



Fujico Technical Report 2007

No.15



# 表紙の言葉 **tsukuru** [創る]

独創的な複合技術で総合エンジニアリング企業を目指す弊社の企業理念をフジコー技報『創る』に物づくりの原点に立ち返り表現してみました。表紙は金属材料で創られた伝統技術による伝統工芸作品で飾りました。"独創的な技術開発"という弊社の開発理念をこの工芸作品に託し、メッセージといたします。

室町時代を中心に名声を博し、一世を風靡した茶の湯 釜の名器が芦屋釜です。生産地は福岡県遠賀郡芦屋町に あります。製作は江戸時代初期に終わったと言われてい ますが、その芸術性、技術力に対する評価は今なお高く 国の重要文化財に指定された茶の湯釜の9個のうち8個 までを芦屋釜が占めています。

表紙の作品は室町時代中期のものです。 芦屋霰地真形釜 (あしやあられじしんなりがま) 口径 1 3.8cm 胴径 2 3.5cm

きっちりと整った見事な釜です。肩から下は全面に 霰文(あられもん)を鋳出しています。挽き板を回転さ せて中子を作る芦屋釜独自の「挽き中子」で造られており 釜は薄手で、内側もきれいです。材質は砂鉄から造られ る「和銑」(わずく)と呼ばれるものです。

芦屋釜には、自然の風景、動植物、幾何学文様など さまざまな文様が描かれるのが特徴です。

(福岡県遠賀郡芦屋町 芦屋釜の里所蔵)

# フジコー技報

# 創る

No.15

# 目 次

巻頭言	・フジコー技報15号によせて					
	北九州市長 北	橋 健治 1				
随想	・九州大学の伊都キャンパスに期待するもの					
	九州大学大学院 工学研究院長	末岡 淳男 3				
技術解説	・鉄鋼材料の高強度化技術					
	九州大学大学院 <sup>2</sup> 教授 古君 修	工学研究院 材料工学部門 5				
	・高活性二酸化チタン光触媒の開発と応用					
	九州工業大学工学語 教授 横野 照	部物質工学科応用化学コース 尚 9				
	<ul><li>・溶射法によりステンレス金網に担持した酸化チタンの光触</li></ul>	媒反応性				
	九州大学 バイオフロセス分野	アーキテクチャーセンター システムデザイン部門 野 教授 白石 文秀 19				
	・最近のフジコーにおけるハードフェーシング技術の紹介					
	株式会社フジコー センター長 <i>・</i>	技術開発センター 泳吉 英昭 25				
技術論文	・棒鋼・線材の粗圧延用新CPC特殊鋼ロールの特性について 姜 孝京、 園田	晃大、 木村 健治、 永吉 英昭 38				
	・高クロム鋳鉄とセラミックスとの複合材料の摩耗特性 大野 京一郎、 吉	永 宏、嵩 純孝 47				
	・高速フレーム溶射によるサーメット材料の皮膜特性 古田 博昭、野村	大志郎、 花田 喜嗣 53				
	・環境負荷を低減するための表面処理材料の特性評価 園田 晃大、 姜	孝京、 永吉 英昭、 河村 太一朗 61				
	・可視光応答型の光触媒機能を有する溶射皮膜の抗菌・殺菌作 樋口 友彦、原質	totale specialistication				
新製品·新技術	・製鉄所の熱延工場における仕上げミル間のルーパーロール 宮崎 裕之、尾崎					
運営組織図		78				
事業所·工場所在地		79				
3						



No.15

# **CONTENTS**

Foreword		
	Kenji Kitahashi	1
Memoir		
	Astuo Sueoka	3
Commentary	·Recent Activities in Research of High Tensile Strength Steels	
	Osamu Furukimi	5
	·Development of High Performance Photocatalysts and their Applications	
	Teruhisa Ohno	9
	·Photocatalytic Reactivity of Titanium Oxide Loaded on a Stainless Steel Screen by the Spraying Method	
	Fumihide Shiraishi	19
	Introduction of Recent Hardfacing Technology in FUJICO Co., Ltd.	
	Hideaki Nagayoshi	25
Technical Paper	·Characteristics of New CPC Special Steel Work Roll for Roughing Mill of Steel Bar and Wire Rod Rolling	38
	-Wear Resistance of High Cr Cast Iron and Ceramics Composite Materials	3 mi 5 9 sishi 19 oshi 25 d 38 47 53 eental Loading 61
	·Characteristics of HVOF Sprayed Cermet Materials Coatings	
	·Characteristics Evaluation of Surface Hard-facing Materials for Reduction in Environmental Loadin	100 65
	·Application for Resisting and Sterilizing Effects of Spray Coatings with Visible Light Responding Photocatalyst	68
New Products, New Technology	·Looper Roll Used for Finishing of Hot Strip Mill in Steel Works; CPC FKS-4000	74
Organization		78
Address		79

# フジコー技報15号によせて

北九州市長

北橋 健治 Kenji Kitahashi



株式会社フジコーにおかれましては、日ごろより溶接・溶射・特殊クラッドなどの複合技術、溶接材料、産業機械の開発をはじめとするさまざまな技術開発に熱心に取り組まれ、その技術力を核として発展を続ける市内を代表する企業であり、貴社の取り組みに対し深く敬意を表します。

さて、最近の北九州地域の経済は、好調な輸出 を背景に高操業が続き、緩やかな拡大を続けております。この好調さを大きく牽引しているのな 造業です。本市には鉄鋼や化学、機械、窯業なの歴史のある産業や、自動車、半導体といが 長著しい産業など、さまざまな分野の企業が市内 及び周辺地域に数多く立地しており、まさと大力 を代表するものづくりのDNA」がしっかりま ます。また、「ものづくりのDNA」がしっかりま ます。また、「ものづくりのDNA」がしっかりま ます。また、「ものづくりのDNA」がしっかりま ます。また、「ものづくりのDNA」がしている地域といっても過言ではございませ ん。今後、北九州市をさらに発展させるため、のづくり産業は不可欠であると考えています。

そのような考えから、本市では、産業を支える知的基盤の充実や産業人材の育成、次世代産業の創出、企業誘致などを進めるとともに、積極的に事業革新に取り組む地域企業を支援し、地域のイノベーションサイクル(新しいモノやサービスを次々と創り出す仕組み)を生み出し、自立した地域経済への転換を目指し、次の5つの戦略により、地域企業の支援を推進しています。

# 戦略I産業を支える知的基盤の充実・強化

優秀な研究者のさらなる集積による学術研究都市を中心とする知的基盤を充実・強化し、知的基盤が生み出す成果の積極的な活用と高度産業技術人材の育成を推進します。

# 戦略Ⅱ 「知」を活用した次世代産業の育成

「北九州市科学技術振興指針」や「北九州市モノづくり産業振興プラン」に基づき、「半導体」 「環境」「ロボット」「情報」などの次世代産業の創 出・育成やベンチャー企業の創業・成長支援を行い、新たなリーディング産業の集積を図ります。

#### 戦略Ⅲ 活力ある地域産業の振興

事業の拡大や自動車などの新分野への進出、国際ビジネスの展開など、積極的に経営革新や技術革新に取り組む製造業を中心とした中小企業の競争力強化への支援を行うとともに、中堅・大企業の新事業進出を促進します。

また、にぎわいのあるまちづくりの推進や中小 小売業の振興に取り組み、活力ある地域産業の振 興を図ります。

# 戦略IV 戦略的な企業誘致の推進

「企業誘致戦略」に基づき、立地インセンティブや誘致体制の強化を図り、「自動車」「半導体」「情報家電」などの重点誘致産業の集積促進を図ります。

# 戦略V 雇用開発と人材育成の推進

若年者の雇用環境や団塊世代の大量退職(2007年問題)を踏まえ、「若者ワークプラザ北九州」を拠点にした総合的な若年者雇用対策を推進するとともに、高年齢者就業支援センターにおいて関係機関と連携して中高年齢者等への就業支援を実施し、雇用環境の改善を図ります。また、主に若年者を対象に、起業ニーズに応じた人材育成を推進します。

本市では、先に挙げました戦略に基づき、地域においてイノベーションを創出するため、地域企業の技術革新に関する取り組みを積極的に支援しております。株式会社フジコーと本市との関係におきましても技術開発に関するかかわりが特に多く、地域新生コンソーシアム研究開発事業(経済産業省)をはじめとする国の補助事業採択に向けたコーディネート活動等により支援させていただいております。また、本市と財団法人北九州産業学術推進機構で実施している「中小企業産学官連

携研究開発事業」においても、数多くの取り組み が採択されております。

○「省エネルギー型超音速溶射装置の開発」(平成 13、14年度)

素材・溶射材料の融点等、特性に応じた加熱燃 焼条件を酸素含有量の異なるガス組成と灯油量を 変化させる制御によって国産初の省エネルギー型 超音速溶射装置の開発。

○「ナノ粉末と低温高速溶射によるアナターゼ型 TiO2皮膜技術開発」(平成15、16年度)

防汚・抗菌・脱臭等の作用を発揮し、今後急速な成長が期待される高性能アナターゼ型酸化チタン光触媒の表面処理膜を大気雰囲気で、かつ低コストで高速・大面積を形成する溶射技術の開発。

○「抗菌金属担持可視光応答型T<sub>i</sub>O₂溶射技術を用いた高性能抗菌製品の技術開発」(平成19年8月)

蛍光灯照明下で高い抗菌効果を発揮する可視光 応答型光触媒に抗菌金属元素を担持したハイブリッド溶射皮膜を開発し、その抗菌性能評価・フィールド検証を行う。さらにそれを用いた抗菌製品 を開発し、その生産技術の確立。 これらの技術開発は、いずれも大学や研究機関と連携し行われたもので、既に施工実績も出ており、さらなる受注を期待するとともに、新たなテーマについても今後の成果に期待するところでございます。それと同時に、このような産学官連携での共同研究開発による技術革新が研究開発だけで終わるのではなく、自社の経営革新にまでつながるような地域企業が持続的に創出されるよう、地域企業の模範としての役割も株式会社フジコーに大いに期待しています。

本市においては、国際的な競争時代に持続的に発展を続けることのできる「力強い産業都市」、未来を担う若者が生き生きと働くことのできる「可能性に満ちた産業都市」を実現するため、平成19年7月に「北九州市産業雇用戦略本部」を設置し、産業振興・雇用拡大に関する産業雇用戦略の策定を進めております。元気で可能性に満ちた産業都市を実現するために、戦略に強い想いを込め、一言一句疎かにせず取り組んでまいりますので、皆様のご支援・ご協力を賜りますよう、よろしくお願い申し上げます。

結びに、株式会社フジコーの今後のますますの ご発展を祈念いたしまして、挨拶といたします。

#### 【経歴書】

きたはし けんじ 北 橋 健 治 昭和28年3月19日生

# 【学歷】

東京大学法学部(昭和53年3月卒業)

#### 【略歷】

 昭和61年 7月
 衆議院議員初当選

 平成 6年 5月
 大蔵政務次官

 平成 8年12月
 運輸委員会筆頭理事

 平成10年 8月
 衆議院環境委員長

 平成11年11月
 大蔵委員会筆頭理事

 平成17年11月
 地方制度調査会委員

 平成18年 3月
 行政改革特別委員会筆頭理事

 平成19年 2月20日
 北九州市長

# 随想

フジコー技報15号によせて

九州大学の伊都キャンパスに 期待するもの 九州大学大学院 工学研究院長 末岡 淳男 Atsuo Sueoka



2005年10月に工学研究院の半分に当たる6部門(化学工学、応用化学、材料工学、機械科学、知能機械システム、航空宇宙工学)が箱崎キャンパスから新しい伊都キャンパスに移転して教育と研究を開始した。その1年後、2006年10月からは工学を開始した。その1年後、2006年10月からは工学で研究院の残りの半分に当たる5部門(建設デザイン、環境都市、海洋システム、地球資源システム、地球音楽を開発を表して、海洋システム、地球音楽を開発を表して、海洋では、大大大学、電気電子システム、電子デバイス、超伝導、工学、電気電子システム、電子デバイス、超伝導、対移転を開始し、2007年4月までに、おはまずでの工学系分野が移転を完了した。また、教育研究棟の北側に設置されている。現在、伊都キンパスは5,500名の学生と教職員を擁している。

2009年4月からは、六本松キャンパスの伊都キャンパスへの直接移転に伴い、六本松キャンパスの低学年教育(1、2年生)が伊都キャンパスで開始される予定である。この移転のための資金集めも法人化された大学ならでは行えた全国初の試みであった。後2年もしないうちに、伊都キャンパスとなる。一気に九州大学の主幹キャンパスとなる。伊都キャンパスは、新世紀の九州大学の拠点であると同時に、地域社会や産業・経済界と連携した新しい学術研究都市づくりの拠点としての役割を担うことを使命としている。

九州大学は、1911年5月11日、20世紀の日本を担う拠点大学として設立され、2011年に100周年を迎えようとしている。その間、学部卒業生13万人弱、大学院修了生約7万人、博士の学位取得者約2.4万人を数える。

今、伊都キャンパスのこれからの100年の活動の 基盤を築くために、100周年記念事業を展開してい る。記念事業の概要は以下の5つである。

- 1. 教育研究環境の整備充実を図るための九州大 学基金の創設
- 2. 生涯学習時代に対応する社会人等の受入推進 事業
- 3. 産学連携·地域連携等推進事業
- 4. 国際交流推進事業
- 5. 九州大学百年史の編纂と記念式典・記念シンポジウム等の開催

文部科学省による整備だけでは十分な教育研究 環境は整備できない。地域連携・産学連携、国際 化の強固な基盤を構築することが拠点大学に科せ られた責務である。卒業生、産業界のご協力を得 て募金活動を進めて行きたい。

伊都キャンパスのスローガンは、"伊都キャンパスは都市型のオープンキャンパスであり、将来の世界に貢献できる実証実験の場"である。市民に開放された空間を提供するとともに、最先端の研究を実証していく場でもある。

次に、学内に目を向けてみよう。

化学系の21世紀COEプログラム「分子情報科学の機能イノベーション」の成果が未来創造化学研究センターの立ち上げに繋がり、さらに2007年には21世紀COEの後を引き継いだグローバルCOEプログラムに採択された。プログラム名は「未来分子システム科学」である。快挙である。化学分野の世界的先端拠点が伊都キャンパスにまた誕生した。

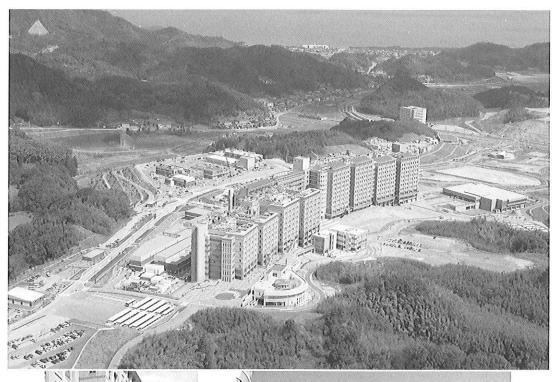
福岡市産学連携交流センターが伊都キャンパスのすぐ近くで2007年4月にオープンする。ナノテクノロジー・材料を中心とした産学連携研究の拠点となる。九大学研都市づくりの始まりである。そこに九州大学未来化学創造センターのサテライトを設置する計画である。

機械系が中心となって水素関連の研究が続けられている。文部科学省の21世紀COEプログラム「水素利用機械システムの統合技術」、水素ステーション、水素利用技術研究センターおよび産総研の水素材料先端科学研究センターが立ち上がり、伊都キャンパスを水素キャンパスとすべく、鋭意研究が続けられている。

他の研究分野もグローバルCOEの獲得に向かって鋭意準備に怠りはない。

平成16年4月に国立大学が法人化されて、3年が既に経過した。文部科学省からの教育研究に使用される運営費交付金が年々削減されていく中、教員の補充にも大きな影響が現れている。教員の採用に関しては、教員のポイント数と人件費積算額を同時に考慮した三位一体の改革を進めると言う極めて困難な状況を経験中である。この問題は九州大学だけの問題ではなく、全国の大学が悲鳴を上げている。今までの教育組織を維持できなくなりつつある。

運営費交付金は20年前に比べて、1/3程度に低減されている。外部資金の獲得による研究費の確保がどこの大学でも至上命令であり、熾烈な競争が国費(科学研究費等)、企業との共同研究、受託研究の獲得に向けられる。







技術解説

# 鉄鋼材料の高強度化技術

九州大学 大学院 工学研究院 材料工学部門 教授 古君 修 Osamu Furukimi

Recent Activities in Research of High Tensile Strength Steels

#### 1. はじめに

鉄は全世界の金属生産量の94%を占め、その実用性はゆるぎないものである。しかし、この鉄鋼材料が日々進歩を続け、いかに環境や安全に寄与しているかの認識度は、決して高くない。高強度の鉄鋼材料を開発することにより、自動車の軽量化が図られ、環境浄化を推し進めている。また耐衝突安全性向上により、2003年度で400人もの人が、死亡事故から逃れられているとの試算が報告されているが<sup>1)</sup>、この安全を支えているのは、様々な高強度鋼板の開発である。自動車用鋼板のみならず、現在、鉄鋼材料開発研究の大半は、高強度化に向けられ、強度だけを見ると、4000MPa級の線材の実用化が検討されている<sup>2)</sup>。

材料の強化機構は、①粒界強化、②析出強化、③転移強化、および④固溶強化に分類されるが、その中で粒界強化が唯一、強度と靭性をともに向上させる。しかしその他の機構では、強度が増加するに伴い、靭性や延性が低下するといらでは、動性や延性が低下するとの低下するとのでは立ての破壊抵抗性の低いでは、脆性破壊の危険性を高め、結晶粒では減形性を損なう。また粒界強化で、海にはが変と靭性を向上しても、溶結晶粒では1400℃以上の高熱にもあり、名をり、現地施工っる対制するは、各用発いでは1400℃以上の高熱にも含め抑制すると、強大かせない。したが変を含め抑制すると、強大が大かせない。したが変を含め抑制を発している。ないで必要を見積もり、多くの研究開発力を要する。

本解説では、最近の高強度鋼板開発に関する研究トピックスをまとめる。

# 2. 強度と延性、靭性の関係

高強度鋼板として、低合金高張力鋼(HSLA鋼: High Strength Low Alloyed Steel)、マルテンサイト鋼、 ベイナイト鋼、フェライト-マルテンサイトあるい はベイナイト 2 相組織鋼(DP鋼: Dual Phase Steel)、 加工誘起変態鋼(TRIP鋼: TRansformation Induced Plasticity Steel)、微細粒鋼など多くの種類が開発さ れてきた。これらの鋼板は、前節で述べた強化機 構を組み合わせて高強度化を図っている。代表的 鋼種の引張強さと伸びとの関係を図1に示す<sup>3)</sup>。伸 びは延性の一つの指標であり、薄鋼板ではプレス 成形性、とくに張出し成形性との相関性が強い。 いずれの高強度鋼板でも、強度の増加に従い伸び は低下するが、しかし同じ強度レベルで見ると、 TRIP鋼の伸びがもっとも高く、HSLA鋼やベイナイト鋼の伸びが低い。

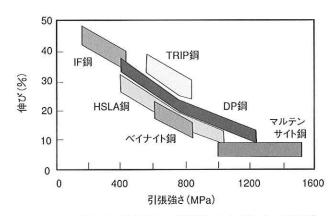


図1. 各種高強度鋼板の引張強さと伸びの関係3)

つぎに各種厚鋼板の強度とシャルピー試験で評価した、50%延性—脆性破面遷移温度(50%DBTT)との関係を図2に示す。やはり加工誘起変態(TRIP)効果に起因し、9%Ni鋼は他の高強度鋼に比較して靭性が高い。なおこの鋼種においては、Niによる靭性向上も靭性向上の要因であることを付け加えておく。

以上述べたように、組織制御することにより高強度材でありながら、延性および靭性を確保することが可能であり、その中でTRIP現象を活用することが極めて有効な手段であるといえる。次節では、このTRIP鋼について述べる。

# 3. TRIP鋼

1960年代初頭にZackayらによって、オーステナイト相が加工されるときにマルテンサイト相に変態

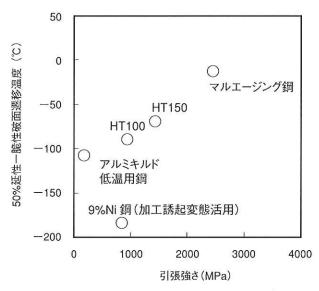


図2. 各種高強度鋼板の引張強さとシャルピー試験 による50%脆性-延性被面遷移温度の関係

すると、強度と靭性がともに向上する現象が見いだされた<sup>4)</sup>。これがTRIP鋼の幕開けである。1970年代に厚板分野で、さかんに工業化研究が行われたが、組織制御の困難さとコスト高のために成功しなかった。

一方、焼結鋼の分野では、このTRIP現象を活用した引張強さ約2000MPa級の材料が開発され、実用化に到った<sup>5)</sup>。粉末冶金では鋼板の製造と比較すると、組織制御が比較的容易であり、その利点を活かしたものである。表1には、1500MPaおよび2000MPa級で高靭性のTRIP型焼結材料における組成と機械的特性を示すが、2%Ni-1%Mo組成の部分合金化鋼粉に黒鉛無添加で成形・焼結し、浸炭焼入れ-焼もどし、あるいは0.6%の黒鉛を添加し、2回成形・2回焼結-焼入れ焼もどしプロセスで製造されている。なお部分合金化粉の概念と焼結体の製造プロセスを図3に示すが、Niの濃化相部が熱処理後には、オーステナイト相となり、この相の加工誘起変態により高強度と高靭性をもたらす。

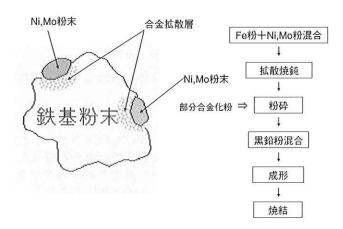


図3. 部分合金化鋼粉および焼結体の製造方法

1980年代になると、自動車用薄鋼板の高強度化の要求が高まり、成形性の良好なTRIP鋼板の開発が進んだ。自動車用途のTRIP鋼板の代表的な機械的特性を表2に示すが、極めて優れた強度-伸びバランスを有する<sup>6)</sup>。現在、自動車の車体構造部材などに用いられている。

表1. 2%Ni-1%Mo部分合金化鋼粉の焼結-熱処理体の機械的特性

	引張強さ (MPa)	ノッチなしシャルピー衝撃値 (J)
2回成形2回焼結 光輝焼入れ-焼もどし (0.6%黒鉛添加)	1920	53
1回成形1回焼結 浸炭焼入れ-焼もどし	1500	39

表2. TRIP鋼の機械的特性例<sup>6)</sup>

	降伏強さ	引張強さ	全伸び
	(MPa)	(MPa)	(%)
熱延鋼板 板厚2.5mm)	660	810	39

以上TRIP鋼について述べたが、この鋼種の特徴は、加工に対してある程度不安定なオーステナイト相を生成することにあり、Si、MnあるいはNiなどの元素の添加が必須で、かつ、圧延・熱処理プロセスの高度な制御が必要である。そのために、コストが高くなるという問題を有する。現在、窒素の活用などが研究されているが、さらなる発展に期待がかかる。

# 4. 超微細粒鋼

本節では最近、さかんに研究されている超微細 粒鋼について述べる。

超微細粒鋼は、粒界強化機構を活用した高強度 鋼板である。結晶粒径の微細化により、強度とく に降伏強さが増加することが知られている。結晶 粒径と降伏強さの関係は、(1)式のHall-Petchの式 で表され、図4に示すように、この関係はナノ オーダーまで成立する<sup>7)</sup>。

また靭性の指標の一つである50%延性-脆性破面 遷 移 温 度 (50% Ductile-Brittle Transition Temperature:50%DBTT)と、結晶粒の関係は、(2) 式に示すCottrell-Petchの式で表され、結晶粒を微細 化することにより、50%DBTTが低温化、すなわち 靭性が向上することも明らかにされている。 50%DBTT=A+K・d<sup>-1/2</sup> (2) ここで、A:定数

