 値（主軸直径×回転数）300 万から400 万）に至る広い回転速度範囲で使用可能な超高速マシニングセンタ等の主軸構造への適用を狙うことも課題である。

4. 1. 2 展望

高い寸法安定性に基づく熱変形抑制、高い比剛性、高い比強度、高い減衰性、耐熱性などの C/C コンポジットの特性を最大限に生かした主軸構造を実現することが可能になれば、日本の産業が必要としている高付加価値製品の実現にも寄与することになる。今回は部品単体について、在来の金属素材から C/C コンポジットへの素材転換を図ったものである。一方、機械システム全体の性能は、ひとつの機械部品の素材を転換しただけでは必ずしも向上するとは限らない点もあり、今後機械システム全体に C/C コンポジットを適用し、革新的な機能及び構造を有する機械システムを構築することが展望としてあげられる。

例えば、更に多大な波及効果を期待するため、主軸そのものの素材転換のみでなく、それに伴って軸受構造、ハウジング構造 並びに それらに関わる構造ユニット等の素材転換についての更なる検討を行う等が、展望としてあげられる。

4. 2 C/C コンポジット素材

4. 2. 1 課題

国際的技術動向から、C/C コンポジット材料製造技術は米国の FMI 社が最も優れている。今回価格が非常に高価なため、ポリゴンミラー、高速フライス盤主軸のいずれにも

FMI製の物は使用出来なかった。今回、高速フライス盤主軸用C/Cコンポジットについては、設計試作において製造メーカと十分検討を行ったにも拘わらず、Pitch系で5方向のパイプ状のものが製作出来なかったことは今後の課題である。製作技術の向上によりC/Cコンポジットの価格の引き下げが起これば、C/Cコンポジットの設計・試作で、ポリゴンミラー形状に配向したものや、高速フライス盤主軸用のフィラメントワインディングに最適なものが入手できると確信する。具体的には、ポリゴンミラー用C/Cコンポジットに対しては、対辺40mm×160mmL形状の4方向C/Cコンポジットで、縦方向の繊維が抜け落ちないしっかりした材料の開発が必要である。また、高速フライス盤主軸用のC/Cコンポジット材料についてもPitch系で5方向パイプ状C/Cコンポジットの技術開発が必要である。

4. 2. 2 展望

今回のプロジェクトはC/Cコンポジットへのコーティング技術が中心であり、所期の目的を達成している。C/Cコンポジット製造工程に踏み込むことは、資金がかかり過ぎ予算をオーバーする事が考えられた。従って、プロジェクトの焦点がぼやけないよう、かつ、目的達成の面から、C/Cコンポジット製造工程に踏み込むことは避け製造メーカーを限定した。このために、製造方法が限定された。今後は、C/Cコンポジット製造工程に踏み込み、材料設計や製造工程に深く踏み込んだ研究アプローチが望まれる。そのためには繊維の選択、繊維配向の設計、合理的な積層技術の策定、マトリックス材料の含浸方法、焼成条件など、C/Cコンポジット素材を製造するためのプロセスに関する詳細な分析と、基礎データの蓄積が必要である。適用しようとする機械部品の設計や製造工程における重要な要求をフィードバックし、入力である「適用される素材」と出力である「適用された機械部品」とを技術的に完全に融合する事が今後の展望である。素材設計-素材製造-素材加工-コーティング膜生成-コーティング膜処理-機械部品加工-機械システムといった、機械システム全体の設計と製造に至る連鎖を考慮して、これらの連鎖に関わる複数の産官学機関の連携による総合的な検討を進める事が今後の展望である。

4. 3 第一層コーティング

4. 3. 1 課題

ポリゴンミラーのように比較的小型の部品では良好なコーティング膜が安定して得られた。高速フライス盤主軸に関しては、大型の部品でもあり、小型の物に比較して溶射皮膜にクラックが入りやすい。溶射ロボットシステム装置、操作の安定性とより良いコーティング条件の把握を行い、EDXで界面を調査する等、分析の信頼性の向上を図れば、大型機械部品でも常に安定して、全体に均一に良好な膜が得られると考える。

4. 3. 2 展望

レーザ・プラズマハイブリッド法によってC/Cコンポジット上に金属をコーティングすることを可能としたことは、C/Cコンポジットの欠点である表面の精密加工性の難点を解決したこととなる。これはC/Cコンポジットの用途をかなり広げることとなる。

例えば、各種エンジン部材、高温用ネジ、ボルト・ナット、核融合炉の耐熱材等が挙げられる。生産技術的には、ポリゴンミラーのような小型の物は一度に20個程のコーティングが可能である。溶射ロボットシステムの操作の安定性を計り、溶射原料の供給精度をより改良することにより、将来はコーティングの自動化も可能と考えられる。

4. 4 ポリゴンミラー最表面コーティング

4. 4. 1 課題

ガスデポジション法は金属の蒸発を利用しているため、多元系合金で蒸気圧の差が桁違いに大きい成分を含んでいる膜組成の調整は非常に困難である。今後、このようなケースでは膜組成の成分調整にはフラッシュ蒸着法のように瞬間的に蒸発させる方法等を採用していく事も考えられる。また、1個の反射面をコーティングするのに3時間を要したことは課題である。これに対しては坩堝(るつぼ)を大きくし、ノズル形状を幅広いものに工夫して、Heガスの流量を増加させることが今後の課題である。

4. 4. 2 展望

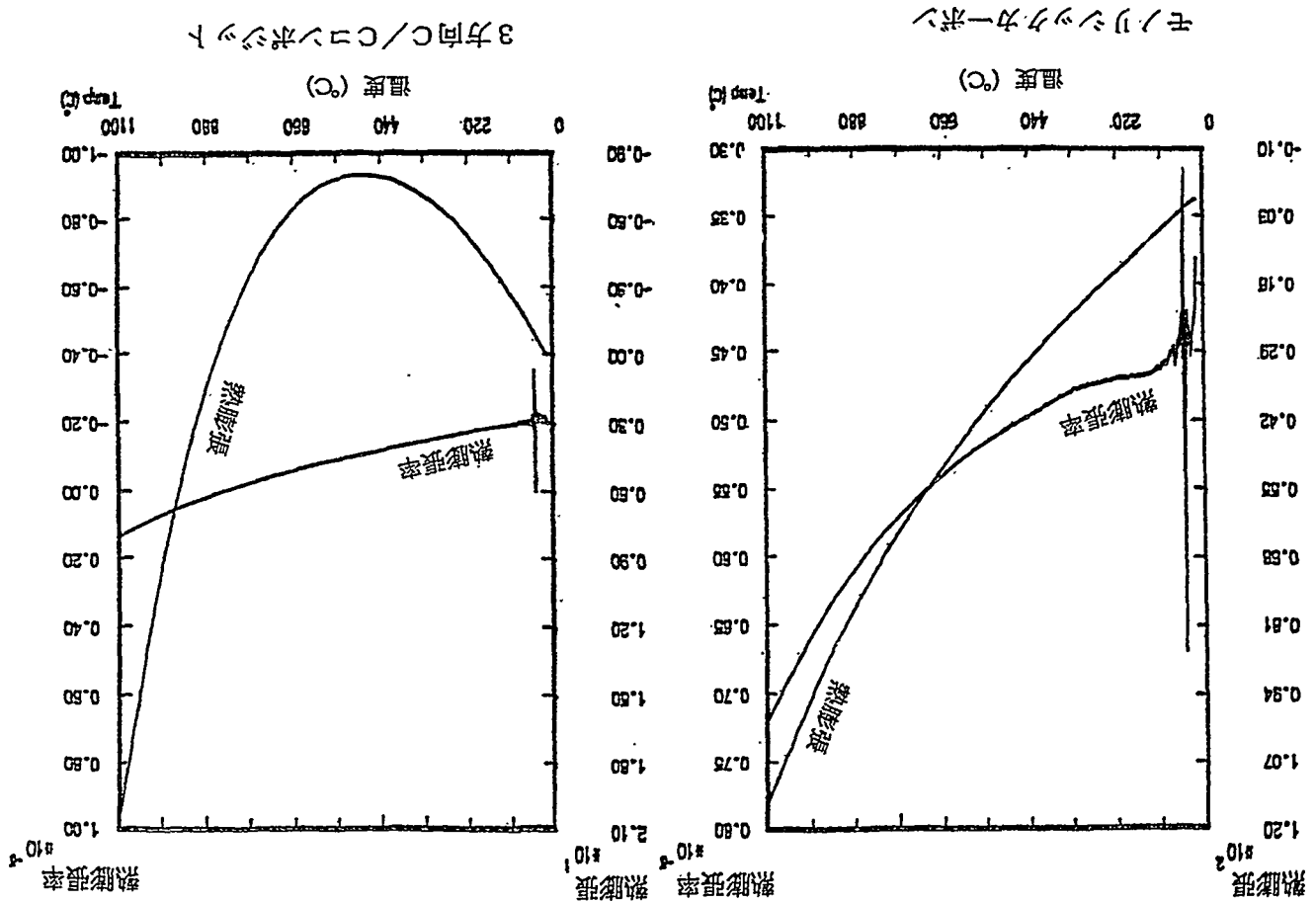
ガスデポジション法で作製された材料は、ナノ結晶構造を持つために力学物性がバルクとは異なる。たとえば金ナノ結晶では、ヤング率やビッカース強度の大幅な増加が最近報告されており、注目されている。アルミにおいてもこのような力学物性の向上があり、加工性の改善や機械強度の増大の要因となっている可能性が高い。加工性改善のためのAl合金使用の必要が無くなると、プロセスの単純化にもつながる。このような点はガスデポジションによるコーティング方法の特性を生かしたものであり、今後、他の方向への展開が期待できるものであろう。すなわち、ガスデポジション法ではAl以外の金属、例えば、Au、Ag、Cu、Fe、Ni等も使用可能であり、機能に応じて機械部品に適応出来ると考えられる。

温度	℃	線膨張係数 ($10^{-6}/K$)
40.0		5.2
800		5.7

M₀の線膨張係数 (文献値)

C/Cコンボジットの熱膨張係数
通常の金属とは温度特性が異なる
膨張率が非常に小さい (マイナスorゼロ)

