The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	摩擦攪拌プロセスによる鋳鉄の表面硬化法の開発とそのメカニズムの解明
Author(s)	今川, 浩一
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27537
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【127】

氏　　名	今川浩一（いまがわ こういち）
博士の専攻分野の名称	博　士（工学）
学位記番号	第　26193　号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学位論文名	**摩擦攪拌プロセスによる鋳鉄の表面硬化法の開発とそのメカニズムの解明**
論文審査委員	（主査） 教　授　藤井　英俊 （副査） 教　授　荒木　秀樹　　教　授　中田　一博

論文内容の要旨

本研究では、基地組織および黒鉛形状の異なる4種の鋳鉄材に摩擦攪拌プロセスを適用し、安定した鋳鉄材の表面硬化手法を確立するとともに、最適なプロセス条件範囲ならびに硬化メカニズムを明らかにすることを目的とした。またその硬化メカニズムを基に、粉末を用いて基材を合金化させるプロセスである摩擦攪拌粉末プロセスにより、低炭素鋼に炭素粉末を添加することで、焼入れ性の向上を試みた。

第1章は、緒論であり、研究目的について述べた。

第2章では、研究背景として鋳鉄材の特徴および摩擦攪拌接合、摩擦攪拌プロセスの原理、特徴について述べ、FSPが微細組織および相変態に与えるプロセス条件の影響に関する研究の必要性を明確にした。

第3章では、パーライト系鋳鉄に摩擦攪拌プロセスを施し表面硬化を試みた。その結果、局所的な入熱とそれに伴う大きな冷却速度により、安定して硬度700 HV以上・硬化層を1 mm以上得ることができることを明らかとし、摩擦攪拌プロセスが鋳鉄の表面硬化に非常に有用な方法であると示した。

第4章では、従来法では困難であるフェライト系鋳鉄に摩擦攪拌プロセスを施し表面硬化を試みた。その結果、黒鉛組織から基地組織への炭素の拡散およびマルテンサイト変態を可能とする冷却速度を同時に達成することで基地組織を全面マルテンサイト化することが可能であり、広範囲に硬化層を得ることができることを明らかにした。

第5章では、摩擦攪拌プロセスの主なプロセス因子であるツール回転速度・ツール移動速度・ツール押付け荷重に加え、ツール前進角、ツール形状が鋳鉄の表面硬化の適正条件および得られる硬化層に及ぼす影響について検討した。その結果、新たな指標qを用いることで、FSPによる鋳鉄の表面硬化適正範囲をより明確にするとともに、接触面積、材料に加わる圧力に着目することで、より効率的な入熱の供給を可能とした。

第6章では、低炭素鋼の焼入れ性向上を目的として摩擦攪拌粉末プロセスを施した。その結果、炭素粉末分散を目的とする1パス目と、炭素拡散による硬度上昇を目的とする2パス目の複合プロセスとすることで、基材の炭素量を増加させることが可能であることを明らかにした。

第7章では、本研究で得られた主な結果について総括した。

論文審査の結果の要旨

本論文では、工業用材料として広く用いられている鋳鉄材料に対して摩擦攪拌プロセス（FSP）を適用することで、安定した表面硬化技術を確立することを目的として研究を行っている。具体的には、基地組織、黒鉛形状がそれぞれ異なる鋳鉄に対して、摩擦攪拌プロセスを行い、得られる組織にプロセス条件が及ぼす影響を調査し、その硬化メカニズムについて明らかにしている。主な結果を要約すると以下の通りである。

(1) FSPは、局所的な加熱が可能であるため、十分に温度を上げた場合においても冷却速度を大きく維持することができる。そのため、微細なマルテンサイトが生成し、従来の表面硬化法を大幅に上回る700 HV以上の高い硬度を安定して広範囲・均一に得ることが可能である。