K: Cottrell-Petch係数 d:結晶粒径 である。

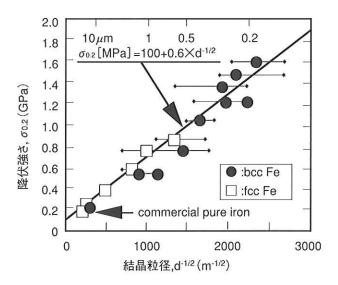


図4. 降伏強さと結晶粒径の関係7)

以上述べたように、結晶粒の微細化は、強度とともに靭性を向上させるメタラジーである。しかし、この微細化技術を構造物に適用するには、溶接部の靭性を考慮する必要がある。微細粒鋼は粒界エネルギーが高いために、高温に再加熱されると結晶は、逆に粗大化し、靭性を損なう結果となる。現在、摩擦攪拌接合法などの微細粒鋼に対応した接合技術が開発中<sup>8)</sup>であるが、現地溶接も含めた工業化が待たれる。

ここで、微細粒鋼のLNG貯槽への適用に関する 一つの提言を紹介する。LNG貯槽は、液化天然ガ スを-163℃で貯蔵する容器であり、強度とともに 溶接部も含めた優れた靭性が要求される。したが って微細粒鋼は、溶接部靭性の点で適用が難しい。 しかし図5に示すような、二重安全性を備えた貯 槽構造が開発されたことにより<sup>9)</sup>、微細粒鋼の適用 が可能になると考えられる。この構造の特徴は、 鋼板を市松模様に配することにある。まず構造物 として、もっとも脆い溶接部での脆性破壊発生を 抑制し、つぎに万が一溶接部で、脆性破壊が発生 しても、母材部でその亀裂を停止させることで、 被害を最小限に留めることが出来る。溶接部靭性 は組成で決まることから、例えば炭素や窒素を低 減すれば良く、その上で組織を細粒化し、脆性破 壊伝播停止特性を向上すれば、LNG貯槽として安 全性の高い材料が供給できる。ここで問題となる のが、細粒化により実際に、脆性亀裂伝播停止特 性が向上するかである。溶接部靭性が良好な極低 C(0.01mass%)-0.03%Nb-2.5%Ni鋼について、 応力140MPa(貯槽の設計応力)の条件で、3000mm (貯槽の側板幅) の亀裂を停止できる温度と結晶粒 径の関係を図6に示すが、結晶粒の微細化により、この温度が低下することが明らかである<sup>10)</sup>。ここで3000mmの亀裂を停止できる温度とは、この亀裂長さと設計応力から計算された応力拡大係数、Kca値を有する温度である。応力拡大係数については、線形破壊力学の教科書に記載されているので、参照されたい。

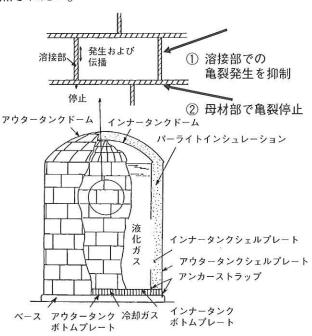


図5. 二重安全性を備えた液化ガスタンクの構造例9)

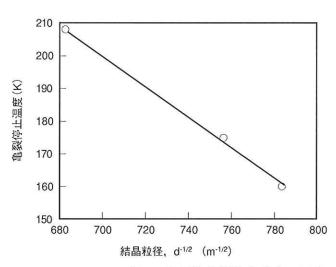


図 6 . Kca=304MPa√mの亀裂停止特性を有する温度 と結晶粒径の関係<sup>10)</sup>

一方、結晶粒微細化は均一伸びを低下させ<sup>6)</sup>、絞り、曲げ、または張り出し成形性の観点から好ましくない。しかし成形性の一つの要素である伸びフランジ成形性を向上させるという研究報告もある<sup>11)</sup>。

このように、微細粒鋼の特徴を十分に活かすためには、適用部材の構造開発、あるいは成形法の 開発と一体となる必要がある。

# 5. おわりに

鋼材の高強度化は、自動車や構造物を初め多くの分野で要求され、様々な新製品を生み出してきた。鉄は日々進歩し、世界の環境保護や安心・安全を支えている。数多くの優れた研究が、もっとも期待される分野である。

# 参考文献

- 1) 大野祐司:自動車技術,59(2005)12, p.21
- 2) 樽井敏三:第188,189回西山技術記念講座,(2006), p.141
- 3) 自動車軽量材料の開発技術:シーエムシー出版, (2006), p.10
- 4) V. F. Zackay, E. R. Parker, D. Fahr and R. Busch: Transactions of the ASM,60(1967), p.252

- 5) 古君修、丸田慶一、阿部輝宜、高城重彰:粉 体および粉末冶金,37(1990), p.225
- 6) 河野治、江坂一彬、加藤征四郎、阿部博、脇田淳一、高橋学、片上幹史、原田慎三:製鉄研究, 329 (1988), p.15
- S. Takaki, K. Kawasaki and Y. Kimura: Journal of Materials Processing Technology, 117(2001), p.359
- 8) 藤井英俊、高田豊、辻伸泰、中田一博、野城 清: CAMP-ISIJ,19(2006), p.438
- 9) M. Fukagawa, T. Kohno, T. Murayama and S. Kaihara: Proc. of an Int'l conf. on the Transport and Storage of LPG and LNG, Bruge, (1984), p.243
- 10) 古君修、荒牧正俊: 熱処理,47(2007), p.66
- 11) 安原英子、坂田敬、古君修、古角文雄、菱沼 至:まてりあ、40(2001), p.82

技術解説

九州工業大学工学部 物質工学科応用化学コース 教授

> 横野 照尚 Teruhisa Ohno

Development of High Performance Photocatalysts and their Applications

高活性二酸化チタン光触媒の開発と応用



# 1. 緒 言

二酸化チタン電極による水の光分解は、いわゆ る本多-藤嶋効果の出発点となったものであり、 太陽エネルギー利用の観点から、今も多くの関心 を集めている。この系を粉末懸濁系に展開できれ ば、応用的には大きな発展であり、その実現に向 けた研究も多く行われ、いくつかの成功例が報告 されている。しかし、その中には再現できないも のも多く、粉末系での水分解の実現は、電極系よ りはるかに難しい。粉末系での水分解の困難さの 原因の一つは、二酸化チタンに外部から電位を印 加できないので、粒子内の電荷分離の効率が低い ためと考えられる。このような困難さはあるが、 水分解の成功例として、佐藤らの高アルカリ条件 や荒川らの炭酸塩を含む溶液系の研究がある。こ れらの系での水素及び酸素の発生は、我々も確認 している。

二酸化チタンよりさらに短波長の光を必要とするが、ニオブ酸塩やタンタル酸塩等を光触媒として用いた水の分解も報告されている。また我々およびいくつかのグループで、水を一段階で分解するのではなく、酸素発生系と水素発生系に分割した水の分解も研究されている。

また二酸化チタン光触媒は、有害物質の分解処理の触媒としても大きな注目を集めている。光触媒は、光エネルギーを利用することにより、大きな吸熱変化を伴う反応過程を進行させることも可能であることから、有機合成的に新規な反応経路を提供することも考えられる。

以上のような観点から、ここでは水分解について最適な二酸化チタン光触媒の条件を紹介する。また、この研究の中で、結晶構造が極めて発達した二酸化チタン粒子の開発に成功し、この粒子を用いて、原子レベルでの二酸化チタン粒子上の酸化サイトや還元サイトを明らかにした。更にこの知見を参考にして、工業的に有用な合成中間体であるエポキシ化合物、ナフタレンの部分酸化化合物(アルデヒド誘導体)、アダマンタンの水酸化物、あるいはピリジンの部分酸化物に着目し、二酸化チタン光触媒を用いた酸化反応についての検討も

行った。これらの有機合成反応は、特殊な酸化剤 は必要とせず、酸素あるいは水を酸素源とした、 二酸化チタンと光エネルギーによる環境調和型の 反応システムと考えている。

# 2. 二酸化チタンによる水分解反応および二酸化 チタン粒子上での活性サイト

#### 2-1. 実験

二酸化チタンの粉末は、市販のものの他、触媒学会から提供された二酸化チタン参照触媒、および東邦チタニウム(㈱と共同開発した二酸化チタン粉末を用いた。光源には500W水銀ランプを用いた。

# 2-2. 結果と考察

# 2-2-1. 種々の二酸化チタン光触媒による水素発生 および酸素発生の活性の比較

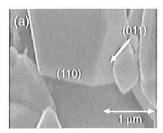
自金を担持した二酸化チタンの光触媒を用いると、多くの系で容易に水素の発生を確認することができる。たとえばアルコールを犠牲試薬(電子ドナー)として加えた水溶液では、極めて高い効率(100%近い量子収率)で水素発生が起こる。その際、二酸化チタンの純度がある程度高ければ、反応の効率は粒径や結晶系にはほとんど依存しない。一方、酸素発生に関しても、鉄三価イオン等の電子アクセプターを加えると、高効率(量子収率20%程度)を達成することができる。ただしこの場合には、用いる二酸化チタン粒る。ただしこの場合には、用いる二酸化チタン粒子に対する依存性は極めて大きく、高効率を示す粉末の多くは、ルチル結晶構造を持ち、粒子系が大きいという傾向がある。

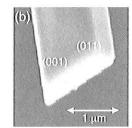
一般的に二酸化チタン光触媒において酸素発生の方が水素発生より難しいことはよく知られており、その原因は電気化学的な酸素発生の加電圧が大きいことによると理解される。二酸化チタン粒子においても、酸素分子の発生に必要な4ホールの移動反応を実現するためには、粒子内に電位勾配(バンドの曲がり)が必要であると考えられる。更にそのような電位勾配は、微粒子内部には形成することができず、大きな粒径の粒子が酸素発生に関して、高活性を示す原因がそこにあると考えら

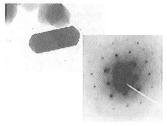
れる。

# 2-2-2. ルチル、アナターゼ構造の問題

一般にアナターゼ粒子の粒経は小さい。そこで、 粒経が大きなアナターゼ粒子を用いれば、アナターゼ粒子でも水の酸化に高活性を示すかという問題が残る。この問題を解決するために、東邦チタニウム(株と協同開発した大粒径のアナターゼ粒子を多く含み(85%)、結晶構造が発達した二酸化チタン粒子を用いた。図1に、ここで得られたアナターゼ及びルチル粒子のSEM写真を示す。この粉末は粒子径が大きいだけでなく、個々の粒子が低指数面の単結晶構造を取るために、SEM観察により容易にルチルとアナターゼ粒子を識別することができる(どちらも1ミクロン程度の粒径)。







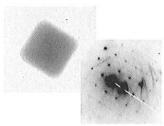


図1. 結晶構造が発達した二酸化チタン粒子 (a)ルチル粒子、(b)アナターゼ粒子

この粉末を用いて、白金イオンを含む水溶液中で光照射をすると、効率良く酸素発生が起こる。 光照射後の粉末をSEM観察すると、図2に示すようにルチル粒子状に選択的に白金粒子の析出が 認められ、水の酸化においてアナターゼ粒子は、 粒径が大きくてもその活性が低いことがわかる。



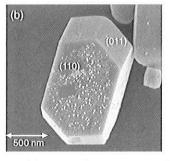
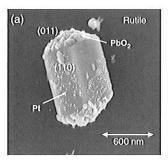


図2. 銀粒子が析出した二酸化チタン粒子のSEM写真 (a)混合粒子状態、(b)ルチル粒子の拡大

図3はルチル、アナターゼのそれぞれの粒子上への白金と二酸化鉛を、それぞれ還元的および酸化的に析出させた後のSEM像である。この結果によりルチル粒子上の還元サイトと酸化サイトが、

それぞれ(110)面及び(011)面に明瞭に分離していることがわかる。一方、アナターゼ粒子については、白金と二酸化鉛の析出に関してルチル粒子のような反応サイトによる明瞭な分離が見られない。このようなルチル粒子の場合の反応サイトの明瞭な分離が、電子・正孔の効果的な分離を可能にし、高効率な水の酸化の原因になっていると考えられる。



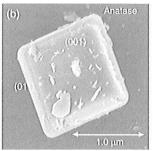
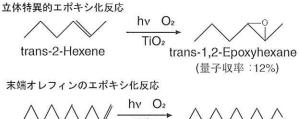
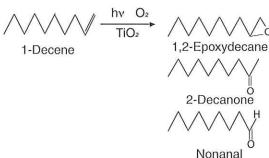


図3. 白金と二酸化鉛を堆積させた二酸化チタン (a)ルチル粒子、(b)アナターゼ粒子

- 3. 二酸化チタンを用いた有機化合物の部分酸化 反応
- 3-1. 分子状酸素によるオレフィン類のエポキシ化反応
- 3-1-1. 実験





種々の長さの直鎖状末端オレフィン液体に、二酸化チタン粉末を懸濁させ、酸素を一定流量で流しながら(2ml/min)500Wの超高圧水銀ランプにより光照射を行った。

# 3-1-2. 結果と考察

オレフィンのエポシキ化反応では、アルデヒドやカルボニル化合物の副生成物として得られるものの、主鎖の長さによらず全ての場合で、エポキシドが主生成物として得られることがわかった。反応速度は用いる二酸化チタン粉末の性質に依存し、表面積の大きなものが高活性を示す傾向が見

られた。このような条件下での1-ヘキセンからの エポキシドの生成収率は79%に達し、反応の量子 収率は2.2%であった(図4)。

また、反応の中間体の荷電の状態が反映される 溶媒効果を調べるために、種々の有機溶媒中に 1ーデセンを溶解して反応を行わせた。その結果、 ドナーナンバー(電子供与性)は大きな溶媒中に おいて比較的エポキシドが高い収率で得られるこ とがわかった(図5)。この結果は、中間体として オレフィンのカチオンラジカルが生成しており、 それを安定化させる条件でエポキシドの収率が向 上することを示唆している。

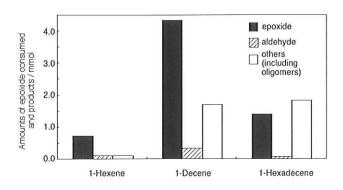


図4. 種々のオレフィンの二酸化チタン粉末による 酸化反応

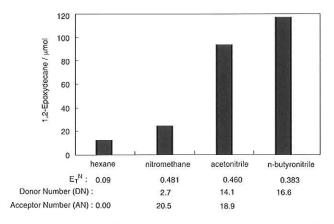


図5. 種々の溶媒中での1-デセンのエポキシ化反応

エポキシ化反応の立体選択性を調べるために基質として2-ヘキセン(トランス:シス=1.7:1)を用いて、酸化反応をおこなわせたところ、2,3-エポキシヘキサンが主生成物として得られた。反応の経時変化を図6に示す。反応が進行するにつれて基質である2-ヘキセンが減少して、2,3-エポキシヘキサンが主生成物として得られた。副生成物としては1,2-エポキシヘキサンや n - ブチルアルデヒドなどが生成した。エポキシドの生成速度は時間とともに増大していく傾向がみられた。

このことは、おそらく光照射とともに二酸化チタン上に過酸化水素などの反応活性種が蓄積されるためと考えられる。光照射19時間後における反応の量子収率は11.4%に達した。出発物質として用

いた2-ヘキセンのトランス/シス比が1.7であるのに対して、光触媒反応で生成したエポキシドのトランス/シス比は、二酸化チタン粉末に多少依存するものの、全ての場合で4以上となり、トランス体が優先的に生成することがわかった。PT-101粉末(石原産業製、ルチル型結晶)を用いた場合にトランス体の生成比は、最も高くなり、その生成比は約7に達した。この原因を明らかにするために、トランス-2-ヘキセンおよびシス-2-ヘキセンをそれぞれ出発物質として用いて酸化反応を行わせたところ、生成するエポキシドの立体構造は、ほとんど出発物質と同じものが得られ、反応が立体保持で進行していることが明らかになった。

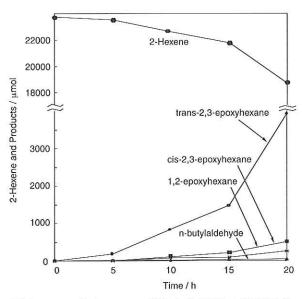
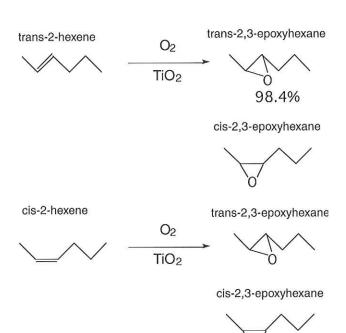


図6.2-ヘキセンのエポキシ化反応の経時変化



88.0%

# 3-2. 二酸化チタン光触媒を用いた可視光照射によるオレフィンのエポキシ化

#### 3-2-1. 実験

1-Decene(0.5g)をAcetonitrileとButyronitrile(6:5)の 溶液(3.3g)に溶解し、30%過酸化水素水溶液(0.2g)と、 $T_iO_2$ 粉末(0.2g)を加えて、酸素をバブリングしながら、500Wキセノンランプで光を4時間照射した。シャープカットフィルターを用いて、照射光の波長を調整した。また生成物の同定と定量は、ガスクロマトグラフィーを用いて行った。さらにATR-FTIR、XPSを用いて、二酸化チタン表面上にできる触媒活性種の同定を行った。

#### 3-2-2. 結果および考察

結晶系の違う二酸化チタン粉末を用いた、1-Deceneのエポキシ化反応において、反応系に過酸化水素を添加すると、ルチル型の結晶構造をもつ二酸化チタン粉末のみに、触媒活性の向上が見られた(図7)。逆にアナターゼ型の粉末では、触媒活性の向上は見られなかった。

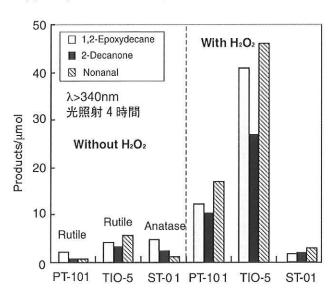


図7.1-デセンのエポキシ化反応における過酸化水 素水添加効果

さらにこの反応において、可視光領域のみの光 照射によっても、触媒活性が発現することを見出 した。通常、二酸化チタンによる光触媒反応を効 率よく進行させるためには、390nm以下の紫外光を 照射する必要がある。そこで過酸化水素添加によ り触媒活性が向上したルチル型二酸化チタン(JRC-TIO-3)を用いて、可視光照射下での触媒活性の波長 依存性について実験を行った(図8)。

420nm以下の光をカットしたときは、二酸化チタン粉末不在下、又は過酸化水素を添加しないときには、生成物が得られない。ところが反応系に過酸化水素を添加することにより、440nm以上の可視光照射でも、触媒活性の発現が観測された。これはこの反応がバンドギャップ励起でないことから、二酸化チタン表面上にできた活性種が反応に関与

していることが予想される。そこでXPS,ATR-FTIR を用いて、これらの活性種を調べた。その結果から二酸化チタン表面上に、以下に示す2種類のチタン過酸化物の存在することが示唆された。

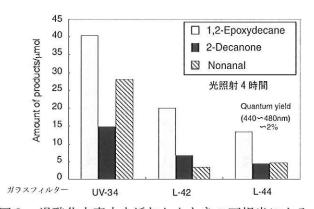
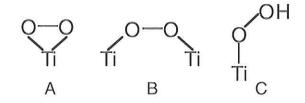
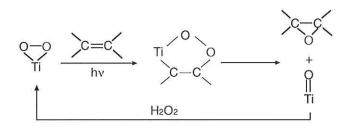


図8. 過酸化水素水を添加したときの可視光による 触媒活性(UV-34,L-42,L-44はそれぞれ340, 420,440nm以上の波長を透過)



また過酸化水素によって、二酸化チタン表面上にできる過酸化物種がルチルとアナターゼとでは違い、ルチル粉末の表面上に多く存在するチタンの過酸化物はAであり、アナターゼ型二酸化チタン上には、BあるいはCが多く存在することがわかった。従って二酸化チタン光触媒を用いた可視光照射下でのエポキシ化反応では、以下のようなスキームで反応が進行していることが示唆された。



# 3-3. 二酸化チタン光触媒を用いたナフタレンの部 分酸化反応

# 3-3-1. 実験

用いた二酸化チタン粉末は、市販のもの、及び 触媒学会から提供された二酸化チタン参照触媒を 用いた。

光照射は、500W水銀ランプを用いて行った。

# A) ナフタレンの部分酸化反応

ナフタレンのアセトニトリル溶液 (適当量の水 を添加) に、種々の二酸化チタン粉末を添加した。 結晶構造の異なる種々の二酸化チタン粉末、あるいはST-01とNS-51を種々の割合で混合した後、溶中で超音波処理を30分行った粉末の溶液に、酸素を一定の流量(2.0ml/min)で流しながら、500Wの超高圧水銀ランプを用いて光照射を行った。ナフタレンを直接励起することによる光化学反応と防ぐために、340nm以下の光をカットするフィルターを光源と反応器との間に設置した。光強度は、必要に応じて金属メッシュを用いて調整した。光強度は、高速液体クロマトグで力インを展りでは、高速液体クロアセトがであるがでは、また反応の条件として、アセトニトリルに種々の容量の水を添加して、主生成物であるジビドロキシナフタレン類の生成速度の変化を調べた。

# B) アナタース型粉末とルチル型粉末を混合した 場合の微細構造の解析

アナタース型粉末とルチル型粉末を混合あるいは熱処理触媒を調製し、その粉末を用いて、ナフタレンの水酸化反応の触媒活性を調べた。この粉末の結晶構造や混合状態の粒子像及び粒度分布を、フィリップスX'Pert-MRD粉末X線回折計、日立S-5000H走査型電子顕微鏡を用いて調べた。

C) 二酸化チタン焼結体電極を用いた電気化学測定 触媒学会の参照触媒のTIO-5を直径1cmのペレットにした。このペレットを1100℃で焼成し、冷却 後550℃で水素還元を行った。このペレットを用い て電極を作製し、0.1mol硫酸溶液中で、1時間光エッチングを行って活性化した。この電極を用いて、 0.1mol硫酸溶液中で酸素の還元電流を測定した。さらに電極上にアナターゼ微粒子を担持した後、同様の測定を行った。

# 3-3-2. 結果と考察

# A) ナフタレンの部分酸化反応

光触媒反応の生成物としては、2-ホルミルシンナムアルデヒドが主生成物として得られた。

種々の二酸化チタン光触媒のうちアナターゼ型とルチル型 (7:3の割合で混合)が混合した結晶構造を持つP-25が、最も高い反応活性を示した(図9)。そこで粒子径の異なる純粋なアナターゼとルチル型の粉末を、種々の組み合わせと割合で混合した粉末を用いて、触媒活性を調べた(図10)。

その結果、アナターゼ型とルチル型、あるいは ルチル型とルチル型粉末を混合すると、元の粉末 と比較して、触媒活性が大きく向上した。これは 酸化力が高いルチル型粉末に、アナターゼあるい はルチルの微粒子を担持することによって、酸素 への電子移動が効率よく行われるようになるため に、触媒活性が向上したと考えられる。

# B) 二酸化チタン電極による酸素の還元電流の観測

上述の反応活性の向上の原因を明らかにするために、二酸化チタン焼結電極を用いて、二酸化チタン微粒子を坦持した場合の酸素の還元電流の変化を調べた。その結果を図11に示す。ルチル粒

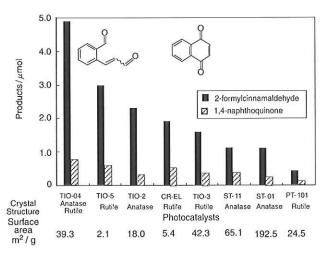
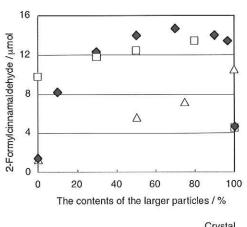


図9.種々の二酸化チタン粉末を用いたナフタレン の部分酸化反応



		Crystal Structure	Size / nm
♦ ST-01 + NS-51	NS-51	rutile	200
□ TIO-3 + NS-51	TIO-3	rutile	40
△ ST-01 + ST-41	ST-01	anatase	7
E-20/47/ (20/40) (10) (20/40) (0.45)	ST-41	anatase	200