図1 熱膨張の測定



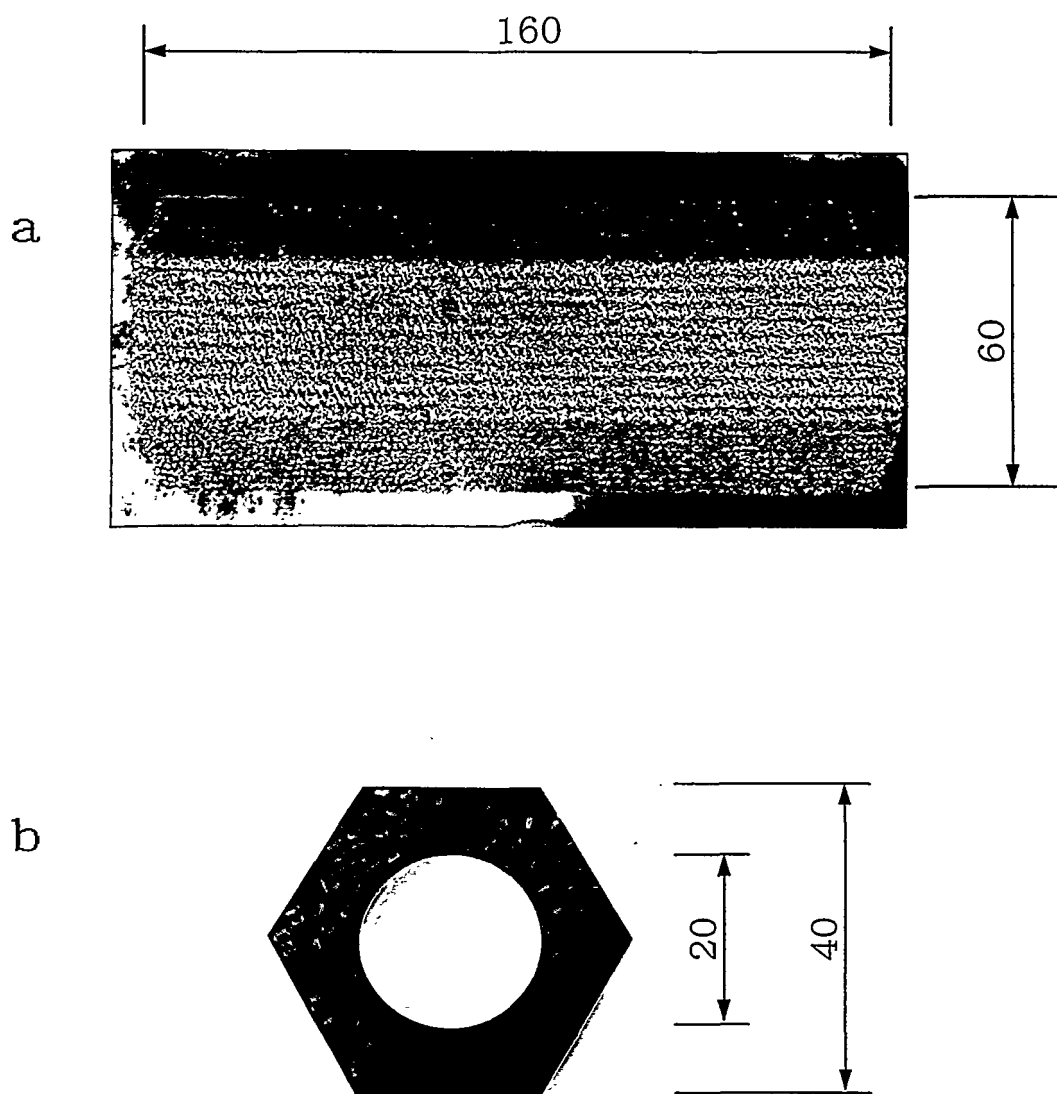


図2 ポリゴンミラー用C/Cコンポジット
a) 素材 b) ニアネット状加工材

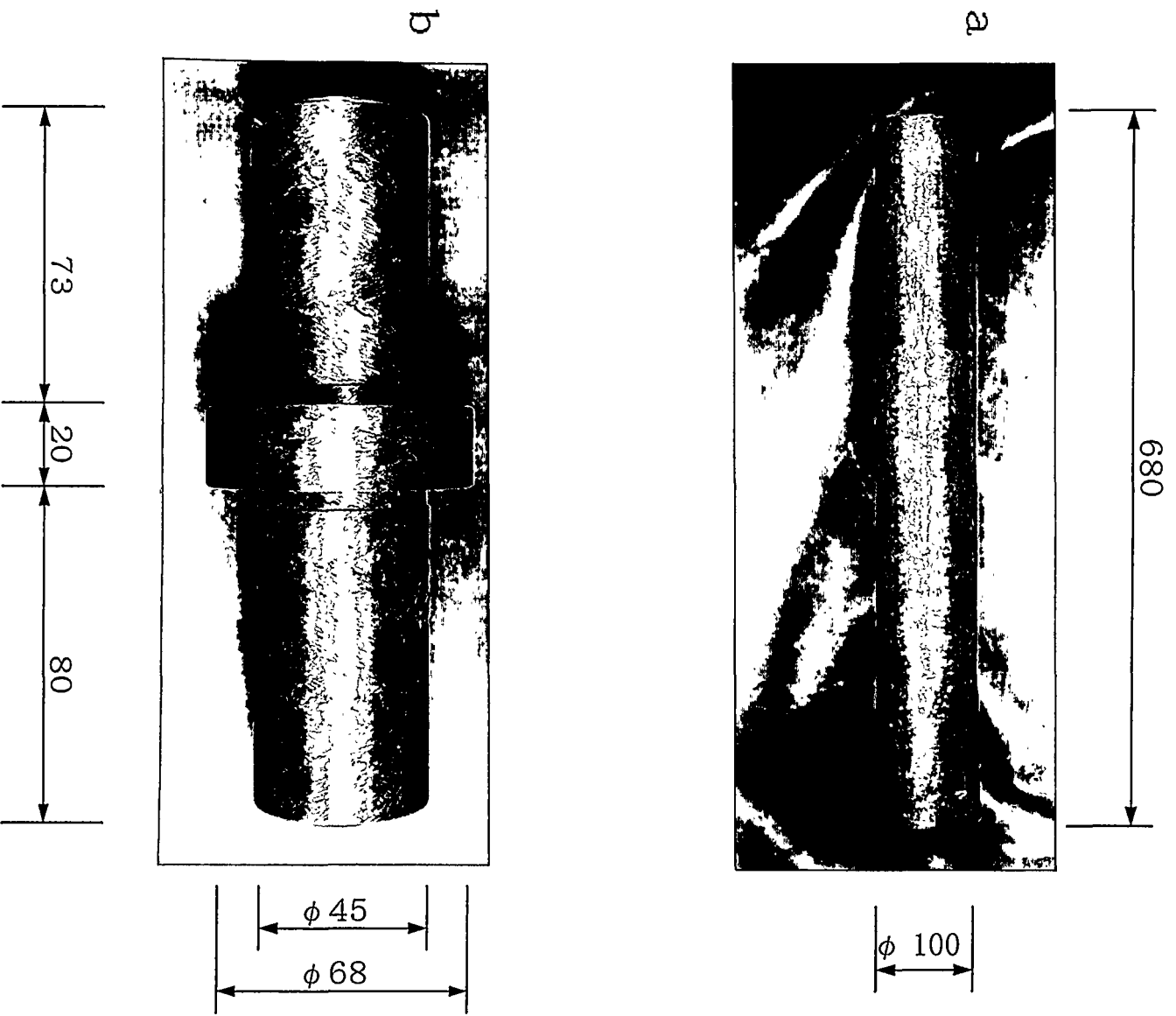
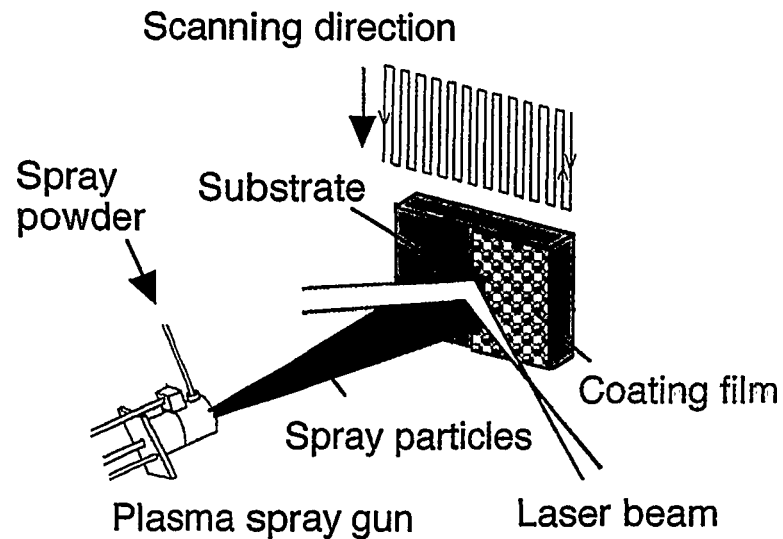


図 3 高速フライス盤用C/Cコンポジット
a) 素材 b) ニアネット状加工材

The features of laser beam heating



Laser assisted plasma hybrid spray method

The features of laser beam heating include:

- (1) the power density of the heating unit can be controlled freely,
- (2) the heating surface can be treated by a rapid heating and quenching process,
- (3) there are few limits to the work environment.