(2) FSPを用いた場合、従来法では不可能であるフェライト系鋳鉄においても、黒鉛組織から基地組織への炭素の拡散およびマルテンサイト変態を可能とする冷却速度を同時に達成することで基地組織を全面マルテンサイト化することが可能であり、安定して広範囲に硬化層が形成できる。

(3) 適正条件範囲を比較した場合、基地組織に炭素量が少なく、黒鉛組織からの炭素の供給を必要とするため、フェライト系鋳鉄の適正範囲は高入熱側に偏る。一方、パーライト系鋳鉄は、基地組織中に炭素を十分に含んでいることから、黒鉛組織からの炭素の供給は必要なく、小さな入熱量でも硬化が可能である。また、フェライト系同士で比較した場合、黒鉛形状の違いにより熱伝導性が異なるため、片状黒鉛鋳鉄の方がより大きな入熱量を必要とするが、逆に大きな入熱を与えた場合でも、入熱過剰による硬度不足が生じにくい。

(4) ツール前進角ついて検討した結果、片状黒鉛鋳鉄にツール前進角を0°としプロセスを行うことで、ツールと材料の接触面積が増加し、入熱量が増加することが明らかとなった。これにより、プロセス条件による装置への負荷が大幅に低減できる。また、ツール表面積について検討した結果、ツール底面に凹みを設けた凹形ツールを用いることで、低荷重のプロセス条件(平坦ツールと比較して凹φ10ツールでは16 %、凹φ15ツールでは36 %の荷重減)でも、平坦ツールを用いた場合と同等の硬化層を形成可能であることを明らかにした。

(5) 低炭素鋼の焼入れ性向上を目的として摩擦攪拌粉末プロセス（FSPP）を行った結果、炭素粉末分散を目的とする1パス目と、炭素拡散による硬度上昇を目的とする2パス目の複合プロセスとすることで、基材の炭素量を増加させ、部分表面硬化が可能であることを明らかにした。

以上のように、本論文は基地組織および黒鉛形状の異なる各種鋳鉄材に摩擦攪拌プロセスを適用し、その硬化メカニズムについて詳細に検討されている。本研究で得られた内容は、鋳鉄材の部分表面改質に対して重要な知見を与えており、材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。

【128】

氏　　名	岡　田　周　祐（おか だ しゅう すけ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工学）
学　位　記　番　号	第　２６１９４　号
学位授与年月日	平成25年３月25日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学　位　論　文　名	Design of Core-shell Catalyst for Efficient One-pot Reaction （高効率ワンポット反応を目指したコアシェル触媒の設計）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　山下　弘巳 （副査） 教　授　田中　敏宏　　教　授　藤本　慎司

論　文　内　容　の　要　旨

本論文では，環境に優しい反応方法として注目されているワンポット酸化反応について，反応活性及び目的生成物の収率向上を目的に，新規に“Pd触媒コア-遷移金属含有メソポーラスシリカシェル”コアシェル触媒の設計を行った．

第１章では，研究背景，研究目的，および論文の構成を述べた．

第２章では，シェル形成による反応物質の拡散性への影響を調査するため，異なる細孔チャネル長のメソポーラスシリカを作製し，細孔チャネル長が触媒反応に与える影響を調査した．結果，1 nm程度以下の分子を扱う反応においてはあまり影響はなかったが，それ以上のサイズの分子では細孔チャネル長が物質拡散性に影響を与え，触媒活性に大きく影響することがわかった．

第３章では，シリカ担体へのPdナノ粒子の新規な担持方法として無電解析出法を検討した．結果，無電解析出法を利用することで従来法（含侵担持法）に対し，より小さく，かつ均一なPd粒子の担持が可能となることが分かり，含侵担持法で作製したPd触媒に対し，無電解析出法で作製したPd触媒は高活性であることを見出した．