Particle

図10. 種々の二酸化チタン粉末の混合効果

子(TIO-3、表面積48.1㎡g<sup>-1</sup>)を電極上に担持することよって、電流値が大きく増大した。またルチル粒子と同程度の表面積を有するアナターゼ粒子(ST-21、表面積56.1㎡g<sup>-1</sup>)を坦持した場合も、同程度の電流値の増大が観測された。これは二酸化チタン微粒子を電極表面に坦持したことにより、電極の表面積が増大し、酸素の吸着面積が増えたので、酸素の還元電流が増加したためと考えている。

ルチル型二酸化チタンはアナターゼ粉末とは異なり、水を酸化するだけの高い酸化力を示すため、ナフタレンの酸化等の酸化反応には、高い活性を示すと考えられる。しかし一般に粒子の表面積が小さいために、触媒表面への吸着酸素量が少なく、還元側の反応である酸素への電子移動が極端に進行し難く、結果的に活性が低下している。従ってアナターゼ型やルチル型の微粒子を、より大きな粒径のルチル粒子上に担持することにより、触媒

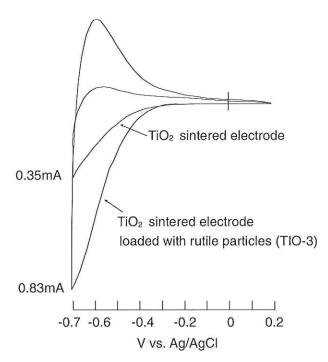


図11. 種々の酸化チタン焼結体電極のI-V特性

の表面積が見かけ上増大し、酸素の吸着量が増加 したために、酸素の還元反応が促進されたと考え られる。これにより反応効率が飛躍的に増大した と考えられる。

# 3-4. 二酸化チタン光触媒を用いたアダマンタンの酸化反応

本反応系を他の有機合成反応に拡張するために、 工業的に一般の化学酸化剤では合成が困難なアダ マンタンジオールの二酸化チタン光触媒を用いた 合成を検討した。アダマンタンの水酸化物は、フ ォトレジスト素材として付加価値は高いが、原料 であるアダマンタンは、極めて酸化されにくい化 合物であり、通常の化学酸化剤では、極めて厳し い条件下でしか水酸化物が得られず、多くの副生 成物が生成する。そこで光触媒反応よって、生成 物の選択性および収率向上を目指した。これらの 反応もナフタレンの酸化の場合と同様に、高選択 的に反応生成物が得られることがわかった。しか も種々の二酸化チタン光触媒のうち、表面積が小 さく、粒子径の大きなアナターゼ型二酸化チタン (ST-41) が最も高い反応活性を示した。反応系の 最適化を行って、更に活性の高い条件について探 索した。

# 3-4-1. 実験

アダマンタン40mgをアセトニトリルに溶解させ、必要な場合には適量の水あるいは過酸化水素水(30~35%)を加えた。この溶液に二酸化チタン粉末を懸濁させ、シリコーン栓で密閉した。反応前に酸素ガスを2ml/minの速度で15分間流して、反応系内を酸素で飽和させた。また反応系から酸素を

除去する場合は、反応器の真空脱気を繰り返した 後、反応器を融封して、完全に系を密閉した。

光照射は500W超高圧水銀ランプを用い、反応物質の直接励起を防ぐために、UVカットフィルターで、340nm以下の短波長の光を除去した。生成物の同定は、キャピラリーガスクロマトグラフ及びGCMSを用いて行った。

# 3-4-2. 結果と考察

#### A) 反応生成物

主生成物として1-アダマンタノールが得られ、他に2-アダマンタノール及び2-アダマンタノンが得られた。さらに過酸化水素添加などの反応条件の最適化により、少量の1,3-アダマンタンジオール等の生成が確認できた。また2-アダマンタノールを出発物質として反応させると、2-アダマンタノンを生成することが分かった。2-アダマンタノンは2-アダマンタノール経由で、生成していることが考えられる。

# B) 二酸化チタンの結晶構造よる触媒活性の比較

表面積や結晶構造の異なる二酸化チタン粉末を用いて、アダマンタンの酸化反応を行った。アナターゼ結晶構造を有する二酸化チタン粉末が最も活性が高く、アナターゼとルチルの混合粉末、ルチル粉末の順に低下した。ここで注目すべきことは、アナターゼ型の粉末場合に最も活性型が高かった粉末が表面積の小さなST-41ということである(図12)。この結果は有害物質の分解の場合に、表面積の大きな粉末が高い活性を示すのとは、全く逆の傾向である。このことからアダマンタンの酸化反応には、バンドの曲がりが重要であることがわかった。

#### C)酸素分子の役割

光触媒反応において酸素分子は、電子アクセプターとしての働きとともに、励起電子を補足して、その還元体であるスーパーオキシドイオン  $(O_2-\cdot)$  となり、反応に関与することが考えられる。そこで反応系を真空脱気により酸素分子を完全に除いて、反応を行ったところ、生成物は全く得られなかった。また真空脱気により酸素を除いた系に、電子アクセプターとして鉄三価イオンに発に、電子アクセプターとして鉄三価ある系に比べて、1-アダマンタノールの生成量が減少した。鉄イオン存在下で生成物は、減少したものも反応が進行したことから、酸素は電子アクセプターとして機能していることが明らかになった(図13)。

# D) OHラジカルの役割

OHラジカルは、光触媒反応の反応活性種の一つと考えられている。アダマンタンの酸化においてOHラジカルの役割を調べるために、Fenton試薬を用いてフリーのOHラジカルを生成して、アダマンタンと反応を行ったところ、生成物はほとんど得られなかった(図14)。従ってこの反応は、OHラジカル経由で進行していないことが示唆された。

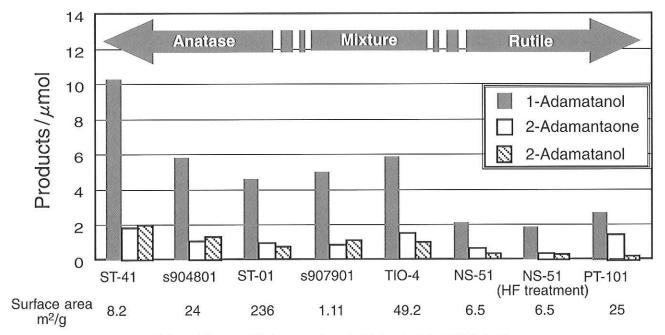


図12. 種々の二酸化光触媒によるアダマンタンの酸化反応

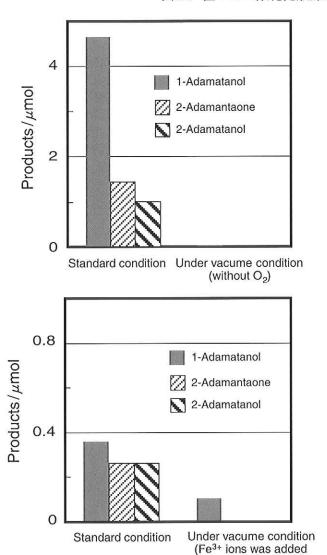


図13. アダマンタンの酸化反応における 酸素分子の役割

as electronacceptor)

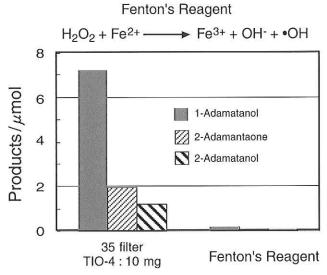


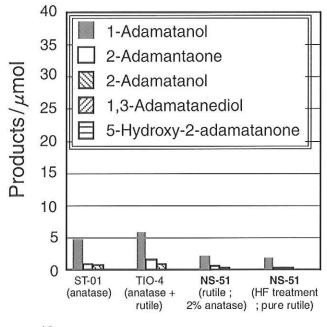
図14. アダマンタンの酸化反応における OHラジカルの役割

# E) 過酸化水素の添加(反応系の最適化)

触媒活性の向上を目的として、反応系に過酸化水素水を添加した。添加物の効果だけを見るために、真空脱気処理を行った。一般に過酸化水素は、電子アクセプターとして酸素分子よりも優れており、さらに反応活性種を生成するといわれている。

反応の結果を図15に示す。ルチル相を含む粉末のみ、活性の向上が見られた。

酸素及び過酸化水素の酸化還元電位と、二酸化チタンのコンダクションバンドのエネルギーの関係から、アナターゼ粉末では、分子状酸素への電子の移動が効率よく進行すると考えられる。一方ルチル粉末では、電子移動が律速段階となる。そこで過酸化水素を酸素の代わりに加えることで、電子移動が高効率で進行し、ルチル粉末の本来の



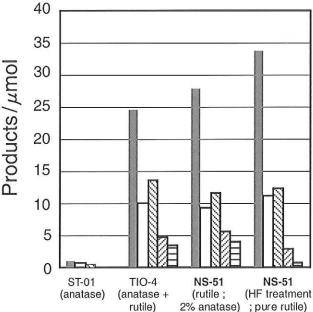


図15. アダマンタンの酸化反応における 過酸化水素添加効果

酸化力が発現したと考えている。

これらの結果から、二酸化チタンを用いた酸化 反応は、反応条件を最適化することにより、化学 酸化剤では困難な酸化反応を、常温常圧で進行さ せることが期待される。

# 4. 二酸化チタン光触媒の最適化に向けての表面 処理技術の開発

# 4-1. 序

二酸化チタン光触媒は、エネルギー変換、有害物質の分解、及び有機合成などの触媒として応用的可能性を持つことから、大きな関心が持たれている。光触媒用二酸化チタンとしては、大きな比表面積を持つアナターゼ構造のものが一般的には、活性が高いためによく用いられている。しかし有

名なP-25粉末のように、高い触媒活性を持つものには、アナターゼ及びルチル結晶相が共存した粉末も多い。本研究では、これら結晶相が混合した粉末における各結晶相の混合状態を、TEM及びSEMによって観察した。またフッ酸処理により、アナターゼ相のみを選択的に溶解できることを見出した。フッ酸処理の詳細と、混合粉末からアナターゼ相を除去することによる光触媒活性への影響についても紹介する。

更に前述の東邦チタニウムと共同開発した結晶 構造の発達した二酸化チタン粒子を用いて、フッ 酸処理による新たな結晶面の露出法について紹介 する。

# 4-2. 実験

TiO2粉末としては、P-25 (日本アエロジル)、触媒学会参照触媒(TIO-5)、及び高結晶性二酸化チタン粒子を用いた。フッ酸処理は、TiO2粉末を10%HF水溶液中に加え、24hr.攪拌を行った。それぞれの粉末の結晶相の組成及び結晶面の同定は、粉末XRD又は、TEMの回折パターンによって行った。

触媒活性の評価は、Fe<sup>3+</sup>イオンを電子アクセプターとする水の酸化による酸素発生反応、及び溶存酸素を電子アクセプターとする2-プロパノール水溶液からのアセトン生成反応によって行った。

# 4-3. 結果と考察

# 4-3-1. P-25とTIO-5のフッ酸処理による活性の 変化

P-25粉末に関するTEM観察と、電子線回折パターンの結果より、P-25粉末は、比較的大きなルチル粒子の集団と、極めて小さな粒子アナターゼ粒子の集団が分かれて存在していることがわかった。この結果は、粉末の製造時に、アナターゼとルチルが同時に平行して生成することを示唆している。

P-25粒子のXRDパターンを図16に示した。フッ酸処理後の粉末パターンでは、アナターゼ成分が完全に消失しており、アナターゼ相が優先的に溶解することを示している。TIO-5の場合も同様に、アナターゼ相が優先的に溶解することがわかった。

次にP-25とTIO-5のHF処理前後での光触媒反応における触媒活性の評価を行った。水の酸化は起こりにくい反応であるため、触媒内でのバンドの曲がりが必要なる。従って粒径の大きなルチル粒子の方が活性が高いことを、我々は既に報告している。フッ酸処理により取り出したルチル粒子は、活性がやや低下した(図16)。これはアナターゼ粒子の溶解に伴って、ルチル粒子もわずかに溶解するので、その粒子径が減少したために活性が下がったと考えられる。酸素を電子アクセプターとする酸化されやすい2-プロパノールの場合には、P-25、TIO-5いずれの場合でも、アナターゼ相をフッ酸処理により除去すると、活性が低下することがわかった。

特にこの傾向は、TIO-5の場合に顕著であった。

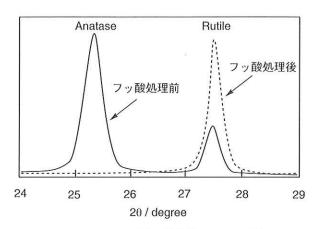


図16. P-25のフッ素処理前後のXRDパターン

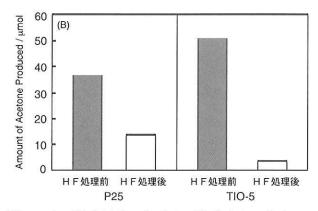


図16. 水の酸化反応における二酸化チタン粉末のフッ酸処理による触媒活性の変化

の原因は、酸素の還元には少量のアナターゼ相の存 在が必要であることを示唆している。

# 4-3-2. 高結晶性二酸化チタン粒子のフッ酸処理に よる表面構造変化

第2章で高結晶性の二酸化チタンのアナターゼ 及びルチル結晶に関して、酸化サイトと還元サイトとなる結晶面が存在することを紹介した。ここでは、この二酸化チタン粒子を用いてフッ酸処理を行い、新たに露出する結晶面の同定を行った結果を紹介する。

10%のフッ酸で24時間処理した粉末を、水洗して完全にフッ素を除去した後、SEM及びTEMを測定してアナターゼ及びルチル粒子それぞれについて、新たに露出した結晶面を同定した。フッ酸処理前後のSEM写真を図17に示す。

図17からアナターゼ粒子は、フッ酸処理することにより(112)面が、ルチル粒子はフッ酸処理することのより(021)面が新たに露出することがわかった。このようにフッ酸処理の条件を適度のコントロールすることのより、新たな結晶面が露出することが可能であることが明らかになった。更に溶解条件を厳しくするか、反応時間を延ばすことにより、別の結晶面を出す手法を開発中である。他の溶解法についても現在検討している。また反応性との関わりも、引き続き検討する予定である。

この結果をもとに、高結晶性二酸化チタン粒子を用いて、その表面構造を原子レベルでコントロールし、目的とする反応に対して、最適化する手法の開発が可能になると考えている。

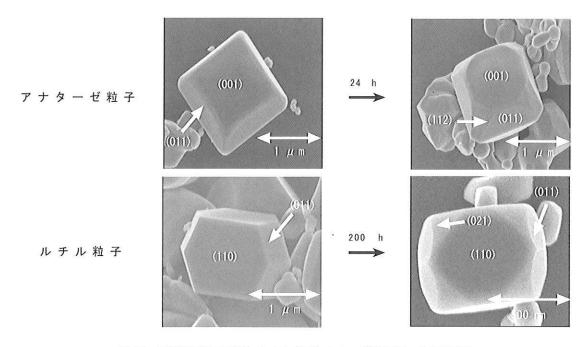


図17. 高結晶性二酸化チタン粒子のフッ酸処理による溶解

#### 5. 参考文献

- T. Ohno, K. Nakabeya, and M. Matsumura, J. Catalysis, 176, 76-81 (1998)
- T. Ohno, K. Nakabeya, K. Fujihara, and M. Matsumura, J. Photochem. Photobiol.
   A, Chem., 117, 143-147 (1998)
- T. Ohno, T. Kigoshi, K. Nakabeya, and M. Matsumura, Chem. Lett., (9), 877-878
   (1998)
- T. Ohno, F. Tanigawa, K. Fujihara, S. Izumi, and M. Matsumura, J. Photochem. Photobiol. A, Chem. 118, 41-44 (1998).
- 5) K. Fujihara, T. Ohno, and M. Matsumura, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, 3705-3709 (1998)
- T. Ohno, K. Fujihara, K. Sarukawa, F. Tanigawa, and M. Matsumura, Z. Phys. Chem., 213, 165-174 (1999).
- T. Ohno, F. Tanigawa, K. Fujihara, S. Izumi, and M. Matsumura, J. Photochem. Photobiol. A, Chem., 127, 107-110 (1999).
- T. Ohno, S. Izumi, K. Fujihara, and M. Matsumura, J. Photochem. Photobiol. A, Chem., 129, 143-146 (1999).
- T. Ohno, S. Izumi, K. Fujihara, and M. Matsumura, J. Phys. Chem., B, 104, 6801-6803 (2000).

- K. Fujihara, S. Izumi, T. Ohno, and M. Matsumura, J. Photochem. Photobiol. A, Chem., 132, 99-104 (2000).
- 11) J. Jia, T. Ohno and M. Matsumura, Chem. Lett., 2000, 908-909.
- 12) Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, and Michio Matsumura, J. Phys. Chem., B, 105, 2417-2420 (2001).
- 13) Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, Koujiro Tokieda, and Michio Matsumura, J. Catalysis, 203, 82-86 (2001).
- Teruhisa Ohno, Yuji Masaki, Seiko Hirayama and Michio Matsumura, J. Catalysis, 204, 163-168 (2001).
- 15) Michio Matsumura, Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, J. Phys. Chem., B, 105, 2417-2420 (2001)
- 16) Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, and Michio Matsumura, New J. Chem., 26, 1167-1170 (2002)
- 17) Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, and Michio Matsumura, New J. Chem., 26, 1167-1170 (2002)
- Teruhisa Ohno, Kojiro Tokieda, Suguru Higashida, Michio Matsumura
   Appled Catalysis, A:General, 244 issue2, 383-391 (2003)

技術解説

九州大学 バイオアーキテクチャーセンター システムデザイン部門 溶射法によりステンレス金網に担持した バイオプロセス分野 教授

> 文秀 白石 Fumihide Shiraishi



Photocatalytic Reactivity of Titanium Oxide Loaded on a Stainless Steel Screen by the Spraying Method

酸化チタンの光触媒反応性

# 1. はじめに

著者らは、これまで光触媒反応による空気浄化 プロセスを実験と理論の両面から集中的に検討し、 境膜拡散抵抗が光触媒の分解性能を大きく低下さ せる要因の一つであることを見出した1-3)。そして、 これらの問題を取り除くことにより高い処理性能 を持つ空気清浄機システムを開発した4-8)。一方、 光触媒の水浄化への応用については、世界的に見 て、まだ際だった成果はあがっていない。もちろ ん、処理期間が数週間あるいは数ヶ月にわたって もよいというのであれば、太陽光を使った水処理 反応プロセスの構築が可能であろう。しかし、実 際には数時間から数日での処理性能が要求される。 空気処理の場合に比べて水処理の実用化が困難で あるのは、水環境下において光触媒の分解活性が 発現しにくくなっていることによる<sup>9-12)</sup>。この主な 要因として、境膜拡散抵抗の増大、水透過による 紫外線強度の減衰、水分子によるラジカルの迅速 消化、水中の共存イオンによる反応阻害などが考 えられる。

光触媒活性は酸化チタンに金属をドーピングす ることで増大することもある<sup>13)</sup>が、その一方で他の 金属の共存により不安定化しやすくなる。また、 光触媒は、有害物質が極低濃度で存在する環境浄 化へ適用されることが多いため、光触媒周辺に現 れる境膜拡散抵抗により、反応速度の著しい低下 が起こる。我々は、空気浄化の場合、この問題を エネルギー消費の少ない電気ファンを使って汚染 空気を流通抵抗の小さな環状路へ高速で導くこと で解決した。これまでの実験において、著者らは 水処理でも同様に処理液を高速で流通させること で境膜拡散抵抗の完全な除去が可能であることを 確認している11,12)。しかし、このような高循環流速 を確保するには高価で高性能のポンプの使用が必 要である。また、これにより電気エネルギーが大 量に消費される。さらに、高温処理によりガラス 管表面に強固な光触媒薄膜を形成させても、高速 で水を長期間流通させると、水のせん断力により 光触媒薄膜が徐々に剥離してしまう。

そこで本研究では、著者らが光触媒による空気

処理システムの実用化で蓄積した知識に基づき、 水浄化のための光触媒反応処理システムを実験と 理論の両面から集中的に検討した。まず、高速で 水処理を行なう際の光触媒薄膜の剥離を防ぐため、 溶射法により強固な光触媒薄膜をステンレス金網 表面に形成させた。つぎに、有機化合物を含む水 溶液の処理実験の結果から本光触媒の分解性能を 検討した。また、低流速域においても充分な光触 媒活性を発現させるため、ゼオライトやその他の 吸着剤微粒子を加えた光触媒金網を調製し、その 活性を検討した。さらに、得られた分解反応実験 データの特性の説明を数学モデルを使って試みた。

# 2. 理論

光触媒反応がLangmuir-Hinshelwood型機構に従う ことを考慮した数学モデルはつぎのようになる<sup>17)</sup>。

$$\nu = E_{\rm f} \frac{\alpha k K_{\rm H} C}{1 + K_{\rm H} C} \tag{1}$$

ここで
<sub>ν</sub>は液量基準の光触媒分解速度 [g m<sup>-3</sup>-liq min<sup>-1</sup>]、  $E_{\rm f}$ は触媒有効係数 [-]、kは反応速度定数[g m<sup>-2</sup>-cat min<sup>-1</sup>]、KHは吸着平衡定数[m³g<sup>-1</sup>]、Cは反応物濃度 [g m<sup>-3</sup>]を表す。また、αは比表面積 [m<sup>2</sup>-cat m<sup>-3</sup>-liq]であ り、つぎのように与えられる。

$$a_{\rm v} = S/V_{\rm I} \tag{2}$$

ここで、Sはみかけの触媒表面積、VLは液体積を表 す。いま、(1)式を

$$\nu' = \nu/a_{\nu} \tag{3}$$

と表す。ここで、レーは触媒表面積基準の光触媒分解 速度 [g m<sup>2</sup>-cat min<sup>-1</sup>]である。そこで、まず光触媒の みを溶射した金網を用いて、境膜拡散抵抗が無視 できる条件下で様々な初濃度のDNP分解実験を行 い、液量基準のDNP分解初速度voを求める。 つぎに、これらの値を(1)式に従って νό へ変換する。 境膜拡散抵抗が無視できるときE<sub>f</sub>=1であることを 考慮すると、(1)式の線形化プロットは次式で与え られる。

$$\frac{C_0}{\nu_0'} = \frac{1}{k}C_0 + \frac{1}{kK_{\rm H}} \tag{4}$$

そこで、(4)式を実験データへ適用し、最小自乗法により式中の勾配と切片の値を求める。つぎに、これらの値からkとKHを決定する。

実際の光触媒反応は境膜拡散抵抗存在下で起こっている。触媒有効係数はこの効果の大きさを表し、次式のように与えられる。

$$E_{\rm f} = \frac{(1+\beta_{\rm b})\{\beta_{\rm b} + \phi + 1 - \sqrt{(\phi + 1 - \beta_{\rm b})^2 + 4\beta_{\rm b}}\}}{2\beta_{\rm b}\phi}$$
(5)

ここで、

$$\beta_{\rm b} = C_0 K_{\rm H} \tag{6}$$

$$\phi = k K_{\rm H} / k_{\rm L} \tag{7}$$

である。(7)式のktは物質移動係数である。これは 液流速の大きさにより変化し、一般につぎのよう に表される。

$$k_{\rm L} = a u^b \tag{8}$$

$$f(k_{\rm L}) = \nu_0^{\rm exp} - \nu_0^{\rm calc} \tag{9}$$

つぎに、得られたkiと流速uの関係へ最小自乗法を 適用し、(8)式中の定数a, bを決定することで最終的 に物質移動係数の式を得る。

ゼオライトを含む光触媒金網の実験データの特性を説明するには、ゼオライトへの反応物の吸着項を数学モデルに含める必要がある。ここでは簡略化のため、固定化酵素反応で用いられた反応速度と静電的相互作用による基質の担体表面への引きつけの関数関係を用いる。この場合、触媒有効係数はつぎのように与えられる「70」。

$$E_{\rm f} = \frac{(1 + \beta_{\rm b})\{\beta_{\rm b} + \phi + e^{\lambda} - \sqrt{(\phi + e^{\lambda} - \beta_{\rm b})^2 + 4e^{\lambda}\beta_{\rm b}\}}}{2\beta_{\rm b}\phi}$$
(10)