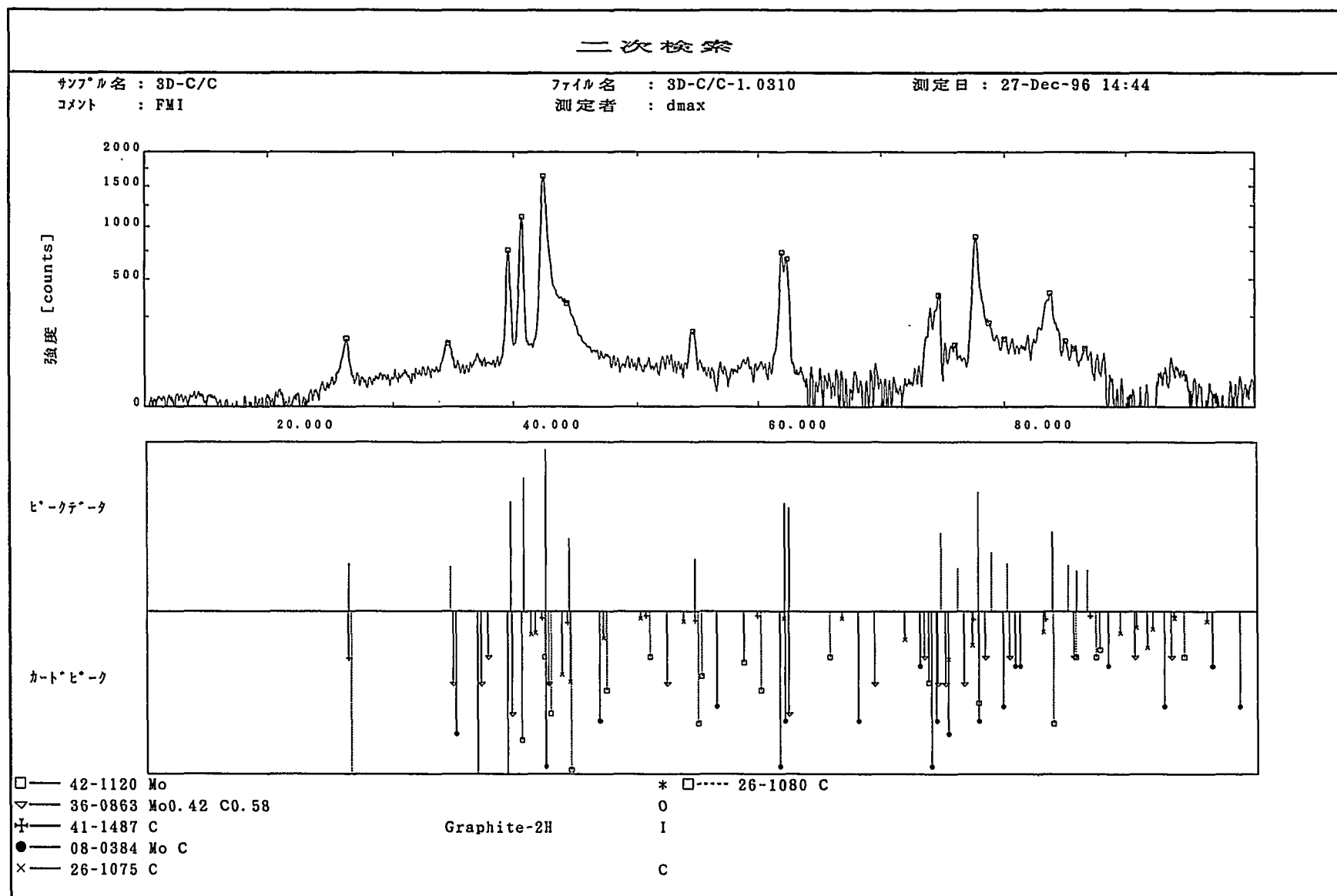


図5 界面微小領域X線回折
 試料：3方向C/Cコンポジット

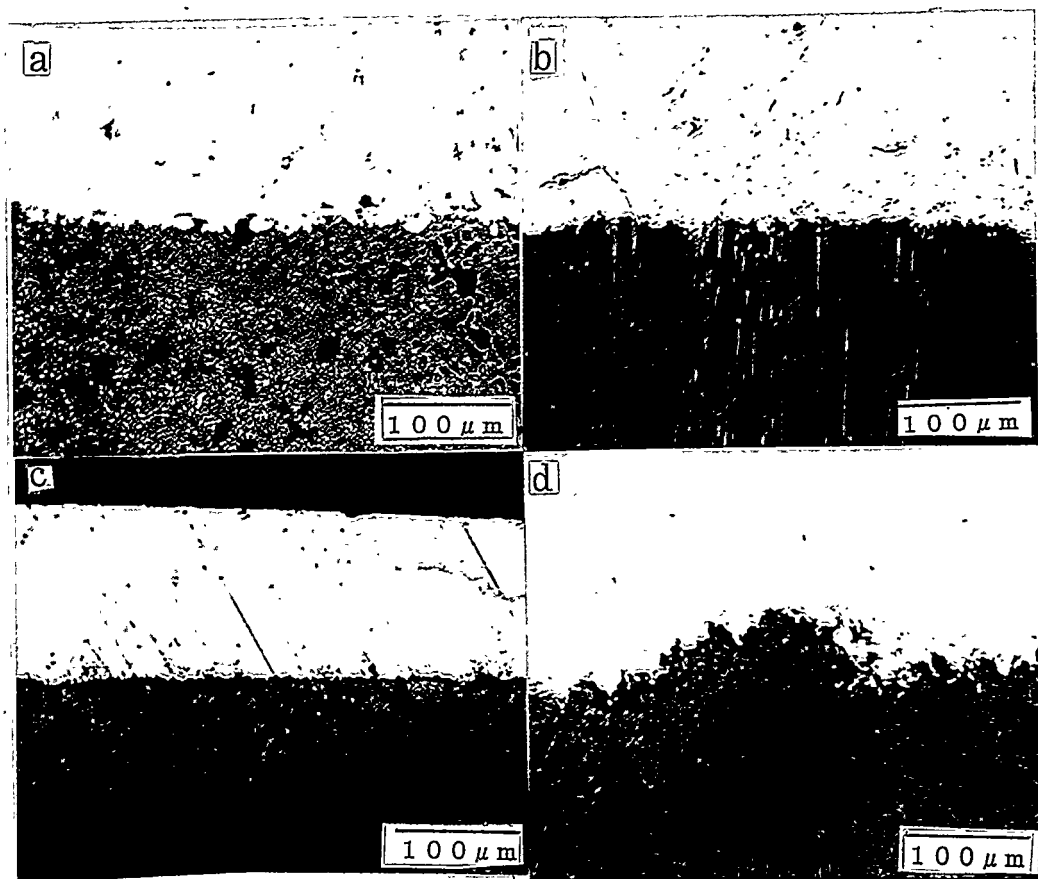


図6 Moコーティング膜
 a) モノリシックカーボン
 b) 1方向 c) 3方向 d) 4方向



VACUUM METALLURGICAL CO., LTD.

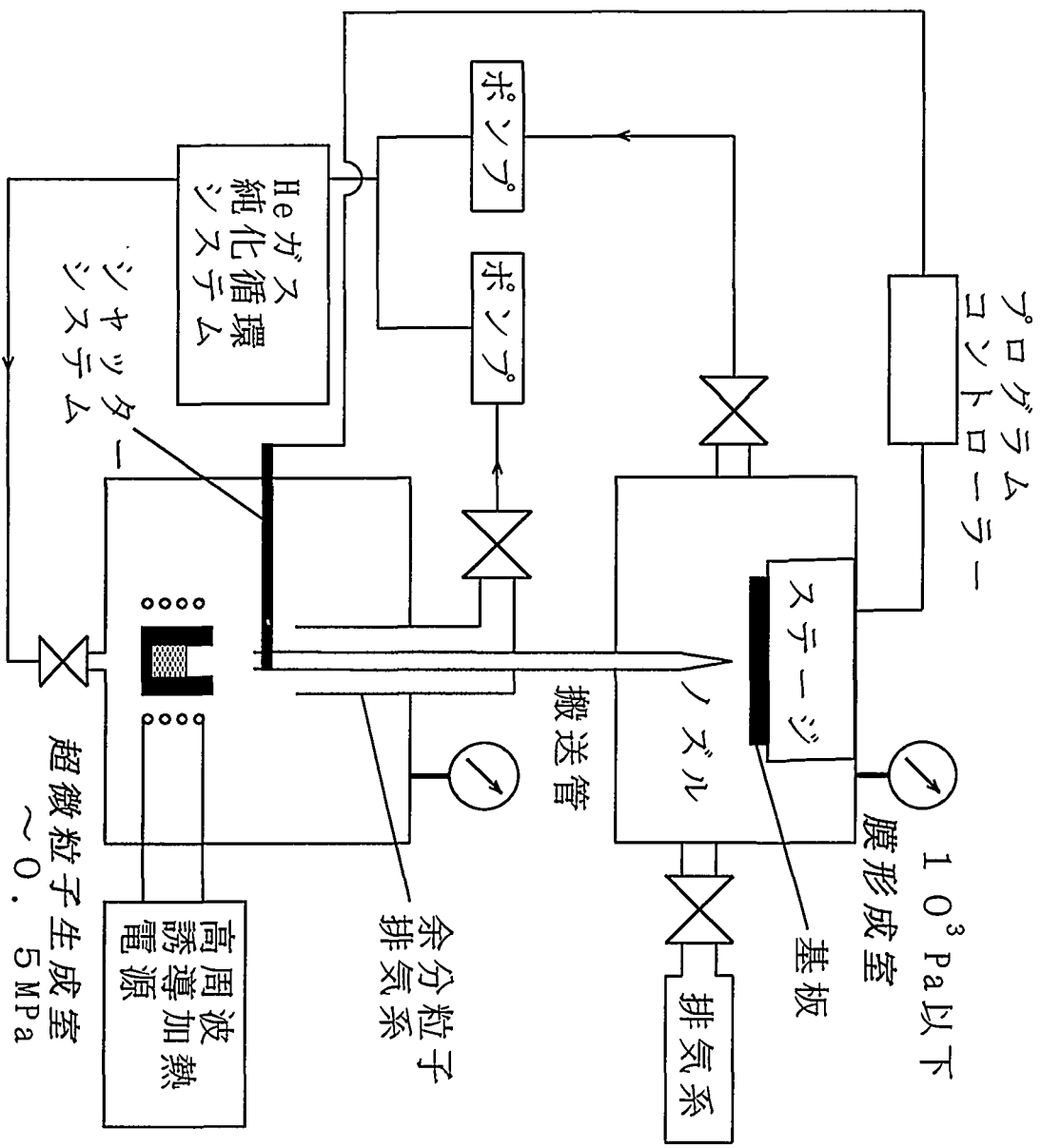


図7 ガスデポジション法

外周断面写真 (金属顕微鏡)
 ポリゴン鏡の外周部を鏡面研磨した後、切断、樹脂埋め、切断面を研磨した
 試料を金属顕微鏡で観察した。

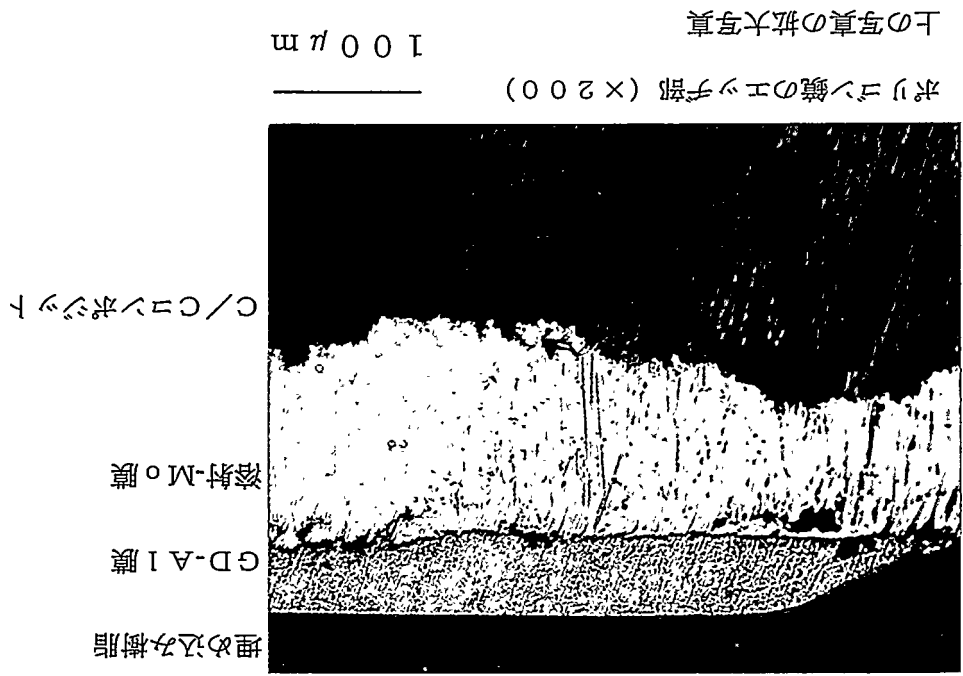
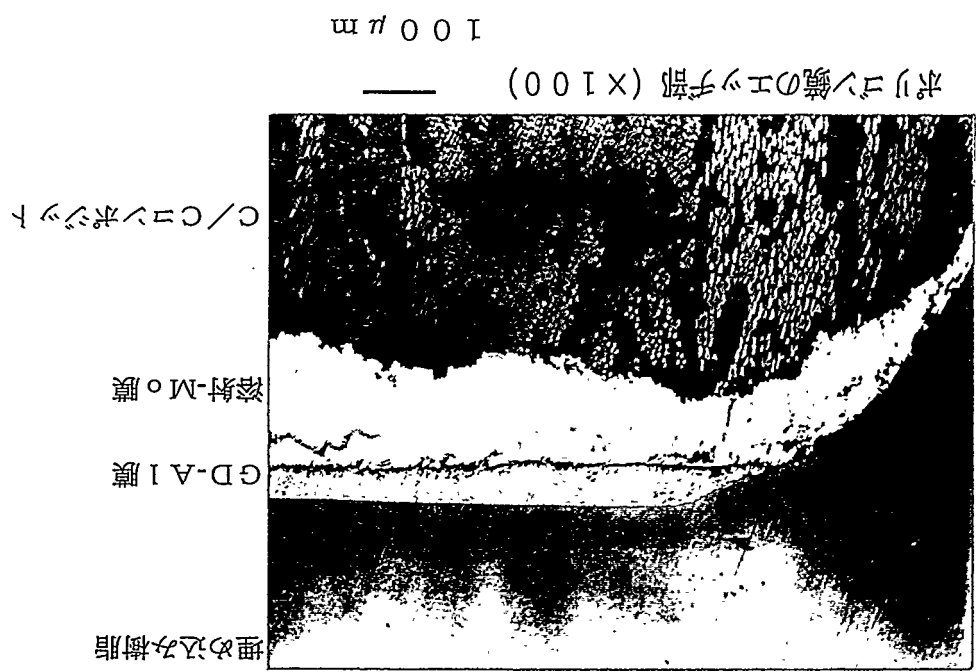