第４章では，新規に設計した“Pd触媒コア-Ti含有メソポーラスシリカシェル”コアシェル触媒，及び，これまで用いられてきたPd位置を特に制御していないPd担持Ti含有メソポーラスシリカやPd担持Ti含有ゼオライトをそれぞれ作製し，過酸化水素合成とスルフィド酸化反応を組み合わせたワンポット酸化反応にて比較を行った．結果，コアシェル触媒は従来触媒に対し，3倍以上も高活性かつ収率が10%程度向上することがわかった．本研究によりワンポット反応においてコアシェル構造が有効であることが明らかとなった．

第５章では，前章で作製した“Pd/SiO_2@Ti含有メソポーラスシリカ”コアシェル触媒のシェル構造について，シェルの細孔径，およびシェルの厚みについて制御を行い，それぞれを最適化することでさらなる活性向上を検討した．結果，最適化により従来触媒に対し約20倍以上もの高活性化に成功した．

第６章では，第4章で作製したコアシェル触媒についてメソポーラスシリカに含まれる遷移金属種をTiからFeに変更し，フェノールのワンポットヒドロキシル化反応を検討した．結果，第４章同様，Pd触媒をコアとする“Pd/SiO_2@Fe含有メソポーラスシリカ”コアシェル触媒が最も高活性となり，コアシェル構造が様々なワンポット酸化反応に対して適した構造であることがわかった．

第７章では，2-Cyclohexene-1-oneの新規な合成方法を述べた．Pd触媒によるフェノールの水素化反応において酸素を添加することで2-Cyclohexene-1-oneが生成することを新たに見出した．

最後に第８章において論文を総括した．

論文審査の結果の要旨

本論文では，環境に優しい反応方法として注目されているワンポット酸化反応について，新規に“Pd/SiO_2 コアー遷移金属含有メソポーラスシリカシェル”コアシェル触媒の設計を行うことで，反応活性及び目的生成物の収率向上を検討している．

本論文は以下のように要約される．

（１）コアシェル触媒の作製方法を新規に開発することで，Pd粒子の担持位置制御を可能にしている．これによりPd粒子をシェル内側，シェル中にランダム，シェル外側に担持したコアシェル触媒をそれぞれ作製し，過酸化水素生成とスルフィド酸化反応を組み合わせたワンポット酸化反応において，Pd担持位置（過酸化水素生成サイト）のワンポット酸化反応活性への影響を検討している．Pd粒子をシェル内側に配した“Pd/SiO_2コア-Ti含有メソポーラスシリカシェル”コアシェル構造とすることで，生成した過酸化水素がTiサイトに効率良く接触できるようになり，ワンポット酸化反応活性が大幅に向上することを見出している．

（２）コアシェル触媒について，Ti含有メソポーラスシリカシェルの細孔径やシェル厚の最適化を行うことで，スルフィドのワンポット酸化反応のさらなる高効率化を検討している．細孔径・シェル厚ともにワンポット酸化反応の活性・収率に大きく影響することを見出しており，これらを最適化することで，これまでに用いられてきたPd担持チタノシリケート(TS-1)触媒に対し約20倍もの高活性化を実現している．

（３）コアシェル触媒の設計が，スルフィドだけでなく広範なワンポット酸化反応の高効率化に効果的であるかを確認するために，フェノールのワンポット酸化反応について検討を行っている．スルフィドのワンポット酸化反応と同様に，本反応においてもコアシェル触媒の設計が触媒活性及び目的生成物の収率向上に大きく寄与することを見出している．

（４）コアシェル触媒研究の過程において得られた知見・技術を，Pd担持メソポーラスシリカ触媒を用いた鈴木ー宮浦カップリング反応におけるメソポーラスシリカ粒子のサイズ制御による高効率化，無電解析出法による高活性なナノサイズPd担持シリカ触媒の作製，酸素共存下でのフェノールの水素化による２ーシクロヘキセンー１ーオンの新規合成法の開発に展開している．

以上のように，本論文は触媒の構造を設計することで，ワンポット酸化反応などの大幅な高効率化に成功しており，材料工学分野の基礎・応用面に大きく貢献する研究内容である．

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める．