ここで、吸着因子  $\lambda$  は負の値を取り、その絶対値は吸着剤の作用により光触媒表面上の反応物濃度が大きいほど大きくなる。そこで、ゼオライトを含有する光触媒金網の使用により得られた実験データへ(10)式を含めた(1)式を適用し、計算値が実測値に適合するようにして  $\lambda$  を求める。

#### 3. 実験方法

反応物には、2,4-ジニトロフェノール(DNP)を 用いた。光触媒にはアナターゼ型酸化チタン微粒子を用いた。吸着剤にはゼオライト(3,4,9Å)、活性炭(粒状活性炭を乳鉢で磨り潰したもの)、アパタイト(バイオクリーン株式会社製)を用いた。酸化チタン、もしくは酸化チタンに吸着剤を加えて充分に混合し、均一に分散させた後、これらをステンレス金網(ワイヤー直径、間隙ともに0.1mm)に溶射した。ゼオライトの含有率は3%、5%、10%の3種とした。

このステンレス金網を14×8.8cmの大きさに切り取って丸め、Fig.1に示す環状路型光触媒反応器<sup>14,15)</sup>の内壁に密着させて固定した。本光触媒反応器には、その中心にブラックライト(もしくは殺菌灯)とその保護石英ガラス管がある。反応器の入口から流入した反応液は、光触媒金網と保護ガラス管の間の環状路を流動するうちに光触媒による作用を受ける。

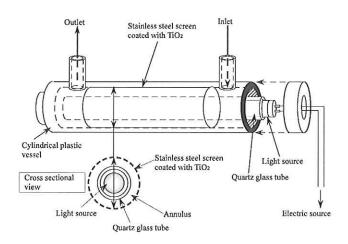


Fig.1 Schematic diagram of an annular-flow photocatalytic reactor

本反応器を完全混合槽およびペリスタルティックポンプとともに環状につなぎ、回分式反応器システムを構築した<sup>16</sup>。10g m³に調整したDNP水溶液500mlを処理し、その勾配からDNP分解初速度を決定した。DNP濃度は、波長357nmにおけるDNPの吸光度より求めた。

#### 4. 結果及び考察

# 4.1 ゼオライト細孔径のDNP分解初速度への影響

細孔径3、4、9Åの5%ゼオライトを含む酸化チタンを溶射した金網を用い、低流速域( $0.0298\sim0.0115 \,\mathrm{ms}^{-1}$ )において $10 \,\mathrm{g} \,\mathrm{m}^{-3} \,\mathrm{oDNP}$ 水溶液 $0.5\times10^{-3} \,\mathrm{m}^{3} \,\mathrm{eDMP}$  を放理することによりDNP分解初速度決定した。その結果をFig.2に示す。いずれの流速でもゼオライト細孔径の違いによる分解初速度に大きな違いはない。ゼオライト細孔径の最適値は反応分子の大きさにより異なると考えられるので、本研究では比較的多くの分子に対応できると思われる4Åのゼオライトを以降の実験で用いることにした。

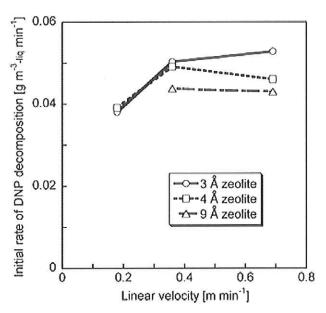


Fig.2 Effect of zeolite pore size on initial rate of DNP decomposition

# 4.2 ゼオライト含有率のDNP分解初速度への影響

細孔径4Åのゼオライトを0,3,5,10%の含有率で含む酸化チタンを溶射した金網を用い、循環流速を0.006ms¹として10g m³のDNP水溶液0.5×10³m³を処理することによりDNP分解初速度を決定した。その結果をFig.3に示す。分解初速度はゼオライト含有率が0%から5%まで増加するにつれて増大した。これはゼオライト含有率の増加とともに、より多くのDNP分子がゼオライトに吸着され、その担体表面濃度が増加したため、DNPの分解速度が増加したことによると考えられる。しかしながら、ゼオライト含有率10%では分解初速度が大きくは少した。これはゼオライト含有率の増加とともに担体表面上に露出した酸化チタン量が減少したことによると考えられる。これより、本光触媒では

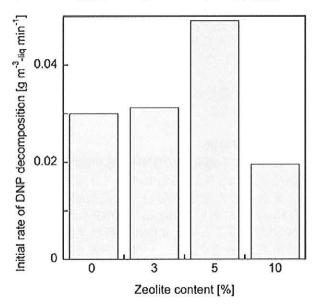


Fig3 Effect of zeolite content on initial rate of DNP decomposition

ゼオライト含有率を5%とするのが最もよいことが わかる。したがって、以下の実験ではゼオライト 含有率を5%に固定した。

# 4.3 吸着剤の種類のDNP分解初速度への影響

細孔径4Åのゼオライト、活性炭微粒子、アパタ イト(すべて含有率5%)を含有する酸化チタンを溶 射した金網を用い、循環流速を0.0298~0.0512m s<sup>-1</sup> の範囲で変化させて10g m<sup>-3</sup>のDNP水溶液0.5×10<sup>-3</sup>m<sup>3</sup> を処理することによりDNP分解初速度を決定した。 その結果をFig.4に示す。ゼオライト含有光触媒は 流速の増大とともに分解速度が増大している。低 流速域で測定した他の吸着剤含有光触媒と比較す ると、ゼオライト含有光触媒が最も高い活性を有 することがわかる。活性炭含有光触媒の活性はゼ オライト含有光触媒よりも高い活性を示すと思わ れたが、わずかに低くなった。これは、溶射した とき酸化チタン膜の温度が700℃程度まで上昇する ため、活性炭の酸化反応が進行し、吸着力が低下 したことによると考えられる。この問題を解決す るには、今後窒素雰囲気下での溶射が必要である と考えられる。一方、アパタイト含有光触媒の活 性は大きく低下している。これは反応液を処理し ている最中にアパタイトが水中に溶け出したり、 あるいはアパタイトの本来の吸着能の低さによる と考えられる。

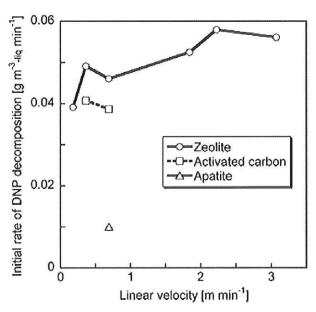


Fig.4 Effect of kind of adsorbents on initial rate of DNP decomposition

# 4.4 反応液流速のDNP分解初速度への効果

環状型反応器によるDNP分解初速度と循環流速の関係をFig.5に示す。低流速域において、溶射法による光触媒の分解初速度は従来法でガラス管に担持した光触媒のそれよりも大きい。また、ゼオライトを添加した場合、さらに分解速度が増大することがわかる。たとえば、流速0.005m s<sup>-1</sup>では溶射法の光触媒活性よりも約2

倍大きい。これは、DNPのゼオライトへの吸着により低流速域で境膜拡散抵抗が減少したことを示唆する。この流速は電気エネルギー消費が少なく、無理なく反応液を流すことができる実用的な流速域にある。

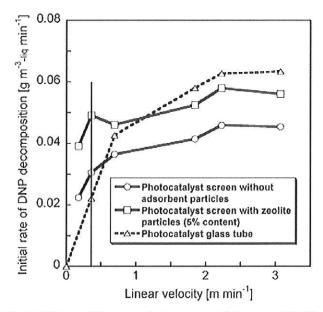


Fig.5 Effect of linear velocity on initial rate of DNP decomposition

# 4.5 溶射法により担持した酸化チタン膜のSEM観 窓

金網上に溶射した酸化チタン微粒子およびゼオライトを含有する酸化チタンの活性は、低流速域でガラス管にディッピング法で被覆した酸化チタン薄膜の活性よりも高くなることがわかった。この現象を説明するため、これらの担体表面上の酸化チタン粒子の状態を電子顕微鏡により観察した。その結果をFig.6に示す。溶射法による酸化チタンは粒径が大きく、表面の凹凸が大であることがわかった。よって、本光触媒ではその比表面積が大きく、反応速度が増大したものと思われる。酸化

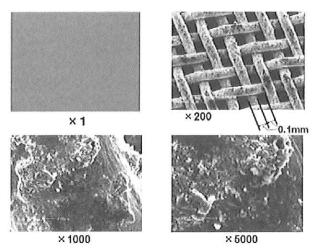


Fig.6 SEM photographs of photocatalyst surface formed on a stainless steel screen by a spraying method

チタン粒子中でゼオライト粒子が均一に分布しているかどうかは、酸化チタンとゼオライトの識別が困難であったため、確認できなかった。

# 4.6 光触媒反応モデルによる実測値の説明

溶射法により光触媒固定化物を作製することの 長所の一つは、ゼオライトのような吸着剤を均一 に分散可能であることである。これにより、反応 物のゼオライトへの吸着、吸着された反応物の酸 化チタンによる分解が逐次的に行われるように り、その結果光触媒による分解速度が増大すると 考えられる。そこで、以下では、光触媒近傍にお ける反応物の境膜内拡散、反応物の酸化チタンによ る分解を含めた数学モデルを使って、実測値の解 釈を試みた。

本実験系では、みかけの触媒表面積は $S=1.23\times 10^2 \text{m}^2$ -cat、液体積は $V_L=5.0\times 10^4 \text{m}^3$ -liqである。したがって比表面積は $\alpha=24.6 \text{m}^2$ -cat  $\text{m}^3$ -liqの値を持つ。まず、光触媒のみを溶射した金網を用いて様々な初濃度のDNP分解実験を行い、液量基準のDNP分解初速度 $\nu_0$ を求めた;本実験では循環流速を0.05 m  $\text{s}^{-1}$ として、境膜拡散抵抗が無視できるようにした。つぎに、これらの値を(1)式に従って $\nu_0$  へ変換した。Fig.7に(4)式の関数関係に基づく実験データの線形化プロットを示す。

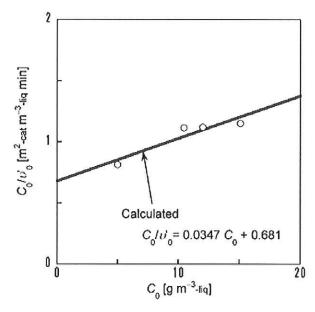


Fig.7 A linearized plot of Co/ v'o against Co

図中のデータへ最小自乗法を適用し、次式を得た。

$$\frac{C_0}{\nu_0'} = 0.03473C_0 + 0.6813 \tag{11}$$

(11)式を(4)式と比較することにより、 $k=28.8g \text{ m}^2$  -cat min<sup>-1</sup>、 $K_{\text{H}}=0.0510\text{m}^3 \text{ g}^{-1}$ を得た。一方、実際の光触媒反応は境膜拡散抵抗存在下で起こっている。そこで、Fig.5中の光触媒のみを溶射した金網による実測値へ(9)式を適用し、収束計算により計算値

 $v_0^{\text{calc}}$ が実測値 $v_0^{\text{exp}}$ に最も一致する $k_L$ を決定した。 Fig.8に本計算で求めた $k_L$ と液流速uの関係を示す。

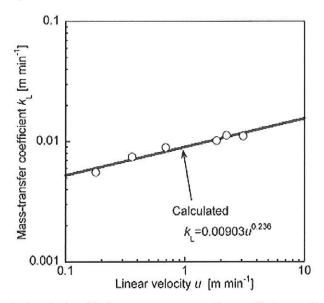


Fig.8 Relationship between mass-transfer coefficient and linear velocity

図中のデータへ最小自乗法を適用し、最終的につ ぎのような物質移動係数の式を得た。

$$k_1 = 0.00903u^{0.236} (12)$$

以上決定した式を使って得たDNP分解初速度と流速の関係に対する計算線をFig.9に示す。計算線が実測データによく適合していることがわかる。すなわち、物質移動係数は循環流速の0.236乗に比例して増加する。

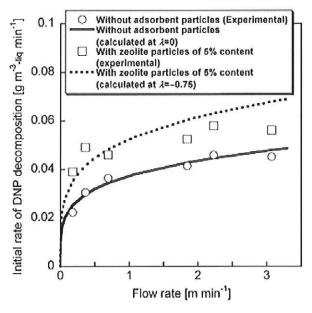


Fig.9 Calculated results for effects of linear velocity on initial rates of DNP decompositions using photocatalyst screens with and without zeolite particles

つぎに、Fig.9のゼオライトを含有する光触媒金網の使用により得られた実験データへ(10)式を含む

(1)式を適用し、計算値が実測値に適合するように  $\lambda$  の値を求めた。結果として、 $\lambda = -0.475$ を得た。 このときの計算線をFig.9に示す。

以上求めた計算線が実測値の傾向をうまく表していることから、ゼオライトを含有する光触媒金網によって得られた反応初速度の増加は、ゼオライトへの反応物の吸着に基づきDNPの分解速度が増加したことによると推察される。

# 5. 結論

本研究では、光触媒を水処理へ応用する際に問題となる境膜拡散抵抗による反応速度の低下、高流速下での水の剪断応力による光触媒の膜剥離に対処するため、溶射法により酸化チタンのみおよび吸着剤を添加した酸化チタンをステンレス金網に固定化し、これらを用いて水中のDNP分解を行うことにより、本光触媒の性能を検討した。その結果、以下のような結論を得た。

- 1)本光触媒のDNP分解速度は、低流速域においてガラス管にディッピング法で被覆した酸化チタン薄膜のそれよりも大であった。特にゼオライトを添加した光触媒の活性は大きく増大した。これはDNPのゼオライトへの吸着の結果、光触媒近傍でのDNP濃度が高くなり、分解速度が増大したことによると考えられる。
- 2) DNPに関する限り、その分解速度はゼオライトの細孔径の違いによって大きな差は見られなかった。
- 3) 最も大きなDNP分解速度はゼオライト含有率 5%のときに得られた。
- 4) DNPの境膜内拡散、ゼオライトへの吸着、光 触媒による分解を考慮した数学モデルにより、 ゼオライト添加によるDNP分解速度が増大し た現象をうまく説明することができた。また、 本モデルによる光触媒リアクターの設計が可 能となった。
- 5)溶射法により作製されるゼオライトを添加した酸化チタン膜は、低流速域で境膜拡散抵抗が小さくなり、高い分解活性を示すことから、水処理への応用が期待される。

#### 謝辞

本研究は2007年9月16-20日にコペンハーゲンで行われた第6回ヨーロッパ化学工学会議(ECCE-6; European Congress on Chemical Engineering)で発表された。実験は伊藤健君が九州大学大学院生物資源環境科学府生物機能科学専攻修士課程在学中に行ったものである。また、ステンレス金網への酸化チタンの溶射はフジコーの永吉英昭氏、樋口友彦氏に、光触媒反応装置の製作はアイクォークの立石憲治氏による支援を頂いた。ここに感謝の意を表す。

# 引用文献

- 1) J.-H. Xu and F. Shiraishi, Photocatalytic decomposition of acetaldehyde in air over titanium dioxide. J. Chem. Technol. Biotechnol., 74, pp.1096-1100 (1999).
- 2) F. Shiraishi, Y. Ohbuchi, S. Yamaguchi, K. Yamada, H. Yamauchi, and H. Okano, A rapid treatment of indoor formaldehyde at a very low concentration in a photocatalytic reactor system combined with a continuous adsorption and desorption technique. Chem. Ing. Tech., 73(6), pp.601-602 (2001).
- 3) F. Shiraishi, S. Yamaguchi, and Y. Ohbuchi, A rapid treatment of formaldehyde in a highly tight room using a photocatalytic reactor combined with a continuous adsorption and desorption apparatus. Chem. Eng. Sci., 58, pp.929-934 (2003).
- 4) 白石文秀, 固光触媒反応プロセスの特性および その実用化への提案, 高機能な酸化チタン光触 媒:基礎から応用まで, 安保正一編. エヌティ ーエス, pp.147-160 (2004).
- 5) F. Shiraishi, D. Ohkubo, K. Toyoda, S. Yamaguchi, Decomposition of gaseous formaldehyde in a photocatalytic reactor with a parallel array of light sources: 1. Fundamental experiment for reactor design, Chem. Eng. J., 114, pp.153?159 (2005)
- 6) F. Shiraishi, K. Toyoda, H. Miyakawa, Decomposition of gaseous formaldehyde in a photocatalytic reactor with a parallel array of light sources: 2. Reactor performance Chem. Eng. J., 114, pp.145-151 (2005)
- F. Shiraishi, T. Nomura, S. Yamaguchi, and Y. Ohbuchi, Rapid removal of trace HCHO from indoor air by an air purifier consisting of a continuous concentrator and photocatalytic reactor and its computer simulation, Chem. Eng. J., 127, pp.157-165 (2007).
- 8) F. Shiraishi, S. Ikeda, and N. Kamikariya, Rapid purification of atmosphere in a closed system, 閉鎖居住実験と物質循環技術に関する国際シンポジウム, 六ヶ所村 (2004).

- 9) F. Shiraishi, K. Toyoda, S. Fukinbara, E. Obuchi, and K. Nakano, Photolytic and photocatalytic treatment of an aqueous solution containing microbial cells and organic compounds in an annular-flow reactor. Chem. Eng. Sci., 54, pp.1547-1552 (1999).
- S. Wang, F. Shiraishi, and K. Nakano, A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution. Chem. Eng. J., 87, pp.261-271 (2002).
- S. Wang, F. Shiraishi, and K. Nakano, Decomposition of formic acid in a photocatalytic reactor with a parallel array of four light sources. J. Chem. Technol. Biotechnol., 77, pp.805-810 (2002).
- 12) 王音欠鵬, 白石文秀, 二つのタイプの光触媒反応器による蟻酸分解:分解速度への境膜拡散抵抗および紫外線透過の影響. Eco-Engineering (生態工学会誌), 14(2), pp.9-17 (2002).
- 13) S. Jin, and F. Shiraishi, Photocatalytic activities enhanced for decompositions of organic compounds over metal-photodepositing titanium dioxide, Chem. Eng. J., 97, pp.203-211 (2004).
- 14) F. Shiraishi, T. Nakasako, and Z. Hua, Formation of hydrogen peroxide in photocatalytic reactions. J. Phys. Chem. A, 107, pp.11072-11081 (2003).
- 15) F. Shiraishi and C. Kawanishi, An effect of diffusional film on formation of hydrogen peroxide in photocatalytic reactions. J. Phys. Chem. A, 108, pp.10491-10496 (2004).
- 16) F. Shiraishi, M. Nagano, and S. Wang, Characterization of a photocatalytic reaction in a continuous-flow recirculation reactor system J Chem. Technol. Biotechnol., 81, pp.1039-1048 (2006)
- 17) 白石文秀, 固定化酵素反応のコンピュータ解析 法: 反応速度論から反応器設計法まで. コロナ 社 (1997).

# 技術解説

最近のフジコーにおける ハードフェーシング技術の紹介

Introduction of Recent Hardfacing Technology in FUJICO Co., Ltd.

株式会社フジコー 技術開発センター センター長 工学博士 永吉 英昭 Hideaki Nagayoshi



#### 1. はじめに

弊社 (株式会社フジコー) は、昭和27年に鋼塊の鋳型補修技術を中心とした創業を開始してから、今年で55周年を迎える。これまでにも独自技術を開発し、鉄鋼メーカーを中心に事業の展開が行われている。事業内容はCPC・溶接・溶射・鋳かけ等の技術を駆使した各種機械部品の製造、耐熱耐摩耗用溶接材料の製造販売、産業機械の設計・製作・据付け、機械の保全整備作業、生産工程の請負作業、機械加工・熱処理などの他、多岐にわたっている。

本技報の報告内容であるハードフェーシング技術は、施工技術や設備設計などのプラント技術との組合せが重要であり、図1に示す弊社の事業内容のように、複合製品の製造部門と表面処理の材料部門および機械加工部門などの連携によって、安定した施工を行っている。

年1回発行の弊社技報「創る(tsukuru)」のNo.10 に「株式会社フジコーのハードフェーシング技術の紹介」を記載してから5年経過の間に、内容が更に大きく変化してきた。

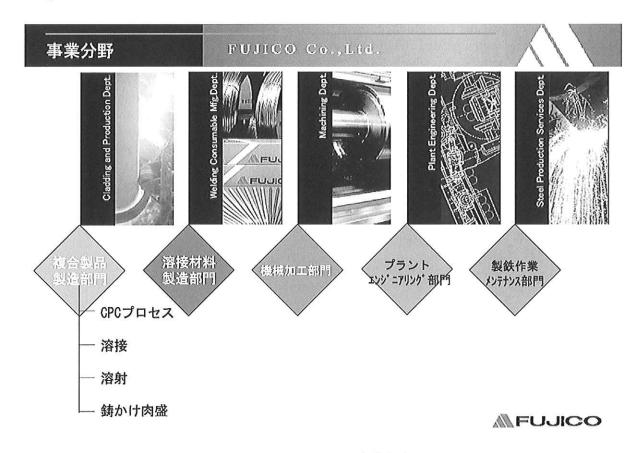


図1.(株)フジコーの事業内容

その中で、「近年、地球環境やリサイクル資源関 係の重要性が叫ばれ、しかもこれらの項目が身近 に感じられることが多い。その中でも図2に示す ように、ダイオキシン類が人体に悪影響を及ぼす ことから、国内では1997年にごみや廃棄物などの 焼却温度800℃以上が義務付けられた。また、地球 温暖化の主要因とされているCO2の抑制のために は、自動車エンジンなどの燃焼条件の高温化や鉄 鋼メーカーを中心とした国際競争力の激化に対応 したロールなどの高寿命化のための高耐熱性・耐 食性・耐摩耗性などの必要性がますます増加して いる。この対応として設備などの金属表面に表面 処理するハードフェーシング技術が大変重要にな っている。…」との文章があるが、ここ数年でこ れまで以上に身近な問題となっているような感じ を受ける。

#### 例えば、

- (1) 環境問題で、規定値の数倍のダイオキシン 類が化学薬品の工場跡地で検出される。
- (2) 今年度(平成19年度)の夏季における最高気温の記録更新。
- (3) 南極の氷の面積が非常に早い速度で縮小している。
- (4) 地球温暖化への取組みの必要性。京都議定 書への取組み。
- (5) 南極のオゾンホールが過去2番目の大きさ になる。
- · · · などの様々な情報が入ってくる。

このような地球規模の環境問題や日本の製造メーカーにおける国際競争力の確保などに、少しでも弊社の表面処理であるハードフェーシング技術を駆使して協力・参加できれば、との思いを強くしている。そこで本技報では、弊社が取り組んでいる代表的なハードフェーシング技術の現状を改めて紹介させていただき、ご閲読していただいた方々から今回も、ご意見やご指導などいただければ幸いである。

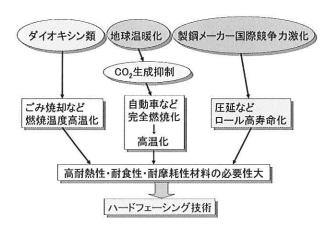


図2. ハードフェーシング技術の必要性

# 2. フジコーにおけるハードフェーシング技術の 代表的な施工方法

弊社におけるハードフェーシング技術の代表的 な施工方法は、大きく分けて

- (1) 鋼材などの外層にハイス材などの様々な種類の連続鋳かけ肉盛技術、CPC(Continuous Pouring process for Cladding)
- (2) 鋼材と高クロム鋳鉄などを鋳かけする技術
- (3) 溶接肉盛技術
- (4) 溶射技術