図 8 C/C コンポジット上の金属多層膜断面

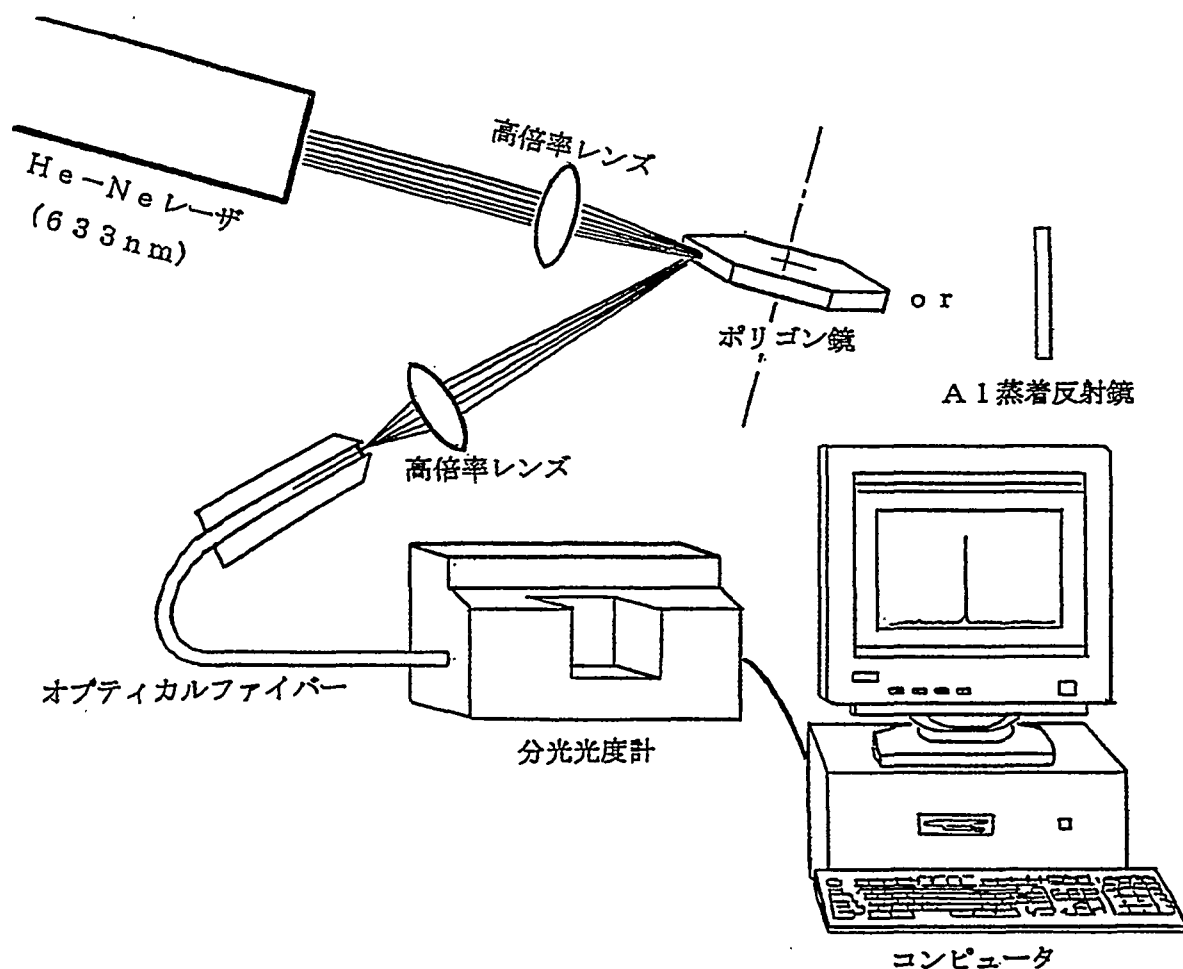


図9 ポリゴンミラー反射率の測定

反射強度測定方法

633nmの波長を持つHe-Neレーザを光源に用い、以下の構成の装置で今回作成したポリゴン鏡と市販のAl蒸着反射鏡との反射強度との比較からポリゴンミラーの633nmにおける分光反射率(%)を求めた。

実験の結果ポリゴンミラーの波長633nmにおける

$$\text{分光反射率(\%)} = 83.4 (\%)$$

この数値は、市販のポリゴンミラーの分光反射率(%)の仕様 $85.0 \pm 3 (\%)$ を満足している。

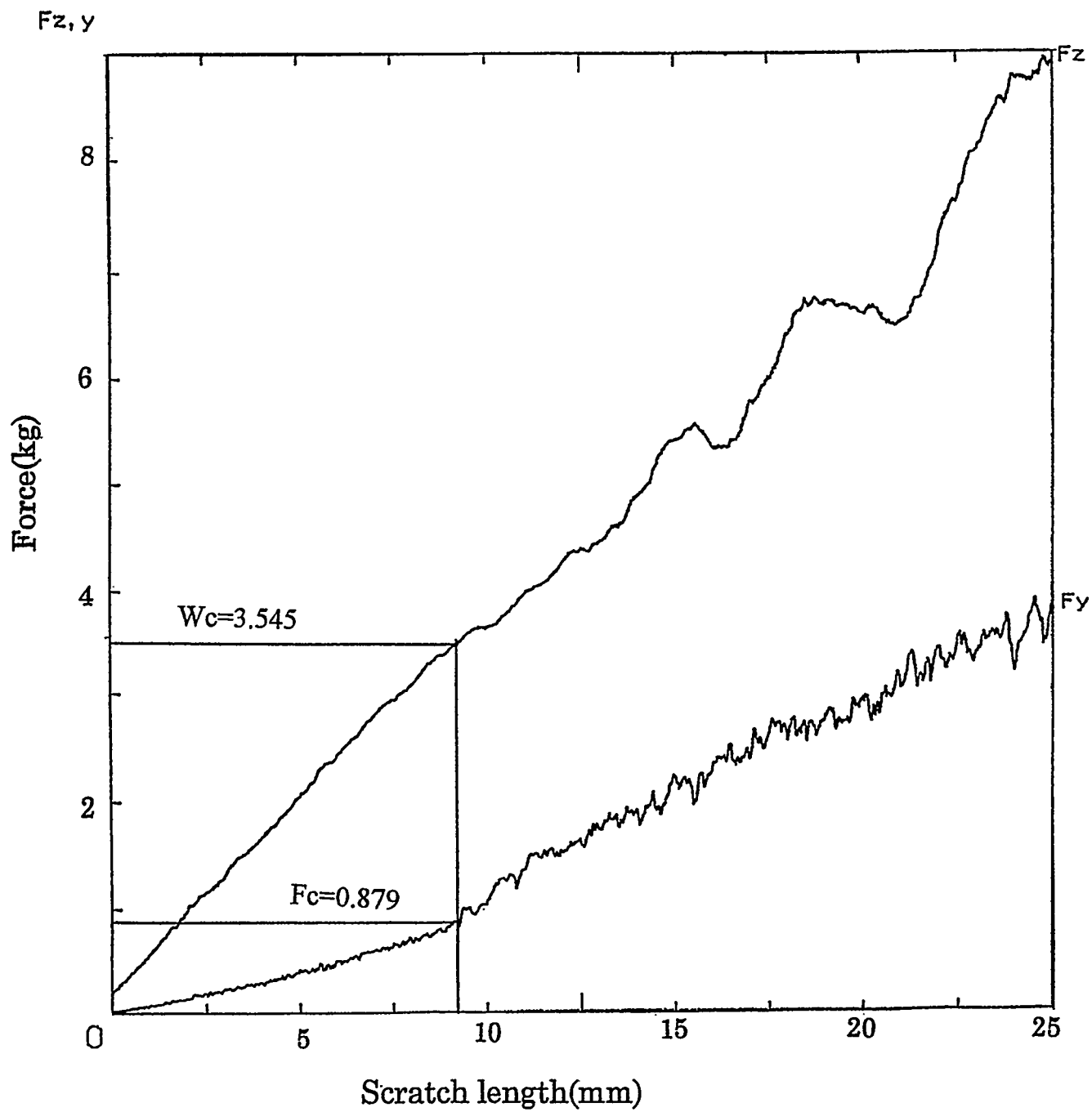


図 1 0 スクラッチ試験
試料；3方向C/Cコンポジット

Ball-on-Inclined Plane Scratch Test, #SiG4212

Ball: 1/8" diameter Si_3N_4 , R_a 0.025 μm

Plane: Laser plasma hybrid Mo coating (graphite substrate)

Incline angle: 1.0 degree

Scratch speed: 0.2 mm/s

Dry sliding

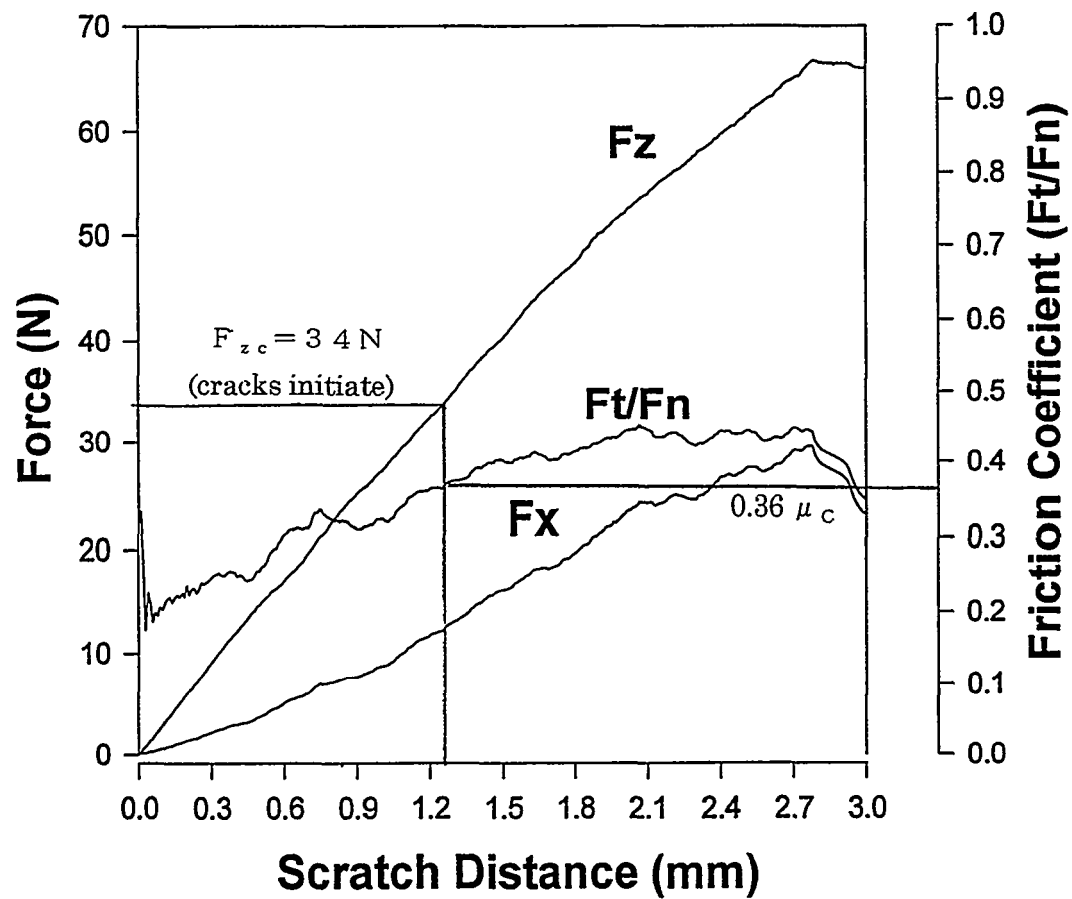


図 1 1 スクラッチ試験 (N I S T)

表1 溶射条件とスクラッチ試験結果

試験片番号	予熱時レーザパワー (kW)	溶射時レーザパワー (kW)	予熱時ビーム径 (mm)	溶射時ビーム径 (mm)	クラックの有無
6161	3	3	7.5	7.5	MC 有
6162	3	3	6	6	MC CC 有
6192	3	3	5.5	5.5	CC 有
6201	3	3	5.5	5.5	MC CC 無
6202	3	3	5.5	5.5	CC 有
6203	3	2	5.5	5.5	CC 無

溶射条件

スクラッチ試験結果

試験片番号	材料	破壊限界荷重	Wc (g)	密着強さ	Fc (g)	クラック
6161	MC	2182	2455	3864	1030	無
6162	CC	3424	1576	1924	439.4	無
6192	MC	1848	369	484.9	863.	大少
6201	CC					無
6202	CC					大少
620	CC					無

皮膜はすべてM。

MC：モノリシックカーボネ

CC：C/Cコンポジット

語句の概略説明

ピッチ系、PAN系繊維：

カーボン繊維CFの主な製法にはアクリロニトリル(AN)を原料としたPAN系とタール類を原料としたピッチ系に大別される。PAN系はアクリロニトリルを原料とし、衣料用繊維とほぼ同様に重合・製糸されたアクリル繊維を酸化性雰囲気(空気)中で耐炎火処理され、さらに高温下の不活性雰囲気(窒素)中で炭化処理することにより得られる。ピッチ系CFは熔融紡糸法により得られたピッチ繊維を、酸化雰囲気中で不融化处理され、不活性雰囲気中で炭化処理されて得られる。高弾性率化ではピッチ系の方がPAN系よりも優れている。引っ張り強度、圧縮強度についてはPAN系CFの方が高強度が得られやすい。

PVD法：

Physical Vapor Deposition, 物理気相蒸着法で、スパッター、イオンプレーティング、真空蒸着法等が含まれる。個体材料を蒸発、溶解、弾き出し等により、原子又はイオンを取り出し、成膜する方法

スパッター：

真空チャンバー内で、 $10^{-2} \sim 1$ Pa 雰囲気ガス内でAr, Heイオンを加速して、ターゲット材料に衝突させ、ターゲット材料の原子を弾き飛ばして基板に成膜していく方法

イオンプレーティング：

固体より蒸発した粒子を、イオン化させ、加速し運動エネルギーを増加させ、被膜特性、密着性、反応性などを高める方法

CVD法：

Chemical Vapor Deposition, 化学気相蒸着法で、気相の反応によって固相を析出する。

スクラッチ(引っ掻き)試験：

連続的に荷重を増しながら硬いライダーで薄膜を一定速度で引っ掻く。加重-距離の関係から、薄膜が基板から剥離破壊し始める限界荷重を知ることができる。

ラマン分光分析：

物質に光を通すと、物質中の振動する原子やイオンによって散乱されるラマン散乱光という非弾性散乱を利用している。種々の物質の同定に利用される。レーザが開発され、より普及し始めた。

45、000rpm回転（C／Cコンポジット製ポリゴンミラー）によるコーティング膜に及ぼす影響の評価

C／Cコンポジット製ポリゴンミラーの側面にMo層100μmをコーティングした場合で、45、000rpm回転したとする。

回転力による力 f は $f = M r \omega^2$

f ; 力 (N)、 M ; 質量 (kg)、 r ; 距離 (m)、 ω ; 角速度 ((rad)/s)

Moの密度 $10.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ として、一側面(3mmx21mm)上のMo層の質量は

$$M = 3 \times 10^{-3} \times 21 \times 10^{-3} \times 100 \times 10^{-6} \times 10.2 \times 10^3 = 642.6 \times 10^{-7} = 6.43 \times 10^{-5} \text{ (kg)}$$

$$r = 18 \text{ mm} = 18 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$\omega^2 = (2\pi \times 45000 / 60)^2 = (4712)^2 = 2.22 \times 10^7$$

$$f = 6.43 \times 10^{-5} \times 18 \times 10^{-3} \times 2.22 \times 10^7 = 257 \times 10^{-1} = 25.7 \text{ (kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2})$$

$$\text{面積 } A = 3 \times 10^{-3} \times 21 \times 10^{-3} = 63 \times 10^{-6} = 6.3 \times 10^{-5} \text{ (m}^2\text{)}$$

単位面積に働く応力は

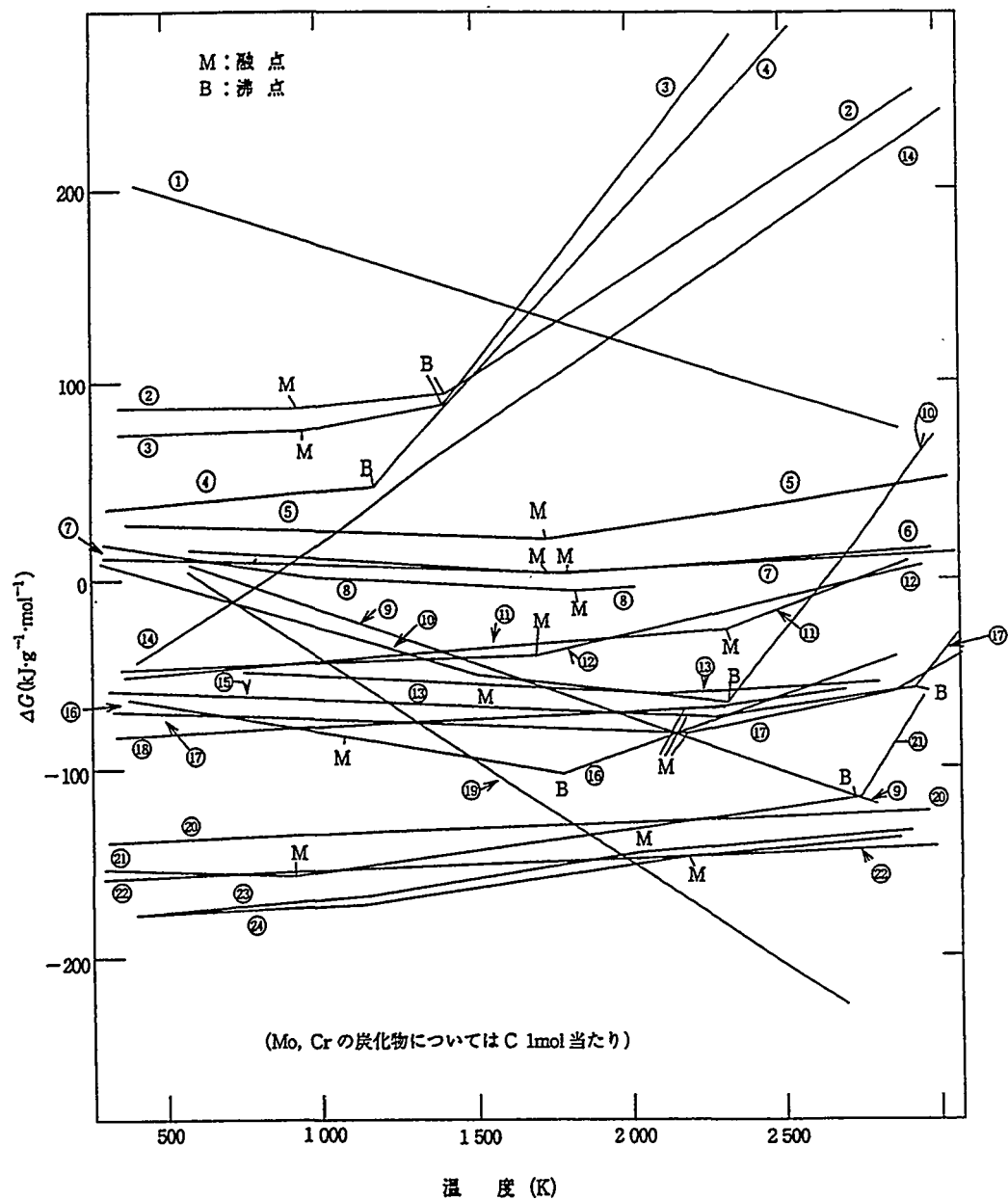
$$\begin{aligned} f / A \text{ (Pa)} &= 25.7 / 6.3 \times 10^{-5} = 4.08 \times 10^5 \text{ (Pa)} = 0.408 \text{ (MPa)} = 0.4080 / 9.80665 \text{ (kg/mm}^2\text{)} \\ &= 0.0416 \text{ (kg/mm}^2\text{)} = 41.6 \text{ g/mm}^2 \end{aligned}$$

スクラッチ試験は連続加重方式であり、 F_z は垂直加重力、 F_y はせん断力である。 F_z 、 F_y ースクラッチ長さカーブで異常屈折点に相当する力が、それぞれ破壊限界加重 W_c 、密着強さ F_c となる。スクラッチ試験は先端半径200μmのロックウエルCダイヤモンド圧子を使用した。概略の密着応力を求めるには密着強さ F_c を圧子との実接触面積で割れば良いが、ここでは考えられる最大の接触面積として先端半径200μmの表面積の1/2を使用する。

$$S = 4\pi r^2, \quad S_s = 1/2 \cdot 4\pi (0.2)^2 = 0.251 \text{ mm}^2$$

およそ、スクラッチ試験の密着強さ F_c の 4 倍である。

他方、モノリシックカーボンと C/C コンポジットの溶射条件テストとスクラッチ試験結果で、密着強さ F_c は耐回転力に対する比較の目安とすると、スクラッチ試験の F_c の方が遥かに大きい値となっている。従って、45、000 回転に十分に耐えうると推定される。



- | | | | | |
|---------------------------|---|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| ① C_2H_2 | ② MgC_2 | ③ Mg_2C_3 | ④ Na_2C_2 | ⑤ Ni_3C |
| ⑥ Fe_3C | ⑦ Co_3C | ⑧ Fe_2C | ⑨ MoC | ⑩ $\frac{1}{3}\text{Mn}_3\text{C}_2$ |
| ⑪ B_4C | ⑫ SiC | ⑬ $\frac{1}{2}\text{Cr}_3\text{C}_2$ | ⑭ CH_4 | ⑮ $\frac{1}{3}\text{Cr}_3\text{C}_2$ |
| ⑯ CaC_2 | ⑰ $\frac{1}{6}\text{Cr}_{12}\text{C}_4$ | ⑱ VC | ⑲ Mo_2C | ⑳ Ta_2C |
| ㉑ Al_4C_3 | ㉒ TaC | ㉓ TiC | ㉔ ZrC | |

炭化物生成の標準自由エネルギーと温度との関係

評価委員会配布資料等

第一回評価委員会研究概要説明用OHP原稿

3次元織りC/Cコンポジット材料の 機械部品への応用

C/Cコンポジット
材料の設計

(機械技術研究所)

(真空冶金)

第一層コーティング技術

レーザー・プラズマ

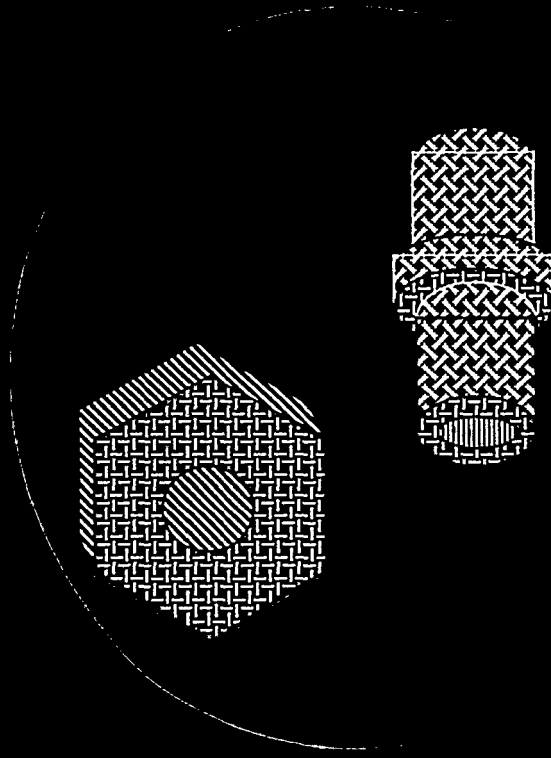
ハイブリッド溶射技術

(機械技術研究所)

表面層コーティング技術

ガスデポジション技術

(真空冶金)



精密加工技術

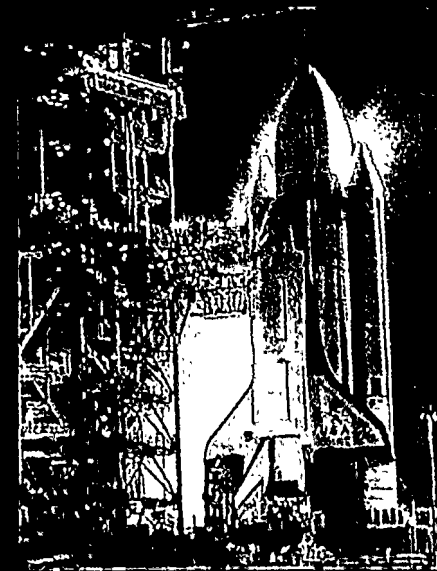
評価技術

被膜の密着性 (NIST)

実機レベルでの性能評価

Background (1)

C/C composite materials have been developed mainly for high temperature components, such as rocket nozzles and aircraft brakes linings, because of their low density, high temperature strength, and low coefficient of thermal expansion.