の4種類であることを技報No.10に紹介させていた だいたが、本技報にも図3にその概要を示す。

これらの主な特徴を改めて紹介させていただく と、項(1)のCPCは、ロールの使用目的に応じて高 靭性の芯材にハイス材やダクタイル鋳鉄材など 様々な材料を鋳かけにより表面処理を行っている。 項(2)の鋳かけ技術は代表例として、複合鋳造技術 で製造される弊社のEST材がある。項(3)の溶接技術 は、一般的な溶接ワイヤやフープによる溶接と、 アトマイズ処理によって製造された粉末を約 4,000℃以上の温度で、プラズマによって直接肉盛 するPTAがこの数年間に展開されるようになり、高 合金材料の施工が可能となった。その結果、MC炭 化物の生成の制御が大きく改善でき、より機能性 の高いハードフェーシングが行えるようになった。 項(4)の溶射技術について、図3に示している溶射 ガンは、HVOFの高速フレーム溶射装置であり、ご み焼却プラントをはじめ、色々な設備への施工に 用いられている。

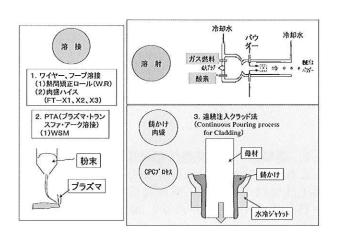


図3. ハードフェーシング技術の代表例

# 3. CPCプロセスの更なる発展

このCPCは、弊社が独自技術を開発して数10年になる丸鋼材の外層に、数センチメートルの材料を鋳かけする技術である。溶接や溶射技術とは異なり、ハードフェーシング層の厚さが厚く、8 m近い長さを数10分から数時間で鋳かけによる表面処理を行う特徴がある。

図4にCPC稼動状況を示す。平成13年11月にはこのCPC製品に鍛造や圧延などの塑性加工を加える特許が成立し、より高性能の製品作りを行っている。図5にCPC技術のメリットと最近開発したCPCロールの概要を示す。



図4. CPC稼動状況

#### CPC技術のメリット

- 他の製造法では不可能な特殊な材料の クラッドができる
- クラッド・スピードが遠く、一層肉唇の ため、肉厚クラッドに優れる
- 母材との接合は肉盛溶接と同様に拡射 接合であり接合強度は極めて高い
- 遠心鋳造法に比べ偏析のない高・多合 金化した特殊鋼ロールの製造が可能
- 圧延規制を適開的に解消し、高品質製品の経済的生産を実現可能

#### 最新開発CPCロール

- 高朝性・耐引荒れ性・耐寧耗性を兼備した 棒鋼・線材相圧延用特殊高合金ロール
- 超級細型無疑目依義追用無疑ILCI7/パイ スロール(大圧化仕上げロール)
- 耐熱角製性と耐摩耗性を兼備した連続 適用スリット付き特殊網ロール
- 静延厚板ホットレベラー用特殊製ロール (既存溶接品とは耐用2倍以上優れる)
- 熱延コイラー周り用特殊合金ロール (Fe-Cr基、Ni-Cr基、CPC+溶射複合品)

図 5. CPC技術のメリット及び最近開発したCPC ロールの概要

#### 3.1. 高靭性・耐摩耗性の粗圧延用ロール

これまでに棒鋼・線材などの高温で使用される粗圧延用ロールには、耐摩耗性の優れたハイス系の材料を使用していたが、破壊靭性値(Kic)が30MPa·m<sup>12</sup>以下であるため、ロール自体の破断の危険性から摩耗は早いが、破壊靭性値が約40MPa·m<sup>12</sup>レベルと高いダクタイルやアダマイトが主に使用されていた。そこで、特殊な材質を連続鋳造で鋳かけするCPC技術を駆使して、材質の緻密性や均質性などの更なる改良を進めた結果、耐摩耗性は従来のハイス系材質の特性を維持して、破壊靭性値がダクタイルやアダマイトのレベルを有する材料を開発することができた。

その結果、粗圧延用ロールなどの高寿命化の可能性が高くなり、電炉メーカーを中心に使用が広まりつつある。

図6に棒鋼・線材用圧延ロール材の亀裂伝播特

性を示す。新CPC材質は従来ハイス材に比べても、 初期クラックの生成およびクラックの発生後の伝 播速度も遅くなっている。

図7に棒鋼・線材用ロールの耐用特性を示すが、 従来材のアダマイトやセミハイスに比べても、本 開発CPC材質の方が数倍も耐用特性の向上している ことが分かる。

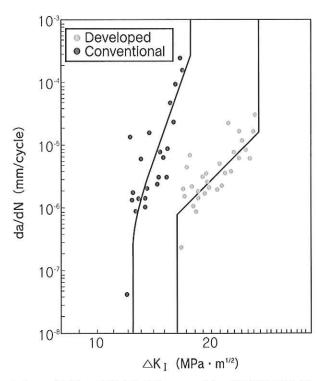


図6. 棒鋼・線材用圧延ロール材の亀裂伝播特性

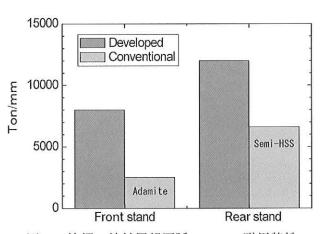


図7.棒鋼・線材用粗圧延ロールの耐用特性

# 3.2. 最近における高性能CPCロールの材質例

近年開発された材質記号は、下記に示すように、 それぞれ従来に比し、特性の向上が期待され、一 部すでに使用されている。

対象使用箇所 ; 材質記号 粗圧延用ロール用; KTシリーズ 熱延用ロール用; KCシリーズ ホットランテーブルロール用; KHシリーズ ホット・コールドレベラーロール用; KRシリーズ 図8に、CPCロールの製品における代表例を示す。



図8. CPCロール製品の代表例

# 4 鋳かけ技術

図9に鋳かけ関連のホームページ画面を示す。 極厚クラッド層を作ることの出来る鋳かけ肉盛技 術は、高性能・低コストを実現したフジコー独自 の複合技術で、クラッド材は高炭素・高クロム系 であり、製鉄所における焼結鉱の粉砕設備など国 内外で独占的な実績を誇っている。また、大型耐 摩耗性ライナー(EST)を開発し、設備保守のコスト 低減に大きく貢献している。



図9. 鋳かけ技術

# 4.1. ライナー製品

ハードフェーシングの実例として、最初にライナー製品を紹介する。図10に連続式アンローダー内に使用されているライナーを示す。このように耐摩耗性や耐衝撃性が必要とされる部分には、弊社の鋳かけライナー(EST)や溶接ライナーが使用されている。

#### 高性能耐摩耗ライナーの取組み

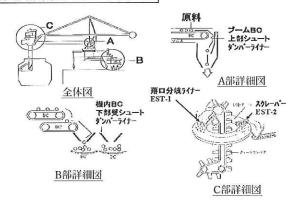


図10. 連続式アンローダー内ライナー使用例

表1に弊社のライナー製品の構成例を示す。鋳かけ技術によって、鋼材に高クロム高カーボン鋳鉄を接合させる複合鋳造材のESTは、10 mm以上の肉盛厚さが確保でき、寿命特性が大幅に要求される場所を中心に使用されている弊社独自の開発製品である。

図11にクイックスプレッド方式によって製造するEST製品のコンセプトを紹介する。

表1. 現状ライナー製品構成例

区分	名称	サイズ	厚み (母材+硬化層)	成分系	特長
複合鋳造	EST-1	900 × 1800	25 (9+16) 30 (12+18)		
	EST- 2			高C 高Cr	耐熱耐摩耗 厚い硬化層
	EST-α			la) Oi	序》、读记度
溶接	PLA-Tect1	400 × 1000 ~	were and and an area	高C	耐熱耐摩耗 軽量
	PLA-Tect2		12 (6+6) 15 (9+6)	高Cr	
溶射	シュールプレートA	100×1000 ~ 300×1000	~ 6.5 (4.5+2)	Ni-Cr系	耐熱耐摩耗
	シュールプレートB			Ni-Cr-WO系	耐食·極薄

# 厚肉ライナー(EST)→SS鋼材+高C・高Cr材料の接合

ライナー 製 鉄 ①高炉スラグ水砕ライナー ②コンベアシュートライナー ③ホッパーライナー ④コークスガイド車ライナー 等

> 10mm以上の厚肉ライナー 従来: 3%C以上→低衝撃性 ↓ 3%以下高Cr鋳鉄の鋳造一体品 耐摩耗性の劣化

クイックスプレッド方式による 耐摩耗性・耐衝撃性厚肉ライナー開発

図11. EST製品の開発経緯

これまで耐摩耗性は優れているが、耐衝撃性は 悪いことから高クロム・高カーボン鋳鉄材料のカーボン(C)重量は3%に抑えられていた。そこで、 鋼材との接合によって耐衝撃性を改善し、5%レベルのカーボン重量にすることを可能とした。

図12にこのESTの製造工程を、図13にライナー材の温度と硬さの関係を示す。ESTライナー材は溶接ライナー材に比較して、高い硬さ分布を示す。

弊社は更に図14のように高温度での硬さ低下を 抑制した材質の開発を行っている。

EST製品は図15に示すように、鋼板部にボルトをスタッド方式で接合させることができることから、接合強度が安定した施工が可能である。図16にESTライナー(クイックスプレッド方式による厚肉ライナー)の特長を示す。

このようにライナー製品は使用条件や用途に合わせて溶接ライナーやESTライナーなど耐摩耗性が必要とされている様々な箇所に使用されている。

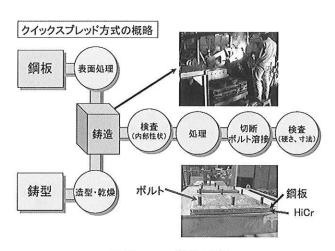


図12. EST製造工程

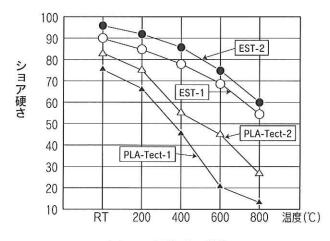


図13. 高温硬さ特性

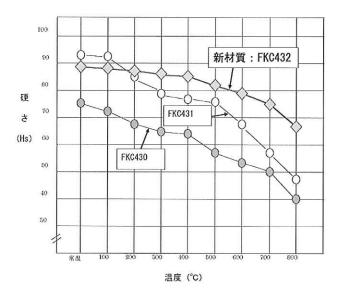


図14. 新材質開発状況

#### 表 引張試験結果

ポルト形状	破断荷重	抗張力	破断箇所
(φmm)	(N)	(N/mm²)	
16	88181	562. 9	ネジ部



図 スタッドボルト形状







図15. アークスタッド溶接部の強度

- (1)優れた耐摩耗性と耐衝撃性
  - ベース板(鋼板)・・・ライナーへの衝撃緩和 「耐摩耗性」高C-高合金の複合素材化が可能 「耐衝撃性」境界部のせん断強度(JISG0601) ・・・・37kgf/mm²レベル
- (2)溶接ボルトの耐強度特性
- 鋼板へのアークスタッド溶接・・・安定したボルト溶接強度
- (3)ダイレクト製罐などの多用途対応 鋼板をライナー外部製罐構造へ利用
- 大型サイズ(1800mm×900mm)を鋳造方式で生産 ニーズに応じたサイズで短納期対応が可能

図16. EST (厚肉ライナー) の特徴

# 5. 独自性の高い溶接・溶射用表面処理粉末材料

弊社は様々な用途に応じて下記に示すように、 主に溶接や溶射に使用される表面処理用の粉末材料の製作からその粉末を使用した表面処理まで取り組んでいる。



表面処理用粉末の粒径サイズは、下記に示すように1桁のナノ(nm)サイズから、数100ミクロン(μm)のサイズまで、目的に応じた粉末を準備して溶接や溶射などの粉末材料として使用している。

粒径サ	イズ 用	途に応じて	製作する粉	未の粒度を変	えます。		
	D溶接	②溶射	3	微粉末溶射	<b>(4)</b>	超微粉末滑	刺
200µm	100µm		10µm	1µm	100nm	10nm	1nm

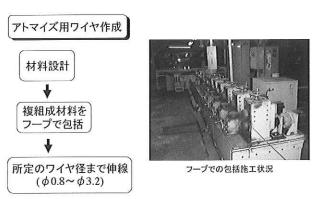
# 5.1. 溶接粉末

溶融溶接の中でもPTA法により4,000℃以上の温度で表面処理を行う場合の粉体は、Nb、WおよびVなどの特殊元素を多く含有する傾向にあり、材料自体の融点が1,800℃以上になるため溶解炉で金属材料を溶解して製造するアトマイズ自体が困難な場合も多い。

そこで弊社で製作し、所有しているブレンドした粉末を帯状の鋼材で包む溶接用ワイヤの造管装置により、 $0.8\sim3.2~\text{mm}\ \phi$  のワイヤを製造し、そのワイヤ自体をレーザーで溶融することによって、独自のアトマイズ粉体を製作することが可能となった。

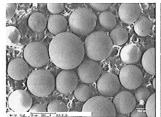
図17にワイヤ造管機の概要、図18にこの方法によって製造したアトマイズ粉体の外観写真、及び図19に作成した粉末断面の合金組成をSEMにより解析した結果を示す。

これらの図から合金組成には偏析がなく、均一な状態であることが分かる。



所定ワイヤ径で様々な複組材ワイヤの作成が可能

図17. アトマイズ用ワイヤーの概要



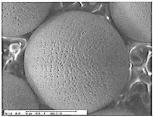


図18. (株)フジコーが自社製作したアトマイズ粉体

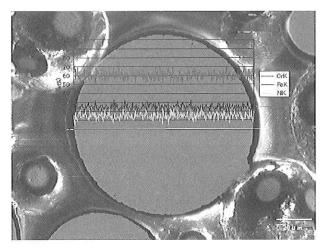
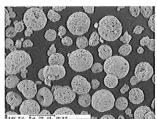


図19. アトマイズ粉体の断面SEM結果

# 5.2. 溶射粉末

溶射に使用される粉末は約10μm~約100μmの 図20の造粒焼結と図21の焼結粉砕粒が主に使用さ れている。

また最近では、粉末を図22に示す数  $\mu$  m  $\sim$  約10  $\mu$  m  $\sigma$  微粉末化や図23にある数 n m  $\sim$  数100 n m  $\sigma$  超微粉末化することで新たな特性が生まれている。



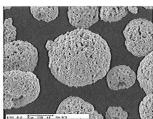
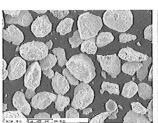


図20. 造粒焼結による溶射粉末



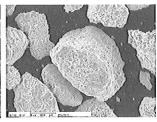
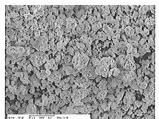


図21. 焼結粉砕による溶射粉末



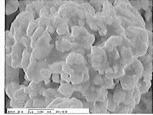
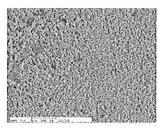


図22. 微粉溶射粉末



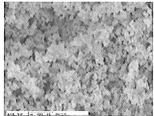


図23. 超微粉溶射粉末

# 6. 微粉末溶射技術

当社は微粉末や超微粉末を駆使しての表面処理 を行っているが、その関連で微粉末の溶射技術に ついて紹介したい。微粉末や超微粉末の溶射によ りこれまでにない様々なメリットを生み出すこと が可能となったが、技術課題も存在する。図24に その例を示す。このようにメリットは、ナノテク 技術の必要性が叫ばれる中では重要であることか ら、このメリットを生かすための課題を解決して きた。

まず、微粉末化になるほど溶射ガンへの送給時 の静電気による凝集や溶射ガン内の通過時の溶融 による付着などそれ以外に溶射皮膜の酸化や分解 などの問題があった。

それらの問題を種々解決することが可能となっ た主な内容について述べる。図25に汎用性の高い WC-Co系溶射でのXRDによる測定結果を示す。こ の粉末材料のXRDによる測定結果では、左図のWC とCoの純粋なピークのみが確認できる。この粉末 を従来の溶射技術で表面処理を実施した場合、中 央図にあるようにW2CやCo3W3Cなどの粉末材料の 酸化や分解が発生している。

しかし、弊社が開発した溶射技術による表面処 理では、右図に示すXRDによる測定結果のように、 溶射施工において溶射材料の酸化や分解の抑制効 果が確認できる。

# 微粉末溶射材料のメリット

- 低気孔率の危密な皮膜が形成可能
- ◎領面加工仕上げが可能
- ◎表面活性の高い皮膜が形成可能 成膜後の表面相さを制御できるので、 仕上げ加工時間を短縮可能

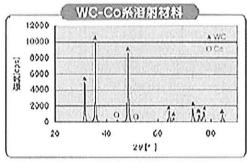
#### 溶射技術課題

・材料の流動性が悪く、供給が困難

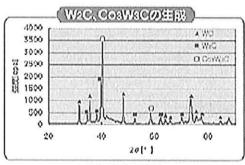
◎材料の微粉末化により、皮膜の酸化、分解 が顕著になるため、フレーム温度、粉末形 状、粉末粒度の制御が必要

図24. 微粉末溶射材料のメリットと溶射技術課題

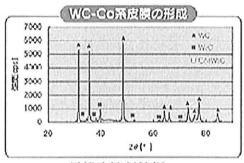
# 材料供給性の改善! 溶射度膜の酸化,分解を抑制!



溜射材料



從来溶射技術



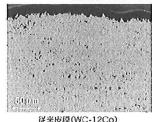
微粉末溶射技術

図25. WC-Co系粉末溶射の比較

# 6.1. 緻密性と耐食性

図26にWC-Co系サーメット皮膜の断面組織を示 す。従来の溶射皮膜(材料粒度10~50 μ m) は皮 膜中に0.2~1%程度の気孔を介在しているが、弊 社による微粉末の溶射技術で成膜した皮膜では大 きな気孔が観察されない。

# 気孔が殆どない皮膜が形成可能





従来皮膜(WC-12Co)

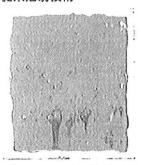
微粉未溶射皮膜(FTS-3000F)

図26. WC-Co系サーメット皮膜の断面組織

また、図27に複合サイクル試験で評価した貫通気 孔の耐食性への影響を示す。この結果でも明らかの ように、耐食性の大幅な改善効果が確認できた。

# 複合サイクル試験 (Combined Cyclic Corrosion Test)

# 從来溶射技術 336hrs 微粉末溶射技術 1000hrs





貫通気孔により、錆びが発生

1000hrs達成

#### 試験条件

	1サイクル (hrs)	温度(℃)	NaCl濃度 (g/L)	湿度 (%RH)
塩水噴霧条件	2	35±1	50±5	
乾燥条件	4	60±1		20~30
湿潤条件	2	50±1		95以上

図27. 複合サイクル試験による耐食性への影響

#### 6.2. 鏡面加工性

微粉末の溶射技術により硬質クロムメッキレベルの鏡面加工性を実現した。図28に鏡面加工ロールの外観写真を示す。

また、図29に示すように、面粗度Ra:0.004を実現することが可能となり、この微粉末の溶射技術により表面処理後における表面粗さのコントロールが精密で、かつ容易に行うことができ、加工時間の短縮にも役立っている。図30に表面粗さのコントロールについて示す。





図28. 鏡面加工ロールの外観写真

# 表面粗さのコントロール



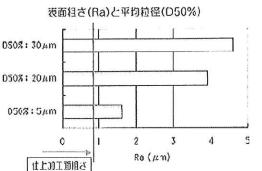


図30. 表面粗さのコントロール例

#### 7. 低温高速溶射技術の応用

前述した微粉末の溶射技術は、さらに低温高速溶射技術などの融合により様々な製品へと進化している。その中からこれらの技術を応用した光触媒皮膜について述べる。

#### 7.1. 低温高速溶射技術を利用した光触媒皮膜の作製

# (1) 光触媒材料のメカニズム

図31に光触媒材料のメカニズムと代表的な機能を示す。酸化チタンに太陽光などの紫外線があたると、水酸化ラジカルやスーパーオキサイドラジカルが発生し、これらが有機物などの有害物質を分解する機能を有している。図32に溶射のイメージ図と溶射風景を示す。この方法による表面処理によって下記の特徴を有することができる。

- ① 低温溶射によりアナターゼ型の結晶系を 持つ皮膜の作製が可能。
- ② 高純度のTiO2皮膜が形成出来る。
- ③ 真空雰囲気が不要。
- ④ 多孔質(ポーラス)で、かつ表面積が大き い皮膜が出来る。
- ⑤ 金属材料や樹脂系材料およびガラスへの コーティングが可能。

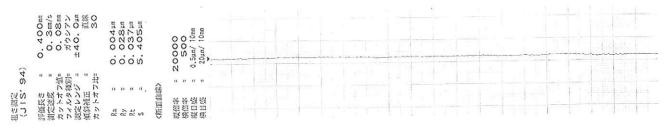
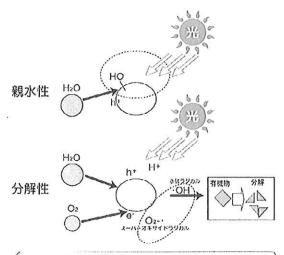


図29. 鏡面加工したロールの表面粗さ



#### 光触媒の機能

①光分解 有機物等を酸化分解する効果

使用用途:生活用品(抗菌、防カビ) 水質浄化用機器(フィルター) 外壁、内壁材(汚れの防止)

②超親水性 水との親水性を蓄しく高める効果 使用用途: 外壁、内壁材(気化熱による室温冷却)

図31. 光触媒のメカニズムと機能

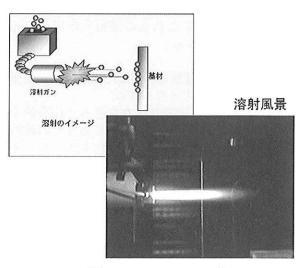


図32、溶射のイメージ図と溶射風景

# (2) 特性の評価

弊社の行っている光触媒の特性については、本技報にも技術論文として掲載しているが、ここでは水の浄化作用を示す例としてメチレンブルー溶液での分解性能の試験結果について記す。図33に時間に対するメチレンブルーの濃度変化を示す。これまでにも市販されている表面処理材料に比べても、弊社の溶射技術によいるよのとが分かる。また図34に紫外線照射の30hrs後におけるメチレンブルー溶液の濃度変化を光触媒の分解性能を示す例として揚げる。この例からにおり解性を示す例として場ばる。この例からによりが確認できる。

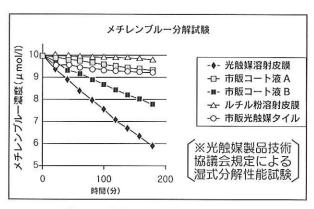


図33. 時間に対するメチレンブルー濃度変化

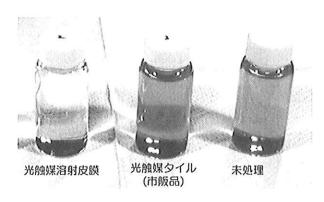


図34. 試験経過後のメチレンブルー溶液 (紫外線照射30hrs)

# 8. 溶接技術の現状と将来

図35に溶接関連のホームページを示す。鋳鉄の特殊溶接からスタートしたフジコーは、数多くの経験を通じて多彩なノウハウを蓄積している。また溶接材料の開発・製造から、製品の設計・製造まで一貫した体制で、信頼性の高いバラエテイーに富んだ製品を幅広い産業分野に提供している。

図36に示すホームページの画面は、弊社が耐摩 耗性・耐腐食性・耐熱性など高度な機能を持つ溶 接材料を直接製造していることを示しており、ハ ードフェーシング技術は溶接施工技術のみではな く、材料面との組合せも行っている。

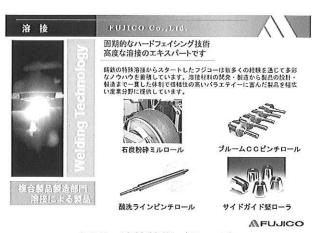


図35. 溶接技術(その1)

高い付加価値をもつ新規材料の開発は、技術開 発や事業拡張に強いインパクトとなる。

また、被覆アーク溶接棒、溶接ワイヤ・溶接フ ラックスなど全般にわたり迅速で、かつ的確に対 応している。

# 溶接材料製造部門 蓄積した技術とノウハウから生まれた 多彩なニーズに応えるオリジナル溶材 耐磨耗性・耐腐食性・耐熱性など高度な機能を持つ溶液材料を製造して います。高付加価値の解規材料の開発は、技術開発や事業拡張に強いイ ンパクトになります。 後頭アーク溶接棒、溶像ワイヤ・溶接フラックス など、全観にわたり迅速且つ的確に対応しています。



≪パラエテイに営んだ製品≫

図36. 溶接技術(その2)

# 8.1. 特徴ある溶接肉盛製品

溶接材料製造部門

ハードフェーシング層の硬さと摩耗は、比例関 係にあり、HS(ショア硬さ)が90以上と、高い硬度を 溶接肉盛する材料として、弊社のFT-Xシリーズ (図37参考)があり、図38に示すような製品に展開 されている。

この材料は表2に示すように、MoやV元素を含 有する高速度鋼系で、耐熱性・耐摩耗性・耐溶接 性などご好評をいただいている材料である。

表3にFT-Xシリーズの化学組成を示す。特殊元 素としてNb、W、Vなどの元素を含有している。

表 4 にFT-Xシリーズの機械的性質を示す。特に FT-X3材はHS100の硬さを示すと同時に、115 kgf/mm<sup>2</sup>の高い引張強度特性を有している。溶接肉 盛の施工方法は溶接ワイヤまたはPTA (Plasma Transfer Arc) 溶接で行われている。

肉盛ハイス材

FT-X1 HS-90! FT-X2/FT-X3 HS-100!