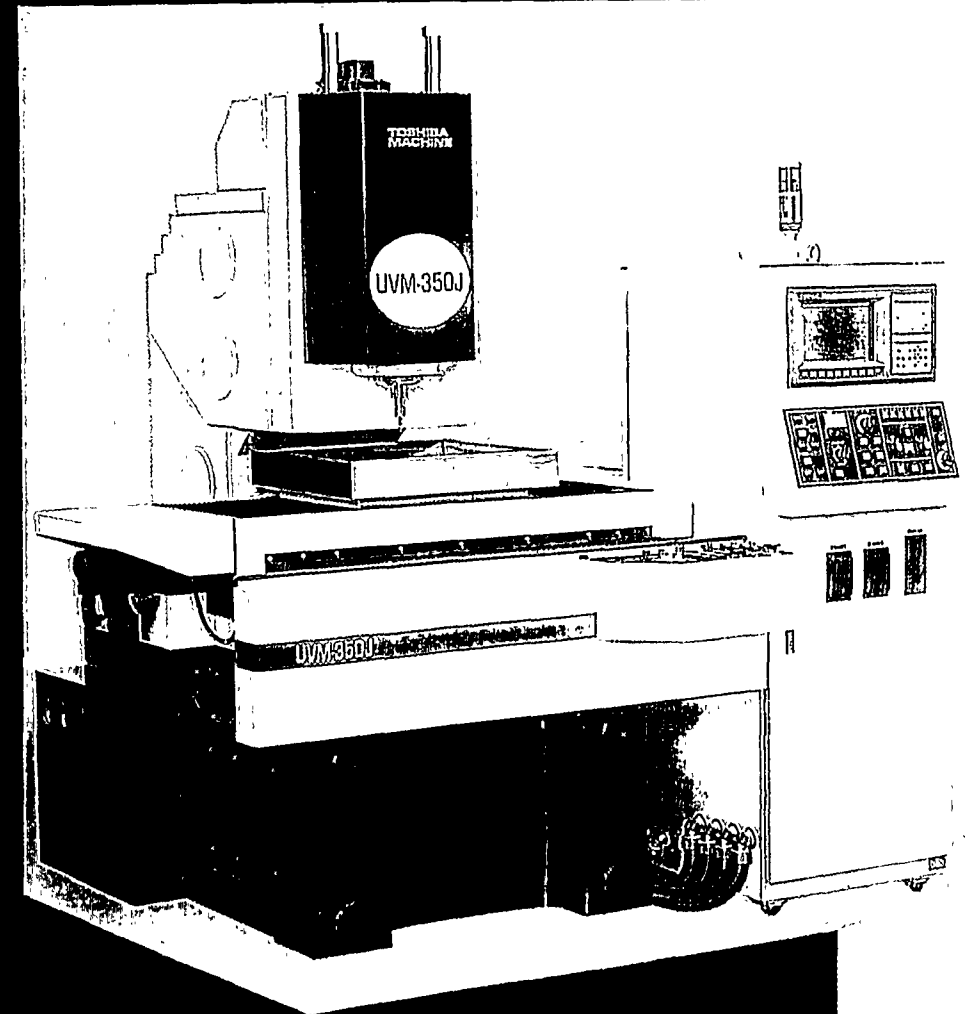


C/C composites also have a high specific stiffness, which gives superior performance characteristics in high speed rotating applications.

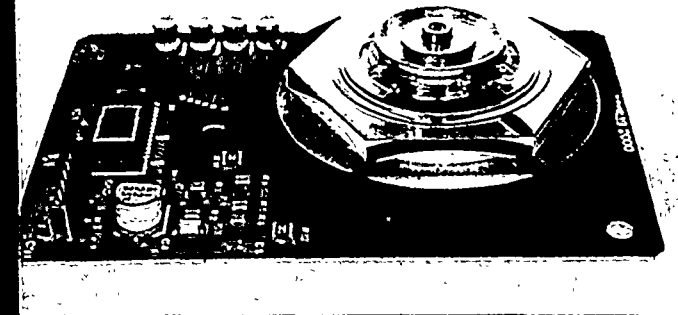
Background (2)

In designing high performance machinery, some critical components such as high speed spindles need high temperature strength and low thermal deformation rates. As technology advances, materials and their properties become the issue.

For example, in the case of the high-speed spindles in the milling machines, the ever increasing rotational speed requirements produce differential thermal expansion of the materials, which decrease the mechanical accuracy produced on the work piece. C/C composite materials will be suitable materials to improve the performance capability of the machine.



R&D Targets



(1) Polygonal Mirror:

A polygonal mirror is a reflecting element of a printing device, such as a laser printer, which irradiates the laser light onto a sheet of printing paper.

It is usually a thin hexagonal aluminum alloy unit and rotates at about 25,000rpm.

Increasing the printing speed and resolution of future printers would cause the present aluminum alloys polygonal mirror to distort and suffer deteriorated resolution.

The specific stiffness of the C/C composite mirror is several times larger than the aluminum alloy device, making it possible to drastically increase the rotational speed without mirror distortion.

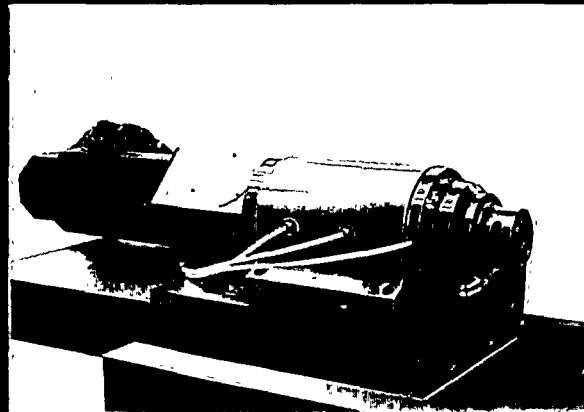
The polygonal mirror targets were set at 45,000rpm while maintaining at least 99% of the reflectance typical of current mirrors.

R&D Targets

(2) High Speed Spindle for a Milling Machine:

Spindles for milling machines often vibrate at a resonant frequency. However, if a C/C composite material is used for the spindle, the natural frequency will be increased and chatter vibration will hardly occur since the specific stiffness of the C/C composite is around several times larger than that of steel. Also, since the coefficient of thermal expansion of the C/C composite is about one tenth that of steel, strict temperature control is not necessary, making it possible to drastically improve the productivity.

The final spindle speed target was set at 40,000rpm.



Schedule of Research and Development

	FY1995	FY1996	FY1997
1. Investigation and changing information			
2. Design of C/C composite materials for machine components			
* Polygonal mirror			
* High-speed spindle			
3. Development of C/C composite coating technique			
* First layer coating technology			
* Surface layer coating technology			
4. Evaluation technology			
* Characterization of C/C composites and coating surface			
* Performance of trial machine components			

ポリゴンミラーの工程

工程	工 程 内 容	
1	C/Cコンポジット材料の設計	
2	C/Cコンポジットの素材をポリゴンミラー状に機械加工	
3	C/CコンポジットにMo溶射 ーレーザ・プラズマハイブリッド溶射ー	
4	Mo溶射被膜を機械加工	
5	ポリゴンの外周部 (Mo被膜) に、Al合金被膜を形成 ーガスデポジション法ー	
6	ポリゴンの外周部のAl合金被膜を機械加工	
7	形状精度検査、ミラー面の反射率の測定	
8	実機での性能評価試験 高速回転試験等	

C/Cコンポジットの設計・製作

Mo溶射被膜

加工後の膜厚 約100 μ m

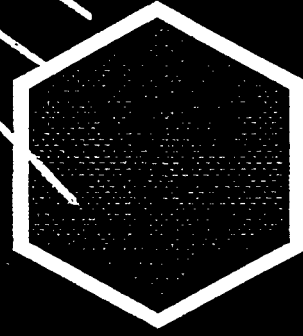
Al合金被膜

加工後の膜厚 約150 μ m

評価項目

被膜の密着性、反射率

高速回転下での軸ぶれ



ポリゴンミラー

ポリゴンミラーとは、レーザーリントー等の印刷機中にあって、レーザー光を印刷紙上に照射するための反射鏡であり、通常薄い六角柱状のアルミ合金製（一例：外径約40mm、厚さ2～4mm）で約25,000rpmの高速で回転している。

今後の更なる印刷機の高速化、高分解能化に対して現行のアルミ合金製ポリゴンミラーではミラーの歪み、分解能の低下が起こる。

目標

比剛性（強度／弾性率）に優れたC／Cコンポジットの利用により回転数45,000rpmにおいてポリゴンミラーの歪み、分解能の低下が起こらない事。
反射率は現行市販品の99%以上を維持する。

主軸の工程

工程 番号	工程内容
1	C/Cコンポジット材料の設計
2	C/Cコンポジットの素材から主軸を加工する
3	C/CコンポジットをMo溶射 レーザープラズマハイブリット溶射
4	Mo溶射皮膜を機械加工
5	精度検査表作成
6	主軸を研削盤に組み込み
7	回転試験

2. 高速研削盤の主軸

高速マシニングセンタ等の超精密工作機械主軸

鋼 (現在使用)	C / Cコンポジット
主軸の固有振動数と回転数が近いので共振によるビビリ振動が発生しやすい	主軸の固有振動数が回転数に比べ高いのでビビリ振動が発生しにくい
比剛性が低い	比剛性が高い
熱膨張係数が大きい	熱膨張係数が小さい
主軸の温度管理が必要 (室温より30℃上昇で作業停止)	温度管理が不要

C/Cコンポジット材料の設計

設計指針

高剛性 - 高速回転で歪まない

繊維の配向方向

被膜の密着性

熱物性

多次元繊維C/Cコンポジットの物性測定

1. 密度

2. 抗折力

3. 熱膨張測定

C/Cコンポジットの物性

多次元織りの次元数の違いによる強度への影響を調べるため
抗折力の測定を行った

Peak Load(50kg)の小型の引張・圧縮試験機を用いてC/C材の3点曲げ試験により抗折力を測定した。

表 抗折力測定結果

サ ン プ ル	厚さ (mm)	幅 (mm)	密度	Peak Load (kg)	σ peak (kgf/mm ²)
モノリシック カーボン	2.999	3.956	2.08	6.55	8.11
東洋炭素 1D-C/C	2.987	3.982	1.57	21.65	27.42
アクロス 2D-C/C-H1	2.999	3.984	1.66	13.98	17.57
アクロス 2D-C/C-H2	2.984	3.979	1.66	11.63	14.77
アクロス 2D-C/C-V	3.005	3.956	1.66	15.65	19.71
敷島紡績 3D-C/C-1	2.985	3.999	1.69	12.60	15.91
敷島紡績 3D-C/C-2	2.990	3.998	1.43	15.95	20.08
FMI 3D-C/C-M	3.001	4.006	1.97	16.88	21.05
FMI 3D-C/C-V	2.997	4.002	2.01	12.60	15.91

アクロス 2D-C/C-Hとアクロス 2D-C/C-Vは繊維の向きで2方向
測定したという事

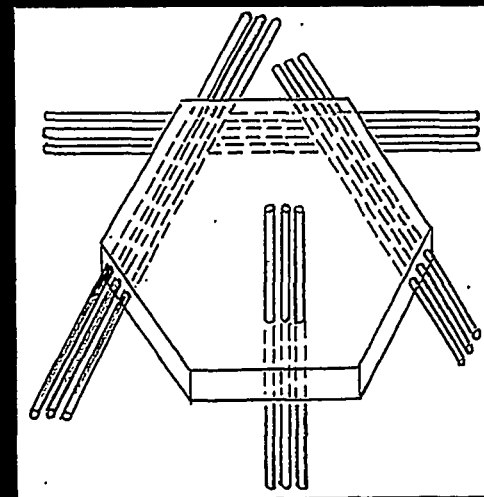
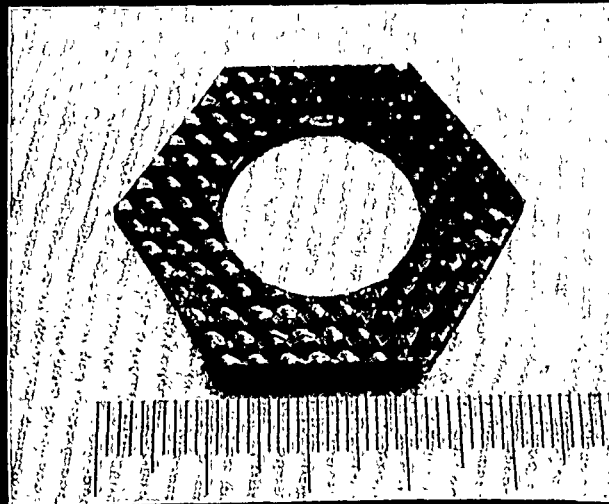
FMI 3D-C/C-M は特注品、FMI 3D-C/C-V は普及品と異なる
試料である。

- 結 果
1. 次元数の違い以上に、製造工程の差が多い事が判った。
 2. 製造プロセスの検討ー製造メーカー各社との打ち合わせを行った。

Materials design for mechanical components

(a) Polygonal mirror

The polygonal mirror is a hexagonal prism with laser reflective surfaces on its sides. Considering that the reflective sides should possess properties similar to the fiber structure, the fiber structure was determined to have three directions at a constant 120 degrees per plane, plus one vertical direction to prevent separation between the planes. A C/C composite block, which was a hexagonal prism with a length of 200mm and an outside diameter of 60mm, was sliced to 3mm thick section to make the unfinished polygonal mirrors.