A FUJICO 株式会社フジコー

図37. FT-Xシリーズ



- ・酸洗プレッシャーロール・酸洗ピンチロール
- 冷延ブライドルロール
- ・冷廷マッシャーサポートロール ・冷廷サードロール
- ・酸洗レベリングロール 酸洗デフレクタロール
- ・熱延スキンパスミルブライドルロール
- ・酸洗テンションメータロール ・中板シャーラインブライドルピンチロール

図38. FT-Xシリーズの製品例

表2. 肉盛ハイス材との比較

	主成分	金属間 摩 耗	土 砂摩 耗	衝擊原耗	耐熱	耐食	硬度 (HS)	耐溶接 割れ性
FT-X	C Cr-Mo-W 08~1.1 1~10	0	0	Δ	0	Δ	90~100	0
Coペース ステライト系	Coベース	0	0	Δ	0	0	50~80	Δ
タングステン カーハ・イト系	W C 20~60	0	0	×	0	0	50~80	×
高クロム鋳鉄	C Cr 1.5~2.0 20~30	0	0	×	0	0	70~80	×
高炭素鋼クロム マルテンサイト系	C Cr Mo 0.7~1.5 9~14 <2	0	0	0	0	0	70~80	Δ
高炭素マルテンサイト系	C Cr Mo 0,2~0.6 <5 <1	0	0	Δ	0	Δ	60~70	0

表3. FT-Xシリーズの化学組成

元素	С	Si	Mn	Cr	特	殊 元	素
溶接材料 wt%					1	2	3
FT-XI	0.9	0.2	1,0	3.5	1.5	5.0	6.0
	~1.0	~0.4	~1.2	~4.5	~2.0	~8.0	~8.0
FT-X2	1.0	0.2	1.0	3.5	1.5	6.0	7.0
	~1.5	~0.4	~1.2	~4.5	~2.0	~10.0	~10.0
FT-X3	0.75	0.2	1.0	6.5	1.5	6.0	6.0
	~1.25	~0.4	~1.2	~7.5	~2.0	~10.0	~8.0

表 4. FT-Xシリーズの機械的性質

溶接材料	硬 度	引張強さ	抗 折 力
FT-X1	HS 90	102 kgf/mm²	5.9 kgf/mm²
FT-X2	HS100	105 kgf/mm²	6.2 kgf/mm²
FT-X3	HS100	115 kgf/mm²	7.1 kgf/mm²

図39に示すSUS420J21の3%Cr系材料と比較しても、優れた特性を目的に開発した矯正ロール用の溶接材料の概要を示す。その思想の基に開発したこの材料の特性を図40に示す。500℃での高温硬さの高い材料であることが分かる。

## 厚板工場

熱間矯正ロール(W,R)の新肉盛材料 FUW-4002MV

ホットレベラーロールへの負荷変化

- 1)通板材の変化
- 2)矯正反力の増加
- 3) 通板材温度の高、低

│ 【従来材:SUS420J21 3Cr対比

- 1)焼戻し温度…高い
- 2) 高温硬度…高い
- 3)耐焼付性…同等以上
- 4)耐腐食性・・・同等以上 5)耐チャタマーク・・・生成なし

図39. 矯正ロール用溶接材料

# SUS420J2との比較

#### 1)成分系

材料名	成分系	硬 度
FUW-4002MV	13Cr-Mo-V	Hs70±4
SUS-420J2	13Cr	Hs68±4

Mo: 耐熱性の向上(熱間強度、高温硬度、焼戻し抵抗UP) V: 結晶粒界の微細化(熱間強度、靱性UP)

#### 2)焼戻し硬さ

材料名	400°C	500℃
FUW-4002MV	HV550	HV570
SUS-420J2	HV460	HV490

## 3)高温硬さ

材料名	400°C	500°C
FUW-4002MV	HV480	HV440
SUS-420J2	HV420	HV280

図40. 矯正ロール用材料特性

さらに、高温での高硬度や耐腐食性が要求されているラッパーロールやピンチロールなどのロール表面処理としてMC炭化物を微細に分散させたWSM材の開発に取り組んでいる。

図41にWSMの代表的なミクロ組織の写真を示し、MC炭化物が微細に分散しているのが確認できる。

また、図42に摩耗試験結果の比較例を示す。この 結果から弊社のCPCによるFKS407材と比較した場 合、WSM材が優れ、他社のSFW9材とほぼ同等であ ることが確認できる。

図43に塩水噴霧試験の結果を示す。摩耗試験の結果と同様、弊社材のFKS407材よりも腐食が少ない。

図44に転動疲労試験結果を示す。WSM材はSFW9に比べ、性能が格段に優れていることが分かる。いずれもWSM材が好結果を示している。

#### 新材質【WSM】について

新材質 WSMはステンレス系のマトリックスにMC炭化物を 微細均一に晶出させた耐食・耐熱・耐摩耗性及び耐焼付き 性に優れた材料です。

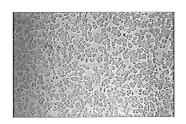


図41. WSMのミクロ組織写真

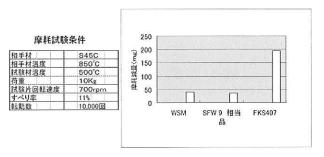


図42. WSM材の高温摩耗試験結果

#### 塩水噴霧試験条件

試験片形状	50w×30L×31
塩分濃度	5%
試験温度	35°C
噴霧圧	1atm

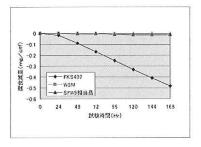


図43. WSM材の塩水噴霧試験結果

#### 転動疲労試験条件

試験片形:	<b>庆</b>	φ80			
ヘルツの最大接触応力		250kgf/mm			
回転速度		3000rpm			
相手材	材質	SUJ2			
	形状	φ80mm(R5クラウン付き)			
潤滑		無し (冷却水のみ)			
すべり速度	ž l	0 (すべり無し)			

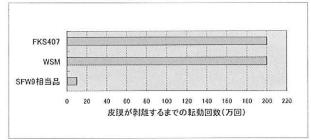


図44. WSM材の転動疲労試験結果

#### 9. 摩擦肉盛技術の紹介

前項で溶接技術における弊社の特長について述べたが、溶融溶接では表面処理する基材が溶融するため、基材側の成分(鉄基では鉄分)が表面処理の材料に混合(希釈)し、その結果、本来所有する表面処理の材料特性を大きく損なうことが多い。

そこで弊社では、これまでにも希釈が無く、密 着性が高い摩擦肉盛の技術開発を手がけてきた。 この方法による表面処理は近い将来、広く使用さ れる可能性が高いと考えている。

摩擦肉盛とは棒状の表面処理材を回転させながら荷重下で基材と接触させることにより、一定の肉厚で表面処理を行う方法である。この原理は発生する摩擦熱を利用した拡散接合である。図45に摩擦肉盛の特徴と概要を示す。

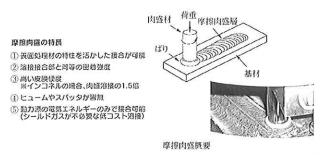
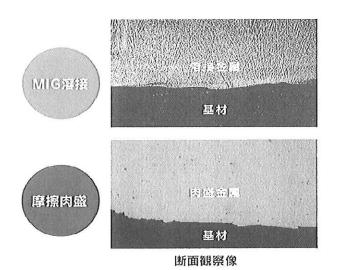


図45. 摩擦肉盛の特徴と概要

#### 9.1. 接合断面の観察

図46にMIG溶接による肉盛溶接と、摩擦肉盛での肉盛後における試料断面の比較例を示す。MIG溶接で行った方は、基材を溶融するために溶接金属側に基材側の成分が希釈され、また溶接部も溶融状態から凝固するために、デンドライト凝固組織と腐食が明確に確認できるのに対し、摩擦肉盛では肉盛金属が溶融しないために、微細な結晶粒で構成された組織であることが分かる。



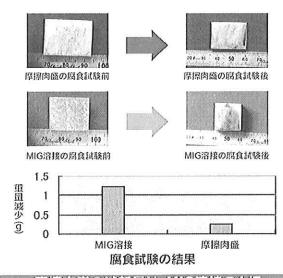
摩擦肉盛の組織は微細な結晶粒で構成

図46. MIG溶接と摩擦肉盛の断面写真

#### 9.2. 腐食試験の結果

図47で王水に120分間浸漬したMIG溶接による肉盛金属と、摩擦肉盛による肉盛金属との腐食比較を示す。MIG溶接は溶接ビードとハズ部の腐食差が大きいのに対し摩擦肉盛では腐食が全体的に均しな状態であることが分かる。

また腐食による重量の減少では摩擦肉盛の方が MIGによる溶融溶接に比べて5倍以上の耐食性があ ることも確認できた。



摩擦肉盛の減耗量は、MIG溶接の1/5

図47. 王水による腐食試験結果

# 9.3. EPMAによる分析結果

図48にMIG溶接による肉盛金属と摩擦肉盛による それとの試料断面におけるEPMAの分析結果を示 す。MIG溶接では溶接金属層のNi成分の不均一とFe 成分の基材側からの希釈傾向が大きいのに対し、 摩擦肉盛溶接では溶接金属内のNi成分が均一であ ることと、Fe成分がほとんど希釈していないこと が分かる。

このことからMIG溶接のような溶融溶接法に比べて摩擦肉盛は表面処理の材料特性を損なわない特徴を有していることが確認できる。

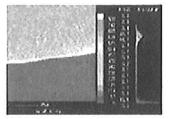
# 10. おわりに

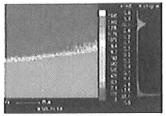
本技報に弊社の最近におけるハードフェーシング技術の動向を記載した。弊社は鋼塊の鋳型修理を可能とした技術開発の創業スタートから、技術立社として取組み、社訓の第一条である「常に夢と計画性を持ち、人生意気に感ずべし」を念じ、何事にも挑戦の気持ちを持って、これからも進んで行くものと確信している。

これまで弊社の技報に技術解説として掲載させて 頂いたり、広く技術動向を述べて頂いた諸先生や諸 先輩の方々の意思を、我々が将来に向かって橋渡し ができれば・・・と思いながら記載させて頂いた。

# MIC海糕



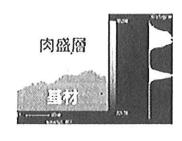


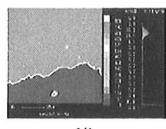


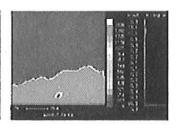
Ni

Fe

# 摩擦肉盛







Ni

Fe

図48. EPMA分析によるマッピング結果

CPC技術、溶接技術および溶射技術などに新しい息吹が加わり、これまで以上にますます表面処理の分野への応用が進められることは確実である。

今後も産学官の連携を強化し、環境や社会に少しでも協力できるよう努力していく所存ですので、これからもご指導・ご支援をいただければ幸いです。

# 技 術 論 文

# 棒鋼・線材の粗圧延用新CPC特殊鋼ロールの特性について

Characteristics of New CPC Special Steel Work Roll for Roughing mill of Steel Bar and Wire Rod Rolling.



技術開発センター室長 **姜 孝京** Hyo-Gyoung Kang

技術開発センター係長 **園田 晃大** Akio Sonoda

技術開発センター主任 木村 健治 Kenji Kimura

技術開発センター長 **永谷 英昭** Hideaki Nagatani

#### 要旨

棒鋼・線材工場の粗圧延用ハイスロールにおける問題点を解決するため、最適合金成分の設計、CPCロール製造時の冷却制御、及び特殊熱処理を組み合わせた新しい製造法を適用することにより、強靭で耐肌荒れ性や耐摩耗性に優れた粗圧延用の特殊鋼ロールを開発した。本研究では、新開発ロールの材質特性について紹介する。新しく開発したロールを前段の粗圧延へ適用した結果、既存のアダマイトロールに比べ、3.2倍以上の耐用の改善が得られた。この新しい特殊鋼ロールは、お客様各位でのご使用に際して圧延製品の品質が向上できること、圧延作業を高能率化して製造コストを削減できること、あるいは高圧下率で高速の連続圧延が可能であることなど多くのメリットを提供することが期待される。

#### Synopsis:

To solve the problem in applying the conventional high-speed steel roll for roughing mill of steel bar and wire rod rolling, the new manufacturing method that combines the optimum alloy design, controls cooling technology in CPC process, and special heat treatment technology was applied. The special steel roll, which has high toughness, high wears resistance, and good surface roughening resistance, was developed by the new manufacturing method. In this paper, material characteristics of the new developed roll were introduced. As a result of performance evaluation in front stand of roughing mill, the typical roll performance of new developed rolls was 3.2 times higher than that of the conventional adamite rolls. The new developed rolls can offer many merits such as the quality improvement of rolling product, cost saving through efficiency enhancement of the rolling operation, and the high-speed continuous rolling under high-reduction.

#### 1. 緒言

棒鋼、線材の熱間圧延において、特に粗圧延用ロールは、圧延速度が非常に遅くかつ高温で高面圧の高負荷条件下で使用されるため、肌荒れ性や熱き裂の伝ぱによる剥離などが問題になっている。粗圧延用ロールには、遠心鋳造法で製造されたダクタイル鋳鉄やアダマイトロールが多く使われているが、これらは損耗が早いため、ロールの交換頻度が多く、芯材(母材)の強度が低いため、圧下率が大きい場合には適用が困難になる。最近、地球レベルの環境問題や省エネルギーの面からも、圧延の高能率化による製造コストの削減、あるいは大圧下で高速の連続圧延が指向されるなど、客先からの要求がますます高まっている。

延性に富むクロムモリブデン鋼材を内層材として耐摩耗性が優れたハイスを外層材にした当社のCPC(Continuous Pouring process for Cladding)ハイスロールは、国内外の棒鋼・線材工場における中間及び仕上げ圧延に広く適用されている。しかし、ハイス材を粗圧延のロールとして適用する場合、高温の圧延鋼材と比較的長い時間接触するため熱伝導によりロールの内部まで温度が上昇し、また水による冷却がロールの回転ごとに繰り返されることによりロール表面に深いき裂が生じ、これを起点としてロール表面が損傷し、場合によっては損傷部分の一部が剥離し、寿命に達する場合もある。特に、既存のハイス材は耐摩耗性や耐肌荒れ性が優れる反面、破壊靭性値(Kıc)が低いため、繰

り返し使用によりロール改削時残存した円周方向 状に発生した主き裂が深さ方向に進展し、せん断 破壊が発生することがある。そこで、本研究では、 既存のハイス材の問題点を解決するため、最適合 金成分の設計、CPC時の制御冷却、特殊熱処理法を 組み合わせた新しい製造法を適用し、高い強靭性 をもち耐肌荒れ性や耐摩耗性を両立可能な粗圧延 用特殊鋼ロールを開発した。また、実ロールの使 用条件に合わせた破壊力学の面からの検討も行い、 ミクロ組織と実機評価結果の相関性を調査した。 本稿では、それらの試験結果と考察について述べ、 合わせて当社が今回開発した新しい特殊鋼ロール を実機に適用した結果についても紹介する。

# 2. 実験方法

#### 2.1 供試材及び試験方法

供試材は、ハイス材について一般の4元状態図1) を基本にC、V、Cr、Mo、W、Coの添加元素の調整 を行い、MC及びM2C炭化物量を変化させた2種類 (以下、合金A、合金Bと記す)について合金の成分 設計を行った。銑鉄、軟鋼、各種合金鉄などの原 材料を用い、Arガス雰囲気の高周波誘導炉で溶解 した。鋳造サンプル用モールドの選定のため、予 め実際のCPCによるロール製造時の冷却速度制御に より金属組織と冷却速度との関係を調査した。冷 却速度をCPCの場合と同様にするため、特殊金型モ ールドを利用して鋳造した。また、比較のため遠 心鋳造法による製造の凝固速度に近いサンプルを 得るため、砂型モールドを用いて鋳造サンプルを 作製した。Table 1には開発材の合金成分を使用モ ールド別に区別した表を示す。試験片は850℃で 12hrs焼きなましを行い、当社の特殊熱処理法を用 いてγ化処理後に焼入れ処理を行った。2次硬化 熱処理や焼戻し処理の温度・時間及び冷却パター ンを制御することで所定の目標硬さの試験片を作 成した。光学顕微鏡による組織観察及びX線回折 法によって、供試材の金属組織を識別し、画像解 析法によりγ2次デンドライトアーム間隔(以下 DASと記す)、各炭化物の大きさ及び分布の違いを 調査した。常温での硬さは試験片(25×25×20mmt) を用い、ミクロビッカース硬さ計を用いて荷重 20kgで負荷時間15秒の条件で測定を行った。また、 高温ミクロビッカース硬さ試験機を用いて、室温 から700℃までの範囲にわたって測定を行った。引

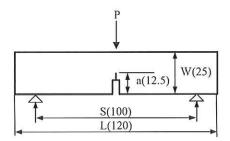
Table 1 Chemical composition and denoted method for title of test specimens

Developed alloy	Composition	Casting mold	Name of Specimens
۸	C-7.5V-	Sand	AS
А	others	Metal	AM
В	C-6V-	Sand	BS
В	others	Metal	ВМ

張試験はJIS-4号試験片を用いて万能試験機で常温と500℃の温度条件で行った。破壊靭性値の測定はFig.1の試験片をFig.2の試験装置を用いて、ASTM-E813-81に基づいて行った。破壊靭性値(Kɪc)は、下記の式(1)により計算した。

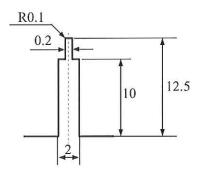
$$K_{IC} = \sigma_0 \sqrt{\pi a} F(a/W) - \cdots (1)$$

ここで、 $\sigma_0 = 3\text{SP}/2\text{BW}^2$ 、a/W = x とおくと  $F(x) = A_0 + A_1x + A_2x^2 + A_3x^3 + A_4x^4$  (S/W=4の場合、 $A_0 = 1.090$ ,  $A_1 = -1.735$ ,  $A_2 = 8.20$ ,  $A_3 = -14.18$ ,  $A_4 = 14.57$ )



specimen thickness (B): 12.5

### (a) 3-point bending test piece



(b) details of notched department

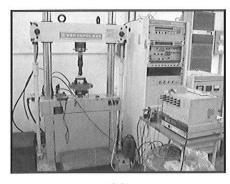
Fig. 1 Dimensions of specimen for measurement of the fracture toughness value and fatigue crack propagation

# 2.2 物性比較テスト

AM材及びBM材について、実機レベルでの使用 環境に応じた高温酸化性、熱衝撃特性、熱間摩耗 特性、き裂伝ば特性の比較テストを行った。

高温酸化試験は、試験片( $25 \times 12.5 \times 12$ 

熱衝撃特性は試験材(25×12.5×12.5mmt)を試験 前に浸透探傷試験法 (PT検査) により熱き裂の有 無を事前確認し、所定テスト温度(500~800℃)に保



(a)

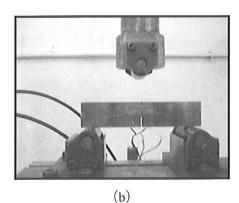


Fig. 2 Facility(a) for fatigue crack propagation test and the test spectacle(b)

持した大気中の電気炉に投入し5分間保持した後、 予め準備した水槽(500mlの容器中、水温25℃±2℃) の中へ投入する水中焼入れ方式により行った。

熱間摩耗試験は当社が開発した熱間焼き付き・ 摩耗試験機<sup>2)</sup>を用いてFig.3の試験条件でそれぞれ 行った。

疲労き裂伝ぱ実験はFig.103点曲げ試験片を用いた。なお、切欠き先端部は $ワイヤーカット法を用いて半径0.1 mmに加工した。き裂の伝ぱ特性は、試験片の両側の切欠き前方にクラック・ゲージを貼りき裂長さの変化を測定した。応力比R <math>(P_{min}/P_{max})=0.3$ の片振り条件のもとで8.33Hz

(500cpm)の交番曲げモーメントを負荷した。き裂の成長速度であるき裂伝ぱ速度da/dNを応力拡大係数幅 ΔKI との関係で整理した。さらに、疲労き裂から不安定破壊へ移行するときの疲労き裂破壊靭性KIerを直線近似することにより伝ぱ速度の目安になるm値を求めた。

#### 3. 実験結果及び考察

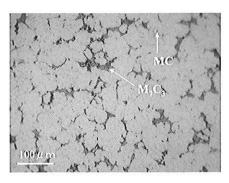
### 3.1 開発材の基礎的性質

### 3.1.1 ミクロ組織の制御

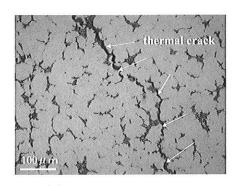
従来のハイスロールに対して圧延後のロール表 面を観察した結果から、まず、M2C及び M7C3の共 晶炭化物が多量に晶出される成分系の場合、Fig.4 に示すように熱衝撃による熱き裂はネット状に晶 出した炭化物を優先的に伝ぱする。この結果は、 山本ら<sup>3)</sup>の曲げテストによるき裂伝ぱ過程の調査 結果ともよく一致する。例えば、共晶炭化物を欠 陥として見なした場合、疲労限度は基地の硬さが 同一の場合は欠陥の面積が小さいほど高いと知ら れており、炭化物や欠陥を微細にすることはき裂 伝ぱ特性や疲労限度を向上させるのに効果的であ る。そこで本研究では、Table 1に示したように合 金組成の調整及び凝固時の冷却速度を制御させ初 晶・共晶炭化物の分布やDASの大きさが異なる4 種の試験材を作製した。合金組成は、まずMC炭化 物が粒状でかつ微細に分布されるように、C%、 V%の調整及びTi添加によりさらに微細化や球状化 を図った。Cr%、Mo%、W%を調整し、M2Cの炭化 物の量も調整を行った。Fig.5に光学顕微鏡による 代表的な組織観察結果を、Table 2には画像解析に よる各ミクロ組織の定量化した結果を示す。比較 のために、藤田ら<sup>4)</sup> の2.2%C-6%V-5%Cr-5%Mo-5%W-5%Coハイス材の結果を合わせて示す。A合金、 B合金共に微細な粒状のMC炭化物が主であり、板 状(もしくは層状)のM2C炭化物が部分的に晶出され ている。DAS、MC及びM2C炭化物共に大きさは初 晶・共晶区間の冷却速度が早いほど小さい傾向を 示した。一般に鋳造材の機械的性質は凝固時に晶 出するデンドライトが小さいほど良好であり、圧