第一層コーティング技術

プラズマハイブリット溶射

Mo (高融点金属) の溶射 --- 減圧プラズマ溶射では完全に溶融しない

CO₂ レーザの援用 ----- Mo の完全溶融により気孔等の欠陥が減少
界面での反応促進により
密着力が向上

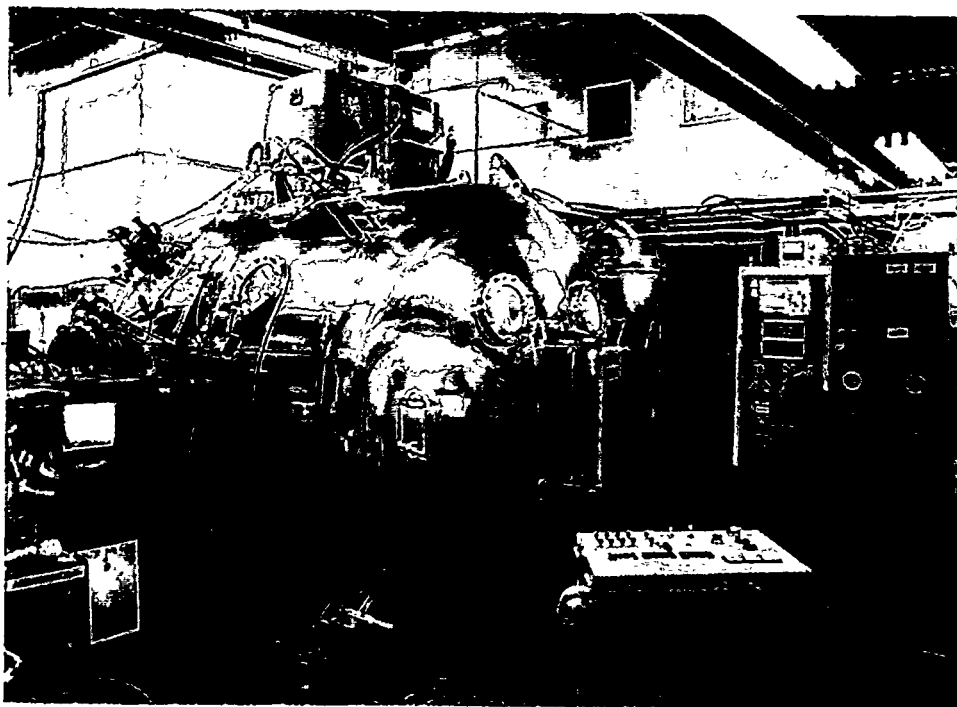


図 レーザ・プラズマハイブリッド溶射装置 溶射室外観

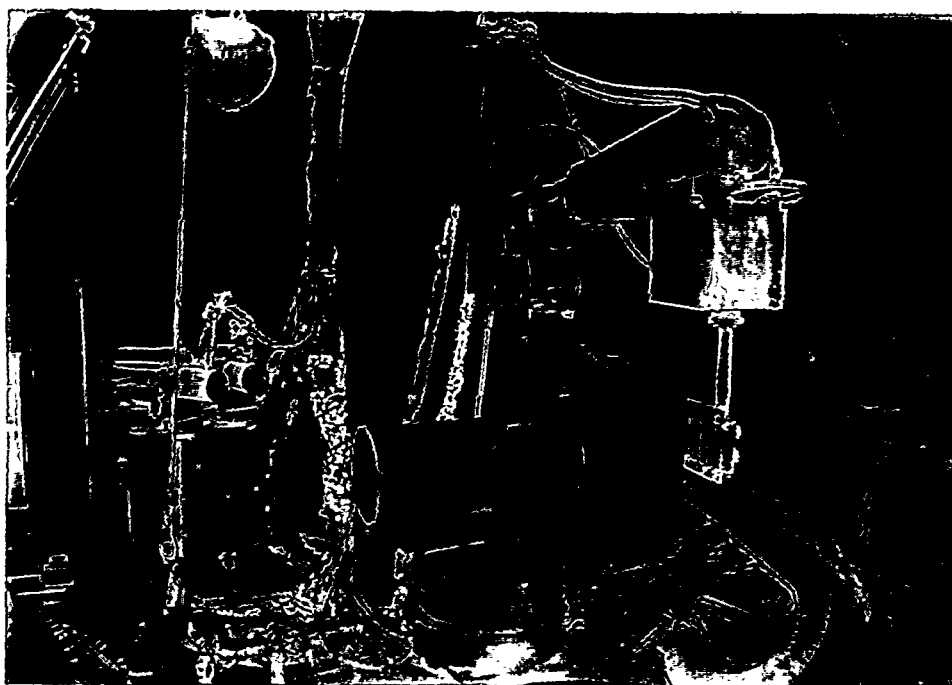
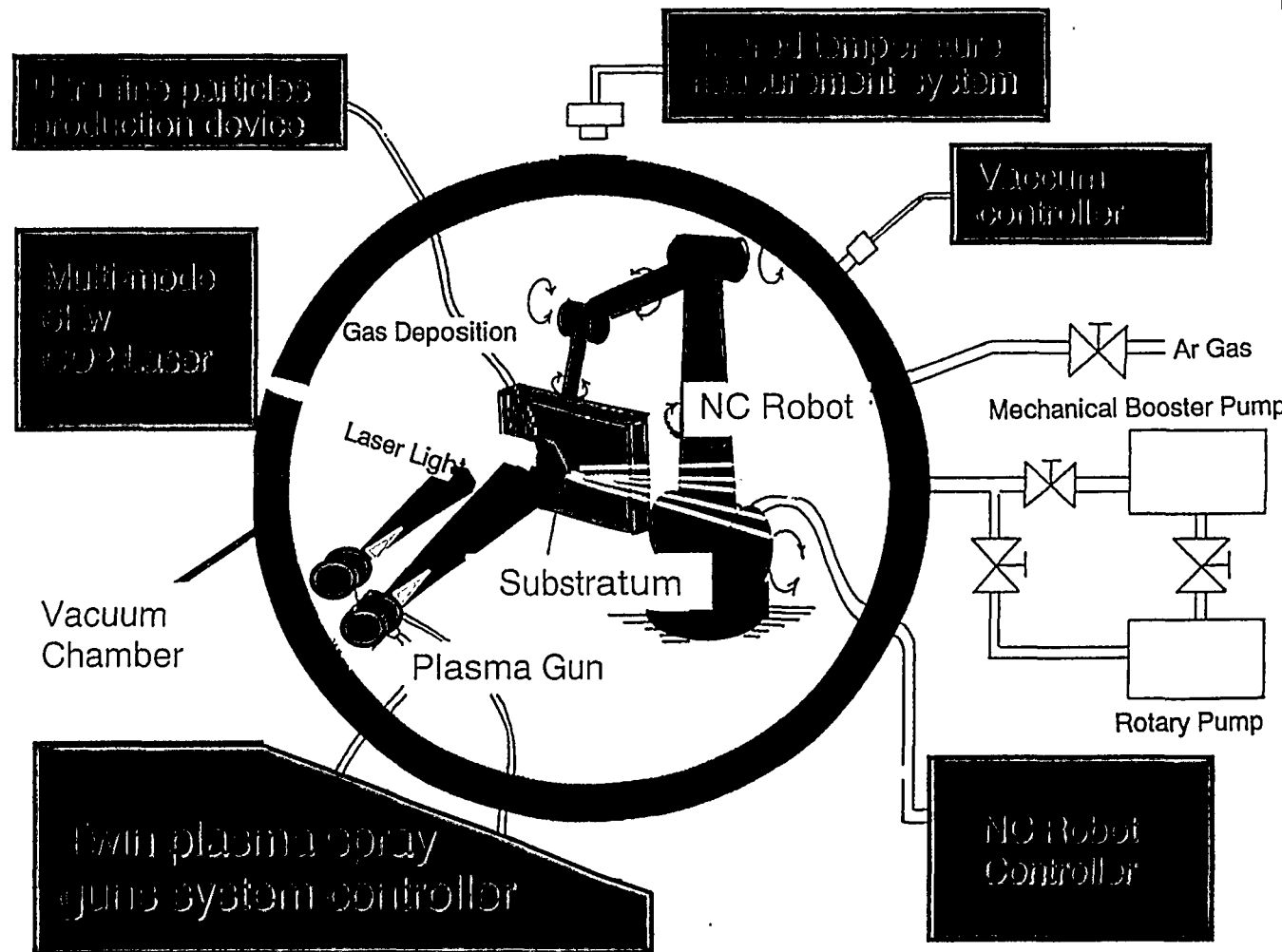


図 レーザ・プラズマハイブリッド溶射装置 溶射室内部

Laser assisted Plasma Spraying System



Specifications

- Low pressure plasma spray system (LPPS)
- Twin plasma spray guns
- Vacuum chamber with an inside diameter of 2 m and a length of 3 m
- 6-axes NC Robot
- multi-mode CO_2 laser with a maximum output of 6 kW
- Infrared temperature measurement system

第一層コーティング膜の評価

1. 断面観察
2. ビッカース硬度
3. 界面近傍微小領域×線回折
4. スクラッチ試験

各種測定用試験片外観写真



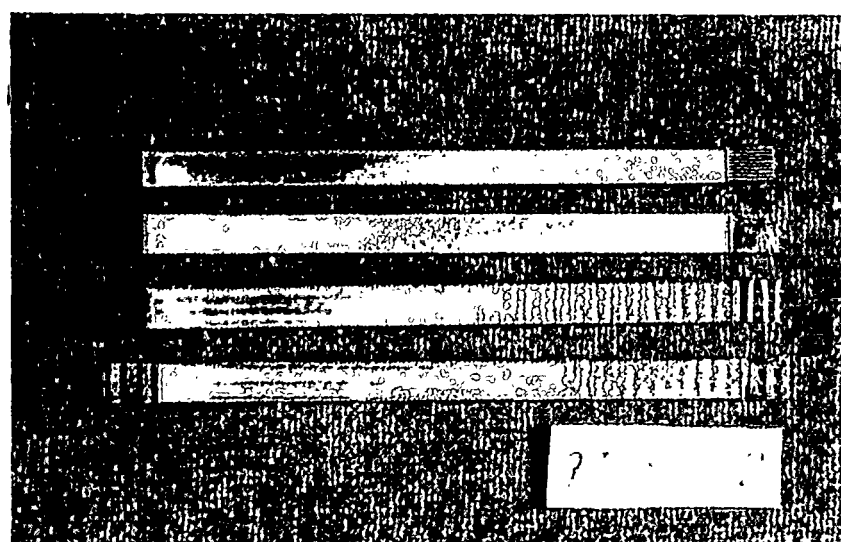
東洋炭素 1D

アクロス 2D

FMI 3D-V

東洋炭素 MC

図 溶射後試験片 (溶射 Lot.No9703210)