Counterpart material	S45C	Counterpart material
Size of counterpart piece	Ф100 x Ф35 x 15mmt	/
Rolling velocity	500rpm(600°C)、100rpm(800°C)	
Temperature of counterpart material	600°C、800°C	
Size of test piece	Ф80 x Ф35 x 10mmt	
Load	10kg	
Sliding ratio	5%	1 1 1 1
Test time	2hrs(600°C), 15min(800°C)	
Cooling rate	Water cooling (700~800cc)	Test material

Fig. 3 Experimental conditions of wet rolling-sliding hot wear tests and experiment apparatus



(a) before thermal shock test



(b) after thermal shock test

Fig. 4 Typical microstructures of conventional HSS alloy and result of thermal shock test

延ロール表面の粗さとも直接に関係すると報告されている<sup>5)</sup>。開発材のA合金とB合金は共にM2C炭化物の量及びサイズが成分調整や冷却速度により制御可能であることを確認した。特に、MC及びM2C炭化物の大きさは化学組成よりも冷却速度に大きく依存すると確認された。実際、CPC法によりロールを製造する場合は、今回のレベルのミクロ組織を確保するため、冷却速度の制御、母材の予熱方式の改善、母材酸化防止コーティング方法の適正化、特殊金型モールドの形状・冷却水量・水圧の制御、母材の引抜き速度の制御、溶湯撹拌処理法の適正化、Tiの添加方法、特殊熱処理法の適用など一連の複合工程の組み合わせが必要になる。

### 3.1.2 脆性破壊特性

耐摩耗性を重視した従来ハイスロールは、耐摩耗性を重視するため靭性が低い、特に熱負荷や圧延負荷が厳しい粗圧延に適用する場合、あるき裂深さ以上の範囲(応力拡大係数KI)を超えて使用すると、破断に至る傾向がある。特に使用後、繰返し改削を行い再使用する場合、残存主き裂の深さに対する情報が得られない状況で使用する場合、剥離や破断事故が発生する恐れがある。破壊靭性値は直接設計に用いることができる材料の耐脆性破壊性の評価値である。実際ロールにかかる合成応力(熱応力、圧延荷重による曲げ応力、残留応力)から求めた応力拡大係数(KI)と破壊靭性値(KIc)を比較することによ

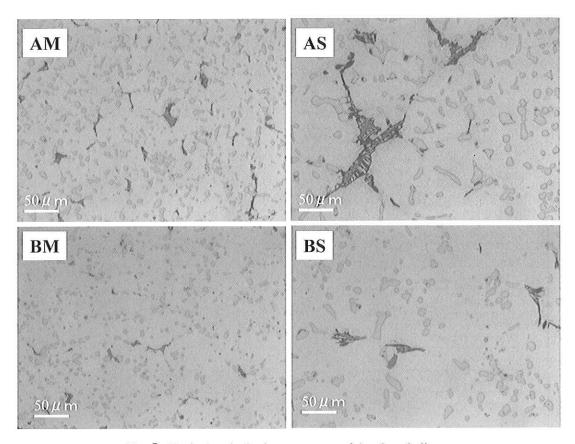


Fig. 5 Typical optical microstructures of developed alloy

Speci-	C	Carbide vol. (%)			Carbide density (1/mm²)			Size of grain and carbide $(\mu  \mathrm{m})$		
mens	MC	M <sub>2</sub> C	Total	MC	M <sub>2</sub> C	Total	2-DAS*	MC	M <sub>2</sub> C	
Fujita et al.	5.0	17.0	22.0	-	-	-	_	-	- <del> </del>	
AM	18.5	1.8	20.3	6268.0	147.0	6415.0	28.2	6.0	12.4	
AS	13.3	3.8	17.1	1580.0	13.0	1593.0	97.3	11.8	65.0	
ВМ	10.4	1.1	11.5	3737.0	143.0	3880.0	35.5	6.3	11.6	
BS	9.9	1.8	11.7	1163.0	27.0	1190.0	83.9	9.8	31.7	

Table 2 Image analysis results of the microstructures

り、脆性破壊に対する検討が可能になる。Fig.6に 脆性破壊に対する解析の一例を示す。合成応力は 実際のロール負荷条件から曲げ応力を計算し、そ の曲げ応力の3倍とした。応力拡大係数(K<sub>I</sub>)は、式 (2)で表現できる

$$\mathbf{K} = \alpha \sigma \sqrt{\pi \cdot \mathbf{a}} \tag{2}$$

但し $\alpha$  は形状係数:1.12、 $\sigma$ :負荷応力、a:き裂深さである。

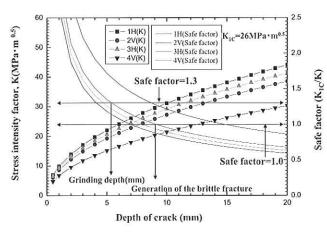


Fig. 6 Relationship between stress intensity factor and crack depth—showing generation property of brittle fracture in conventional HSS

図から分かるように各スタンド(1H~4V)ロールにき 裂が深く進展することにより応力拡大係数(K1)は、線状に増しており、従来2Vのハイスロールにおける破壊靭性値(K1c)レベルの26MPa·m<sup>1/2</sup>を超える範囲 (安全係数1.0)であるき裂深さ9mmでは瞬時に破壊することになる。この結果は、実際圧延工場で行っている安全係数1.3でのき裂深さの管理や改削量5mmという情報から、この解析結果はよく一致している。一方、ロール材質の破壊靭性値(K1c)をダクタイル鋳鉄やアダマイト鋳鉄のレベル、すなわちK1c=35MPa·m<sup>1/2</sup>へ改善させた場合の脆性破壊に対する解析の一例をFig.7に示す。Fig.6と同様に2Vロールの結果を見ると、改削管理基準である安全係数

1.3の場合、10mm程度のき裂深さまで安全に使用できることになる。また、脆性破壊に達するき裂の深さは17mm程度になりFig.6の結果と比較すると約2倍改善効果がある。従って、この解析結果からも明らかに、ロールを安全側で使用し、さらに寿命の延長や交換頻度を減らすためにも基本的にはまず破壊靭性値を改善させることが非常に重要な材料開発の必須条件の一つになると考えられる。

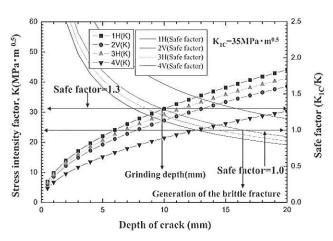


Fig. 7 Relationship between stress intensity factor and crack depth showing generation property of brittle fracture in developed alloy

#### 3.1.3 基礎物性

CPCによるロール製造方法で製造した実ロールのDASの大きさや凝固速度の測定結果から、今回金型鋳造材の結果はCPC鋳造材の冷却速度範囲内であることが確認できた。ここでは、成分調整によりMC及びM₂C炭化物の分布が違うAM材とBM材の物性比較を行った。Table 3に評価結果を示す。特に、BM材の破壊靭性値はダクタイルレベルの非常に高い値を示し、粗ロールへの適用が可能であると判断される。AM材は既存のハイスに比べて破壊靭性値が高く、粒状のMC炭化物が多く分布していることから耐摩耗性が要求される仕上げロールに適していると思われる。圧延用ワークロールにおいては圧延荷重による曲げ応力が負荷され、また熱間圧延では高温

<sup>\* 2-</sup>DAS means secondary dendrite arm spacing

Table 3 Tensile properties and fracture toughness of specimens

Alloy	Temp.	E (GPa)	P.R.	T.S. (MPa)	Y.S. (MPa)	El. (%)	F.T. (K <sub>IC</sub> )
Conv.	R.T.	238	0.249	865	29-1-2	10-1	26
HSS	500	-	-	834	-	2-	
A N /	R.T.	225	0.291	760	-	-	28
AM	500	-	-	730	_	p=x	-
ВМ	R.T.	222	0.269	969	-		41
DIVI	500	:=	_	866	731	0.2	<u>226</u> 2

Notes E.: Young's Modulus,

P.R.:Poisson Ratio,

T.S.: Tensile Strength,

Y.S.: Yield Strength,

El. :Elongation,

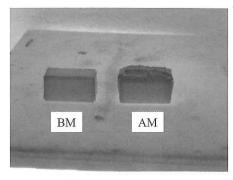
F.T.: Fracture Toughness

の圧延鋼材との接触による加熱及びロール冷却によ る温度変化に伴う熱応力が加わるため、高い引張強 さを有する材料が望まれる。BM材の引張強さは AM材や既存のハイス材より高く、500℃の高温引張 強さの結果もBM材の方がAM材や従来のハイス材 より優れた結果を示している。橋本ら6)の研究結 果によるとCとVの添加成分による基地組織の差異 や晶出炭化物の種類によって引張強さが変化すると 報告しているが、本研究の結果でも、M2CやM7C3炭 化物が少ないBM材で高い引張強さを示したものと 考えられる。一方、ヤング率は、晶出炭化物量が多 い場合、もしくは晶出炭化物量が少ないが基地が高 硬度の場合に高い傾向があるといわれており、今回 の調査結果も同様の傾向を示した。ヤング率は低い ほど耐熱衝撃特性が良いことから、BM材の方が全 体的に従来のハイス材より熱衝撃特性の改善が期待 されるものと考えられる。

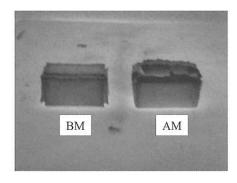
#### 3.2 開発材の性能比較

# 3.2.1 高温酸化特性

高温酸化特性はロール材質の高温での使用中ロ ールの熱間摩耗性、肌荒れ性及び焼付き性現象と 直接的な関係が深く通板鋼材の表面品質にも影響 を与える。AM材とBM材の高温酸化性の試験結果 をFig.8とTable 4に示す。900℃で12hrs及び24hrsの 試験結果ではいずれもBM材の方が優れた結果を示 している。ハイス材の高温酸化特性に関する調査 結果は少ないものの、Co添加量の変化に対する酸 化層の特性を調べた笹栗ら<sup>7)</sup>の結果から考察すると、 BM材はAM材に比べてCo添加量がやや多く添加さ れるため、初期酸化層にCoOもしくはCaOCr2O3の 層が形成されることにより表層内部の酸化物の成 長抑制させる傾向が高いと推定される。また、Co 添加の増量に加えてCr添加量を下げる代わりに添 加した炭化物を形成しない特殊添加元素の影響に よって基地固溶量の増加により安定酸化物が初期 段階で多く形成したのもAM材よりBM材の高温酸 化特性が向上された一つの要因である考えられる。



(a) 900°C×12hrs



(b) 900°C×24hrs

Fig. 8 Photos showing results of high temperature oxidation test

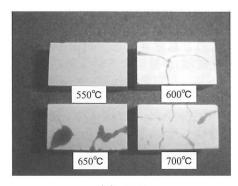
Table 4 Results of high temperature oxidation test

	900°Cx1	2hrs	900°Cx24hrs		
Speci- mens	Weight gain (g/m²•hr)	Ratio	Weight gain (g/m²•hr)	Ratio	
AM	20.7	1	17.2	1	
ВМ	10.7	1/1.9	10.4	1/1.7	

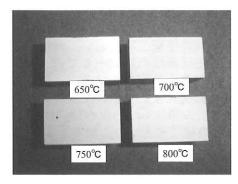
# 3.2.2 熱衝擊特性

ロール表面には使用環境の中で通板時の摩擦発熱や鋼板の加工発熱が加わって大きな熱負荷が掛かる。その後、外部からの冷却やロール内部への熱拡散等によりロール表面が急冷される結果、ロール表層部に熱衝撃を受ける。

本研究では、まず急激な温度変化による熱衝撃特性を簡易的に把握するためAM材とBM材との相対比較評価を行った。その結果をFig. 9 に示す。AM材は600℃の温度でき裂が発生するのに対してBM材は800℃までの温度においてもき裂の発生はなく優れた耐熱衝撃特性を示した。材料にかかる最大応力が引張強さ $\sigma_B$ に達すると、き裂が発生して破壊に至ると仮定すれば、破壊を生じることなく急冷に耐え得る最大衝撃温度 $\Delta T_{max}$ は、下記の式(3)によることが知られている $^{8}$ 。



(a) AM



(b) BM

Fig. 9 Photos showing results of high temperature thermal shock test

E:ヤング率、α:熱膨張係数、ν:ポアソン比、

h:板の厚さ、 $\mu$ :熱伝達係数、 $\gamma$ :密度、K:熱衝撃係数 $(k\sigma_B/\alpha E$ 、 $\beta$  (Biot数)小のとき)、K':熱衝撃係数 $(\sigma_B/\alpha E$ 、 $\beta$  大のとき) である。

Table 5 には解析に利用した実際の機械・物理的物性値を示す。今回は、熱伝達係数  $\mu(W/m^2K)$ を 9000に仮定した場合、AM材とBM材の最大衝撃温度 $T_{max}$ は、各々573  $\mathbb C$ 、821  $\mathbb C$  であり、実際の $F_{ig}$ . 9 で示す熱衝撃特性の評価結果とよく一致することを確認した。この結果は、破壊靭性値や引張強さの差からも予測できるように、BM材のように金属

Table 5 Mechanical and physical properties used for analysis

Speci.	Е	$\sigma_{B}$	μ	ν	α	С	λ	r
AM	225	760	9000	0.291	11	448	21	7620
BM	222	969	9000	0.269	11	450	27	7590

E:Young's Modulus(GPa), σ<sub>B</sub>:Tensile strength (MPa),

 $\nu$ : Poisson's ratio,  $\alpha$ : Coefficient of expansion (10<sup>-6</sup>/K),

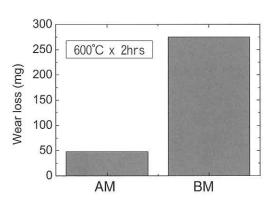
 $\mu$ : Heat transfer coefficient (W/m<sup>2</sup>·K), c: Specific heat(J/kg·K),

λ:Thermal conductivity (W/m·K), r:Density (kg/m³)

組織を適切に制御することにより熱衝撃特性の改善が図れることを示唆している。

# 3.2.3 熱間摩耗特性

摩耗に影響する因子として、荷重(接触圧力)、回転速度、潤滑油の有無、テスト時間などが挙げられる。今回は当社が開発した熱間摩耗試験機を用いて上記の条件を同一にしてテストを行い比較した。Fig.10に600℃での2hrsと800℃での15分間テスト結果を示す。600℃での2hrsの結果を見ると、AM材の方が基地の硬さが高くMC炭化物の量が多いためBM材より摩耗減量が少ない結果を示した。しかし、800℃で15分間のテストでは、高温酸化性や高温特性が優れたBM材の方が摩耗減量は少ないことが分かった。実際粗圧延前段ロールの使用環境から見ると930℃~1030℃の鋼材が通過するのを想定すると、今回の800℃での結果は実機レベルの摩耗状況に極めて近いものと考えられる。



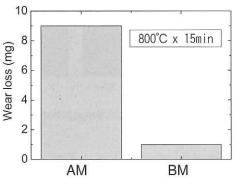


Fig.10 Experimental results of wet rolling-sliding hot wear tests

### 3.2.4 疲労き裂伝ば特性

高負荷の使用条件で発生する熱き裂は、繰り返し 熱疲労や曲げ荷重により、ロールの円周方向に進展 する。特に、圧延の操業トラブルに遭遇した際のき 裂発生や進展によるロール損耗が大きく、その解決 が望まれている。き裂伝ばの試験はき裂伝ぱ機構を 究明すると同時にロール管理基準を設定するために も非常に重要である。疲労き裂伝ぱ試験からき裂長 さaと繰返し数Nからき裂伝ぱ速度 da/dN を求め、応 力拡大係数幅(以下 ΔKI と記す)との関係で整理を 行った。まず、開発材であるBM材と既存ハイス材の調査結果を、Fig.11とFig.12に示す。

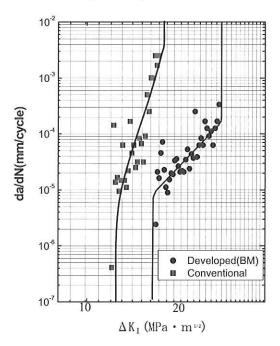


Fig.11 Fatigue crack propagation for ΔK1

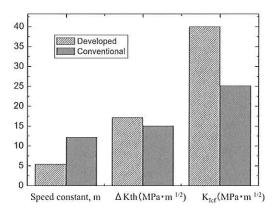
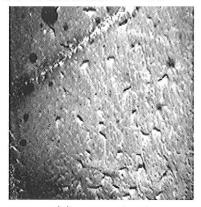


Fig.12 Comparison of the crack propagation characteristics

ΔKIがある値以上になるとき、き裂が伝ぱし始め、 その速度は、 $\Delta K_1$ との相関関係を示し、 $\Delta K_1$ が増 加すると共に伝ば速度は大きくなる。疲労き裂伝 ぱ特性の曲線(da/dN-ΔK1)から下限界応力拡大係数 (ΔKth)を求めた結果、開発材(BM)と従来材では、そ れぞれ 17.1 $MPa \cdot m^{0.5}$ 、12.2 $MPa \cdot m^{0.5}$ であった。 $\Delta K_{th}$ は初期き裂の発生抵抗値を示し、大きいほど疲労 寿命は長いといわれている。開発材(BM)のΔKmは 一般ハイス材である2%C-5%Cr-5%V-5%Mo-1%Coに 対する内野ら<sup>9)</sup> のテスト結果の 10.5MPa·m<sup>0.5</sup>より高 い値を示した。ΔKIはΔKhより大きい範囲でParis-Erdoganの関係式  $da/dN = C(\Delta K_I)^m$ 、が成り立つこと が知られており<sup>10)</sup>、直線近似式から定数Cは開発材 (BM)の場合では 2.4×10<sup>-12</sup>、既存のハイス材は 2.3×10<sup>-22</sup>の値を示し、直線の傾きを表すm値は、開 発材の場合 5.41であり、既存材の15.04や一般ハイ

# 3.2.5 棒鋼・線材の粗圧延用ロールへの適用結果

全ての特性評価で優れた結果を示したBM材を実際の棒鋼・線材圧延工場において粗圧延ロールに適用した。圧延前段の粗ロールでは、既存のアダマイト鋳鉄が多く使われているが、開発材は従来材に比べて耐摩耗性が4倍以上優れると共に、円周状の主き裂の深さも浅いため1回当たりの研削量が少なく、連続で使えることができる。Fig.13にアダマイト材との同一圧延トン数でのロール表面肌を比較した写真を示す。開発材は剥離現象がなくきれいな肌を維持していることが分かる。Fig.14には粗スタンドの後段部での実機での適用結果を示す。遠心鋳造セミハイスロールに比べ熱き裂の伝ばによる剥離現象もなく、非常にきれいな表面肌を示している。開発材の耐摩耗性は既存の遠心セミハイス材より2倍以上優れている。

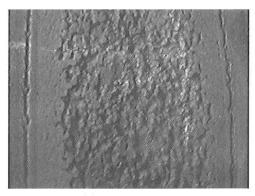


(a) conventional

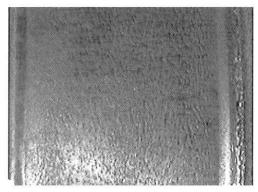


(b) developed

Fig.13 Comparison of surface roughing in front stand



(a) conventional



(b) developed

Fig.14 Comparison of surface roughing in rear stand

Fig.15には摩耗量・改削量を含めた一回使用時ロールの耐用(t/mm)の比較結果を示す。粗前段ロールへの適用時には既存の遠心アダマイト材に比較して3.2倍以上、粗後段ロールの場合は遠心セミハイス材と比較して1.5倍以上の耐用改善効果を示した。

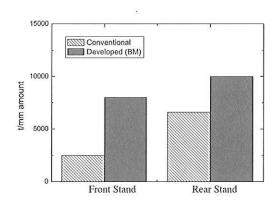


Fig.15 Typical roll performance in roughing mill

### 4. 結論

これまでに得られた結果を要約すると、次の通りである。

- 1)最適の合金成分設計やCPC製造時の冷却制御技術、特殊熱処理法を組み合わせた新製造法の適用によりミクロ組織を適正に制御することにより高靭性をもつ特殊鋼ロールの新材質開発が可能になった。
- 2) 新開発材は高靭性を持ちながら高温酸化特性、耐熱衝撃特性、熱間摩耗特性、疲労き 裂伝ぱ特性が既存のハイス材に比べて優れ ることが確認できた。
- 3) 新開発材を棒鋼・線材の粗ロールへ適用した 結果、耐肌荒れ性や耐摩耗性を兼備するこ とが確認でき、粗の前段ロールへの適用時 には既存の遠心アダマイト材に比較して3.2 倍以上の耐用改善が得られた。

## 参考文献

- 1) 大城、小野、周、宮原:鉄と鋼81(1995)9
- 2) 沼、坂本、植田、斉藤: フジコー技報 No.6 (1998) 25
- 3) 山本、久保田、村井、大城:鋳造工学 70 (1998)786
- 4) 藤田、藤田、沢本、大城: 鋳造工学 72 (2000)662
- 5) 橋本、川上、小田、倉橋、保木:新日鉄技報355 (1995)79
- 6) 橋本、西山、笹栗、松原:鋳造工学 78 (2006)238
- 7) N.Sasaguri, Y.Matsubara: Abrasion 2002, 119
- 8)機械設計便覧編集委員会偏:機械設計便覧: 1973、702
- 9) 内野、小田、鈴木、橋本:日本機械学会論文集A 70(2004-6) 858
- P.C.Paris, F.Erdogan: Trans. ASME, Ser.D 85-4 (1963) 528

#### 技 術 文

# 高クロム鋳鉄とセラミックスとの複合材料の摩耗特性

Wear Resistance of High Cr Cast Iron and Ceramics Composite Materials



技術開発センター係長 技術開発センター センター長付

技術開発センター主任

大野 京一郎

吉永 宏

嵩 純孝

Kyoichiro Ohno

Hiroshi Yoshinaga

Sumitaka Take

#### 要 旨

製鉄所など各種の製造業が有する設備では、使用環境に応じて耐摩耗性や耐腐食性などを付与さ せた多種多様な表面処理が設備の稼動時間の増加や部品の寿命延長に効果を発揮している。中でも 製鉄所の原料地区において、塊状の鉱石が通過・落下させる輸送機や破砕機に適用される耐摩耗材 料には、高クロム鋳鉄が多く普及している。

当社では従来から、高クロム鋳鉄に生ずるクロム炭化物より硬く、大きな炭化物系のセラミック スを複合させた材料を開発してきた。本報では、これらの開発材料と高クロム鋳鉄との耐摩耗性の 比較試験を行った。その結果、製鉄所の原料ヤードで適用する耐摩耗材料については、用途や使用 条件に応じて材料を選択する際に必要となる指針を示した。

#### Synopsis:

The various surface treatment with high wear resistance and corrosion resistance has been effected to increase operation time and the life of parts in the facilities for the various manufactureing industries such as steel works, etc.. In the case of the raw material yards in steel works, as the wearresistance materials applying for the transporter and crusher in witch massive ores are passed and fallen, the chromium (Cr) cast iron are especially widespread.

FUJICO has been developing the composite materials with ceramics of carbide system which is harder and bigger than the Cr carbide in the high Cr cast iron. This paper reports the comparison results on the wear resistance for these developed materials and the high Cr cast iron. From the test results, the necessary guide line in selecting the wear resistance materials according with its use and using condition in the raw material yards of iron works was shown.