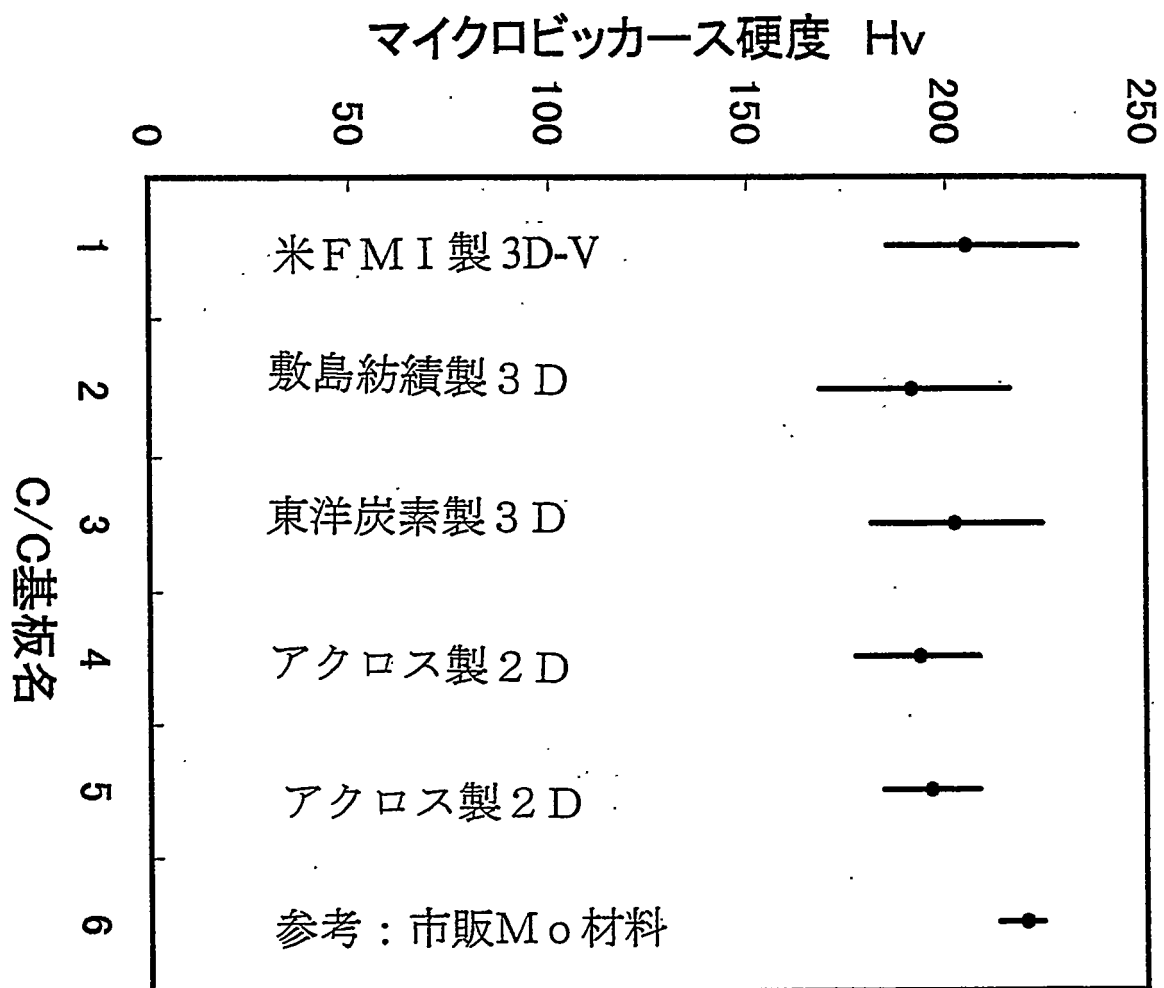
東洋炭素 1D

アクロス 2D

敷島紡績 3D

FMI 3D-V

図 溶射後試験片 (溶射 Lot.No9703250)



ガスデポジション法の特徴

1. 超微粒子生成
不活性ガス (He, Ar) 雰囲気中での蒸発により
超微粒子を生成。
～20 nm
2. ガス生成室と膜形成室に圧力差を設ける。
3. 搬送管により超微粒子を膜形成室に搬送し、超微粒子
を直接基板に当てて厚膜を形成する。
4. ノズル出口での速度は音速に近く、運動エネルギーで
密着性を得る。

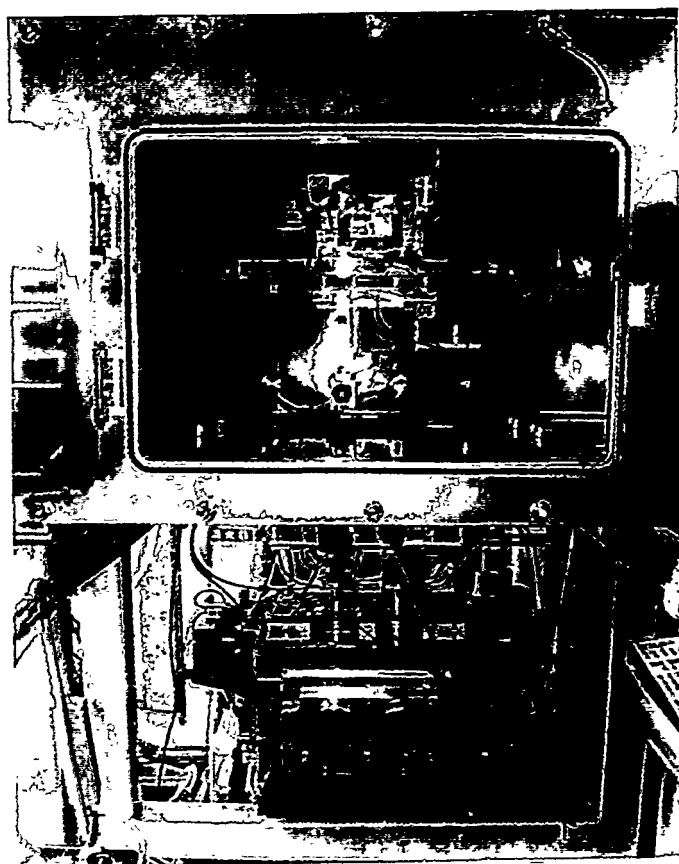
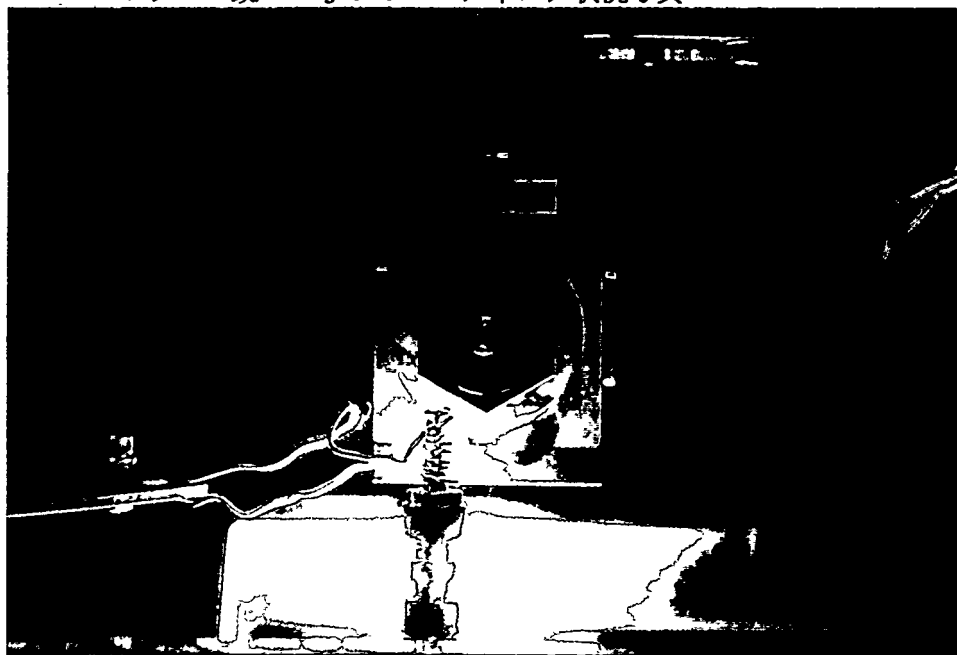
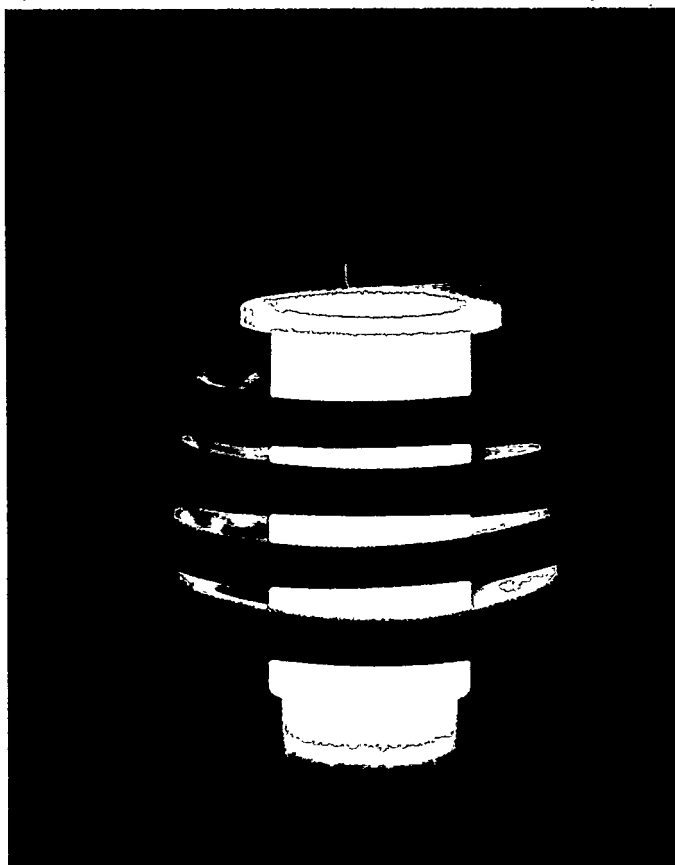


Fig.3 Gas deposition equipment

ポリゴン鏡への J P S コーティング状況写真



J P S 装置成膜室内部 ノズルとポリゴン鏡

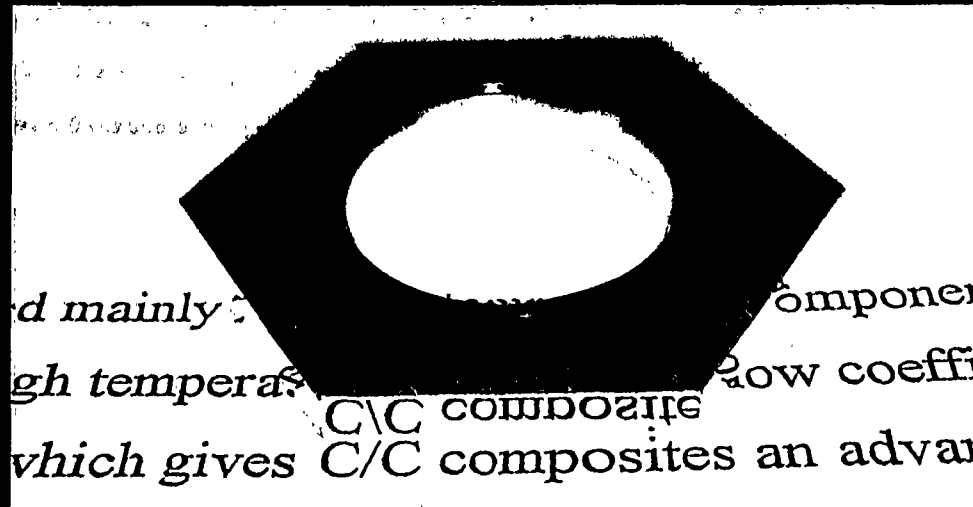


J P S 装置生成室内部 インダクションコイルと A l 蒸発用加熱坩堝

図 ポリゴン鏡への J P S コーティング状況写真

Performance of Polygonal Mirror

	Rated Speed rpm	Jitter %P-P	Pyramid error Second	Flatness Plane	Reflection %
Standard mirror (Al alloy)	20,000	0.020	100	$\lambda/4$	80
C/C mirror	45,000	0.015	82.8	$< \lambda/4$	78.5



Performance of high-speed spindle

	Standard spindle Invar metal	C/C spindle Mo coating
Rotating Speed	30,000	40,000
Stiffness		
Radial	$>1.0 \text{ kgf}/\mu\text{m}$	$1.5 \text{ kgf}/\mu\text{m}$
Axial	$>0.5 \text{ kgf}/\mu\text{m}$	$0.9 \text{ kgf}/\mu\text{m}$
Vibration		
Radial	$< 0.5 \mu\text{m}$	$0.2 \mu\text{m}$
Axial	$< 1 \mu\text{m}$	$0.3 \mu\text{m}$