#### 1. 緒言

製鉄所・電力等各種の製造業が有する設備では、 使用環境に応じて耐摩耗性や耐腐食性など、多種多 様な表面処理により、設備の稼動時間の増加や、部 品の寿命延長に効果を発揮している。

中でも、塊状の鉱石が連続的に通過・落下する輸 送機や破砕機といった上工程の原料地区設備に適用 される耐摩耗材料は、すべりや衝突といった摩耗形 態の異なる環境下においても、高クロム鋳鉄が広範 囲に普及しているが、当社の主要客先である製鉄所 の設備は、近年の大幅な生産増加により、耐摩耗性 の改善要求が大きく、高クロム鋳鉄より耐摩耗性を 向上させるため、多くの研究者が検討している。

当社では、数年前より高クロム鋳鉄に発生するク

ロム炭化物より硬質で、大きな炭化物系セラミック と色々な金属との複合材料を考案している。一例と して、ブラストエロージョン摩耗を有する設備での 耐摩耗材料では、炭化物系サーメットと金属との複 合材料が高クロム鋳鉄よりも4倍向上した1)。

そこで当社は、上記の知見を基に、原料地区の 設備に適用可能な複合材料を開発し、高クロム鋳 鉄との耐摩耗性の比較を行った。以下に、すべり 摩耗と衝突摩耗の試験結果を報告する。

# 2. 原料地区の設備概要

本報で取扱う原料地区の設備で代表される、連 続式アンローダーの摩耗環境をFig.1に示す<sup>2)</sup>。この 設備は、船で運搬された原料を、陸地に荷揚げす

るものであり、搬送される原料の落下により、耐 衝突摩耗性が要求されるシュートダンパー、原料 を粗粉砕するため耐すべり摩耗性が要求されるス クレーパーといった使用環境の異なる箇所がある が、現状この使用環境下の殆どで、高クロム鋳鉄 が使用されている。

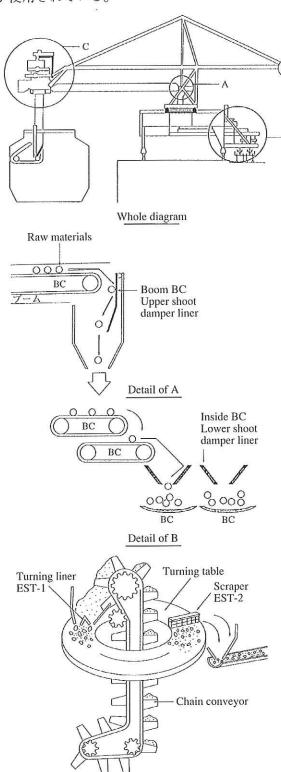


Fig.1 Schematic diagrams showing continuous type unloader

Detail of C

しかし、衝突を常時受ける箇所に耐摩耗材料を 配備しても、衝突時に欠け易く、ひいては破損す る懸念がある。一部の客先では、ゴムを使用した 経緯があるが、ゴムが破損した箇所があり、非常 に苦慮している。これより衝突環境には、耐摩耗 特性と同様、密着性が要求される。

また、当社の独自技術である鋳造複合ライナー、EST材も広く使用されているが、肉厚の仕様が30 mmと厚く、アンローダーのような高所作業を有する箇所には、取付工事に苦慮するために適用が困難な箇所がある。

# 3. 各種材料の評価方法および結果

筆者らは、原料地区設備の使用環境に基づき、 現状の高クロム鋳鉄と現在開発中である炭化物系 セラミックスと金属との複合材料(以下、複合材 料と略す)の機械的特性を評価した。本報では、 耐摩耗特性を重点に、すべり摩耗と衝突角の異な る衝突摩耗を実施した。

### 3.1 セラミック複合材料とは

近年、多くの研究者は、高クロム鋳鉄<sup>3)</sup>より複合 材料の研究<sup>4-6)</sup>に着手している。複合材料は以下の 利点がある。

- (1) 複合材料の設計において、セラミックス形状の自由度が大きいため、高クロム鋳鉄よりも容易である。また、高クロム鋳鉄で発生する炭化物と異なり、凝固による形状を考慮しなくても良い。
- (2) 高クロム鋳鉄では炭化物の生成元素を多く含有するため、融点が上昇し、製造歩留が低下する。しかし複合材料では、耐摩耗特性をセラミックスに依存させるため、高クロム鋳鉄よりも含有元素を抑制できるので、製造歩留が向上しやすい。
- (3) 複合材料に使用するセラミックは、市販性が 高いので、材料単価が抑制可能。
- (4) 炭化物以外の酸化物や窒化物でも適用可能。

本報では、複合材料の金属をJIS-SSや従来の高クロム鋳鉄を使用し、セラミックスをプラズマアークにて複合させた。なおセラミックスは、前記のとおり、耐摩耗部品に多く適用されている炭化物

Table 1 List of specimens

Division	Specimen	Base	Coating
Comparison	No. A	-	HCR-Nb
Comparison	No. B	=	HCR-A2
Developed	No. C	SS400	NbC
	No. D	HCR-Nb	NbC
	No. E	HCR-Nb	SiC
	No. F	HCR-A2	NbC

を使用し、中でも市販性の高いNbCおよびSiCを使 用した。評価試験に使用した被覆材料をTable 1に 示す。比較材は、弊社の高クロム鋳鉄肉盛材料 HCR-NbとHCR-A2を使用した。

### 3.2 ミクロ組織

各被覆材料のミクロ組織をFig. 2 に示す。これよ り、下地の比重と、ほぼ近似した比重を有するNbC は、均等に複合しているが、SiCは下地よりも比重 が軽いために、表面に多く複合している。またSiC は、NbCと比して、複合の残存量が少ない。

これは、SiCの比重が3.2g/cm<sup>3</sup>と小さいため、プ ラズマアークに反発され、アーク内に挿入し難い

ことと、アーク内に挿入されたSiCが、4000℃以上 あるプラズマ領域で分解されたものと推察する。

# 3.3 耐すべり摩耗評価試験

# 3.3.1. 試験方法

試験はエンドレスグラインダーを用い、各種の 被覆材料における試験前後の重量を測定し、摩耗 減量を算出後、予め算出した各種の被覆材料にお いて比重と試験面積とで除した値を求めた。これ より、被覆材料の摩耗量を高さで表した。

試験条件をTable 2に、試験装置の概略図をFig.3 に示す。

No. F

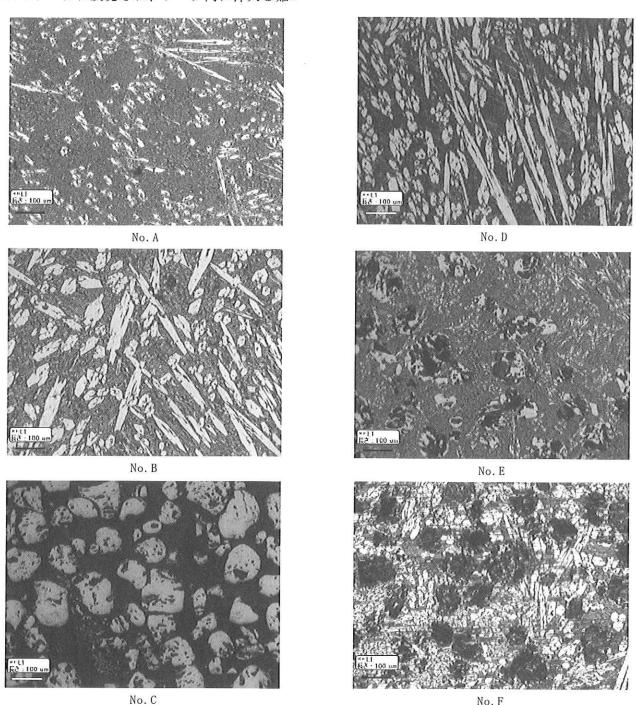


Fig.2 Microstructurers of ceramics composite materials

Table 2 Test conditions

Test machine	Wear tester with endless emery cloth
Load	3100g (T.P.+Stopper)
Speed	240 m/min
Roughness of belt	SiC, #40
Test time	2hr.

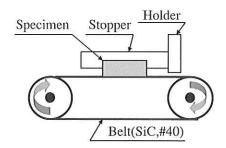


Fig.3 Schematic diagram of sliding wear test machine

## 3.3.2. 試験結果

エンドレスグラインダーによる耐すべり摩耗の 試験結果をFig.4に示す。

従来の高クロム鋳鉄AとBより、NbCを複合させたC、DおよびFの摩耗量が向上した。

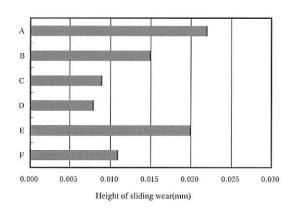


Fig.4 Results of sliding wear test

# 3.4 耐衝突摩耗評価試験

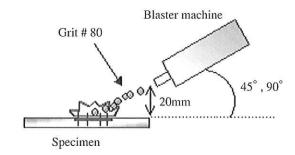
### 3.4.1 試験方法

試験は技報No.13同様、溶射の際に用いるブラスト機で、各種の被覆材料に粉体を高圧で数回飛散させ、摩耗減量の測定後、耐すべり摩耗と同様に、摩耗高さを算出した。試験条件をTable 3 に、装置の概略図をFig. 5 に示す。

なお本試験で使用する飛散粉体は、硬質で粒度が $0.6\sim1.0$ mm  $\phi$  のマルテンショット#80を使用した。また投射角度は、使用環境を考慮し、 $45^\circ$  と  $90^\circ$  で評価した。

Table 3 Test condition

Test machine	Shot blasting machine (Air-type)
Materials blasted	Martensite grit
Angle of projection	45°, 90°
Air pressure	7kgf/cm <sup>2</sup>
Quantity of materals projected	20kg
Test cycle	5



Martensite grit # 80  $20 \text{kg} \times 5$ Air pressure  $7 \text{kgf/cm}^2$ 

Fig.5 Schematic diagram showing collision wear test

#### 3.4.2 試験結果

ショットブラスト機による耐衝突摩耗の試験結果をFig.6に示す。

その結果、耐すべり摩耗試験の結果に反し、従来の高クロム鋳鉄の良いことが判明した。

#### 4. 考察

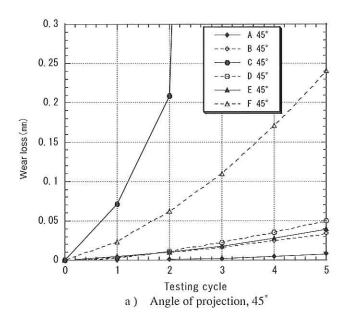
#### 4.1 耐すべり摩耗評価試験

耐すべり摩耗試験後における被覆材料のミクロ組織をFig.7に示す。その結果、複合化した炭化物の形状が大きいものほど、耐摩耗特性は良好である。

また、炭化物周辺の硬度を測定した結果をFig.8に示す。その結果、炭化物の周辺部位の硬度は、複合化していない高クロム鋳鉄A、Bおよび金属に多くの元素を含有していないCは、硬度を維持していたが、その他の複合材料における基地の硬度は、低下していた。

これより、高クロム鋳鉄の摩耗が大きい要因として、基地と微細に晶出した炭化物が、ほぼ同時に削られているものと推察した。

一方、複合材料は再固溶した基地よりも、炭化物が広範囲に点在しているため、本来の複合材料の設計思想である耐摩耗特性を、炭化物で補っているものと推察する。



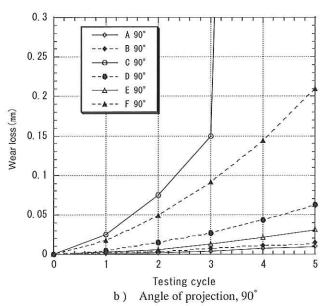
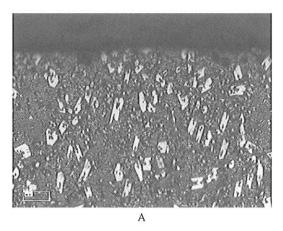


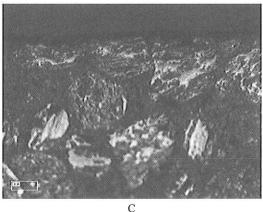
Fig.6 Results of collision wear test

### 4.2 耐衝突摩耗評価試験

耐衝突試験後における被覆材料のミクロ組織を Fig. 9 に示す。その結果、複合化した炭化物の形状 に沿って、消失した様子を観察した。この観察結 果を前述した金属部位における硬度の結果と照合 し、摩耗のメカニズムを、下記のように推察する。

- (1) 複合材料の炭化物が広範囲に点在しているため、優先的にマルテンショットと衝突。
- (2) 炭化物は高硬度で、かつ脆いため、マルテンショットとの衝突後、炭化物に欠けが生じる。
- (3) 衝突が連続的であるため、炭化物の欠けが優先的に観察された。





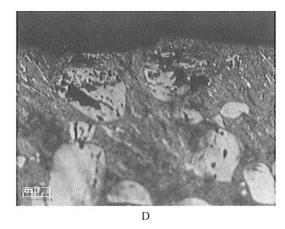


Fig.7 Microstructures after the sliding wear test

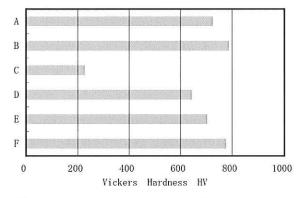
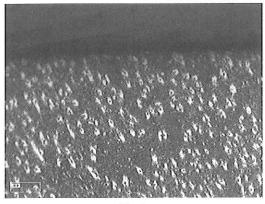


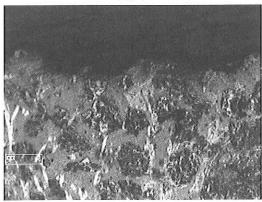
Fig.8 Hardness measurement result around carbide



No.A



No.C



No.D

Fig.9 Microstructures after collision wear test

## 5. 結言

本報では、原料地区の使用環境を想定した耐摩 耗試験を実施した。得られた研究成果をまとめる と、以下のとおりである。

- (1) 金属に炭化物を複合化させた結果、炭化物の 粒度と比重により、複合化の作業性が大きく変 化した。
- (2) 複合材料の耐すべり摩耗特性は、炭化物が広 範囲に含有することで、従来の高クロム鋳鉄よ りも向上した。
- (3) その反面、耐衝突摩耗特性は、複合化した炭化物が消失され、従来の高クロム鋳鉄が優れている。これは、高硬度の炭化物とマルテンショットが優先的に衝突し、炭化物に欠けが生じた。

当社では今後、この成果に加えて投射角度による耐衝突摩耗特性の変化や、高温環境下に耐え得る金属とセラミックとの組合せを再設計することで、原料地区への耐摩耗材料を提案し、保全費や修繕費といった取付工事費が係わる費用削減に、協力できるよう対応する所存である。

## 参考文献

- 1)大野京一郎 野村大志郎, フジコー技報, 13(2005)60-64.
- 2) 宮﨑裕之, フジコー技報, 8(2000)46.
- 3) 例えば、笹栗信也 年田口達也 横溝雄三 久 保修 松原安宏,鋳造工学,76(2004)198-204.
- 4) 冨田義弘 炭本治喜, 鋳造工学, 78(2006)139-145.
- 5) 麻生節夫 池浩之 小西信夫 勝負澤善行 後藤正治,鋳造工学,78(2006)146-151.
- 5) 宮内瞳畄 辻村太郎 半田和行 中山淳一 清水一道,鋳造工学,78(2006)503-509.

# 技 術 論 文

# 高速フレーム溶射によるサーメット材料の皮膜特性

Characteristics of HVOF Sprayed Cermet Materials Coatings



技術開発センター係長 古田 博昭 Hiroaki Furuta 技術開発センター主任 花田 喜嗣 Yoshitsugu Hanada 技術開発センター主任 野村 大志郎 Daishiro Nomura

#### 要旨

本稿では、高速フレーム溶射で成膜したWC-12Co、Cr3C2-NiCr材を中心に密着性、耐食性、耐摩耗性について評価した結果を報告する。密着性評価として、ピンテスト式密着強さ試験、落下球試験、転動疲労試験を行った。耐食性の評価には、中性の塩水噴霧サイクル試験を用いた。耐摩耗性の評価は、アブレシブ摩耗試験とエロージョン摩耗試験で確認した。溶射材料の製造方法、原料粒度、造粒粉粒度が異なる溶射皮膜について、溶射条件の燃焼圧力、燃焼比、溶射距離および基材の硬さが皮膜特性に及ぼす影響を明らかにした。

#### Synopsis:

This paper reports the evaluation results on the adhesion property, corrosion resistance, and wear resistance for HVOF sprayed WC-12Co and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr coatings. To evaluate the adhesion property, the adhesion strength test with pin-type, the falling impact test, and the rolling contact test were carried out. The combined cyclic corrosion test in the neutrality was applied to evaluate the corrosion resistance. The wear resistance was evaluated by the abrasive and erosive wear tests. It was confirmed that the influence of the combustion pressure, the combustion ratio, the spray distance, and the hardness of the substrates on the characteristics of the sprayed coatings which made by the different powder manufacturing route and have the different grain size of raw material and agglomerated-sintered powder.

#### 1. 緒言

近年、高速フレーム (HVOF) 溶射においては基 礎研究が活発になされ、溶射装置の特性に応じた 溶射材料の入手が可能となってきている13)。溶射皮 膜の特性は溶射装置の要因を除けば溶射材料と溶 射条件に大きく影響されるため、アプリケーショ ンに応じて適切な溶射材料、溶射条件および基材 を選択すれば、高い機能性を発揮させることが可 能である。HVOF用の溶射材料は造粒焼結法、焼結 粉砕法およびアトマイズ法の製造法が一般的に用 いられており、サーメット材料では比較的低温の 熱源を利用するHVOF溶射に適した造粒焼結法が主 流となっている。造粒焼結法で作成されたサーメ ット材料は原料の粒子径 (1次粒子径)、造粒後の 粒子径(2次粒子径)および焼結条件が皮膜特性 に影響することが多くの文献で報告されている4-50。 サーメット材料で最も主流であるWC-12Coは1次 粒子や2次粒子を細かくすることで気孔率の低い 皮膜が得られるため、鏡面加工性が優れる。また 硬度の高い基材と高圧の溶射条件とを組み合わせ ることで、高い転動疲労特性が得られている。

本稿では、PRAXAIR / TAFA社のJP-5000で溶射したWC系サーメット材料とCr3C2-NiCr材料について、溶射材料の製造方法、粒子径および溶射条件が基本的な皮膜特性へ及ぼす影響について考察する。

## 2. WC-Coの密着強度

#### 2.1 ピンテスト式密着強さ試験

造粒焼結法で作製したWC-12Co (WC-A1)とWC-17Co (WC-A2)、焼結粉砕法で作製したWC-12Co (WC-S1)の密着強度をMTK1型ピンテスト式の試験装置を用いて評価した。ピンテスト試験片の形状および試験方法をFig.1に示す。

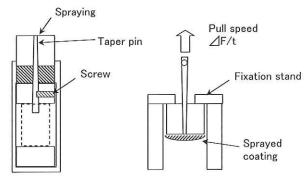


Fig.1 Schematic diagrams showing method of adhesion strength test with pin-type

Φ20mmの軟鋼製スリーブにΦ2mm軟鋼製のテーパーピンを差込み、溶射面が平面になるようにビスネジで固定してブラスト処理を行った。ブラスト処理による基材の塑性変形が試験結果に及ぼす影響を排除するため、一度テーパーピンを取り外した後、再度テーパーピンを取り付けて膜厚が500μmになるまで溶射して試験片を作製した。

試験は計5回測定し、破断荷重をテーパーピンの断面積で除することで密着強度を算出した。試験片の作製条件をTable 1に示す。溶射皮膜の密着強度は、溶射条件を高圧にすることで高い密着強度が得られた(Fig.2)。

Table 1 Thermal spray conditions of specimens for adhesion strength test with pin-type

Materials			Combustion	
Mark	Making method	Composition (wt%)	Pressure (MPa)	Ratio
1410 Ad	*1	WC-12Co	0.68	104
WC-A1	A.S. *1	WC-12C0	0.85	1.34
WC-A2	A.S. *1	WC-17Co	0.85	1.34
WC-S1	S.C. *2	WC-12Co	0.85	1.34

\*1: Agglomerated and Sintered

\*2: Sintered and Crushed

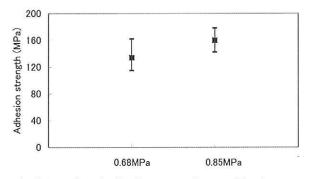


Fig.2 Results of adhesion strength test with pin-type

焼結粉砕法で作製したWC-S1が平均で171MPaと 最も高い密着強度を示し、次いでWC-A1>WC-A2 の順となった(Fig.3)。ピンテストにおける溶射皮 膜の密着強度は基材への衝突速度と溶射材料の嵩 比重に影響を受け、衝突速度が速く嵩比重が高い 材料ほど高い密着強度が得られると考えられる。 また焼結粉砕粉は角ばった形状をしているため、 基材への突き刺さりの効果が大きいことも考えられる。

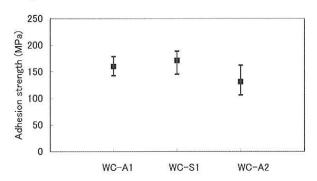
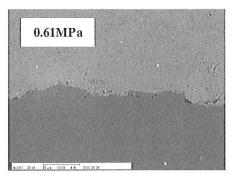


Fig.3 Results of adhesion strength test with pin-type (WC-A1, WC-A2, WC-S1)

Fig.4に燃焼圧力0.61 MPaと0.75 MPaで溶射したWC-A1材料の皮膜-基材界面における金属組織の写真を示す。燃焼圧力の高い0.75 MPaで溶射した基材との界面は0.61 MPaの条件に比べ平滑な面になっており、観察面からもWC系サーメットは基材のブラスト面を塑性変形させながら密着していることが分かる。HVOFで溶射した金属系材料のCoCrAIYとCoNiCrAIYは接着剤法の引張試験での接着剤強度の近傍において、50~70 MPaの密着強度を示すが、試験方法は異なるものの、WC-Coの密着強度は130 MPa以上の高い密着強度が得られている。



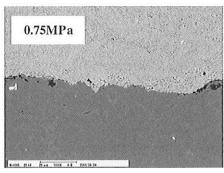


Fig.4 Photographics showing micro-structures in cross section at boundary between substrate and sprayed coating

### 2.2 落下球試験

落下球試験は、溶射皮膜に1mの高さからΦ 8.5mmの鋼球を投下し、皮膜が剥離した回数で密着 強度を評価する試験方法である<sup>5)</sup>。試験方法の詳細 は本フジコー技報「創る」No.11で報告しているので ここでは省略する。落下球試験による皮膜の密着 強度は基材の硬さ、溶射皮膜の延性および溶射条 件の燃焼圧力に大きく依存する<sup>67)</sup>。

SS材のように硬度が低い材料では、WC-17Co等の延性の高い材料が高い密着強度を示す。基材のHV硬さ700までは硬さの上昇に伴い密着強度も高くなるが、基材のHV硬さ900以上では溶射条件のフレーム速度をより高速化することで、さらに高い密着強度が得られる。造粒焼結粉と焼結粉砕粉の溶射における密着性に及ぼす影響を落下球試験で評価した。試験片の基材には、HV硬さ900以上の当社製の肉盛ハイスであるFT-X3を用いた。試験片の作製条件をTable 2に示す。

Table 2 Thermal spray conditions of specimens for falling impact test

Materials			Combus	stion
Mark	Making method	Composition (wt%)	Pressure (MPa)	Ratio
WC-A1			0.68	1.34
	A.S. *1	WC-12Co	0.05	1.14
			0.85	1.34
WC-S1	S.C. *2	WC-12Co	0.68	1.34
WC-S2	S.C. *2	WC-12Co	0.68	1.34

\*1 : Agglomerated and Sintered

\*2 : Sintered and Crushed

WC-Co系の落下球試験では、皮膜の硬さが高いほど、高い密着性を示す傾向はあるが、溶射過程の反応相として知られる $W_2$ Cや $\eta$ 相について考慮されていない。溶射皮膜の機械的性質に影響する反応相について、燃焼条件を変えて密着強度への影響をXRD測定にて調査した。HVOFによるWC-Coの溶射皮膜は、 $\eta$ 相は検出されなかったため、比較的に回折強度の高い $W_2$ Cについて、溶射前後の生成量を測定した。

燃焼比によるWC-A1、WC-S1およびWC-S1におけるW2Cの生成量を測定した結果をTable 3に示す。W2Cの生成量はXRDの測定結果により、WCとW2Cの第1ピークにおけるX線回折の強度比から算出した。いずれの材料でも、燃焼条件が理論燃焼比に近づくほどW2Cの生成が多くなる傾向が認められた。溶射材料の製造方法で比較すると、焼結粉砕粉は燃焼条件による変化が小さい。WC-S1においては、W2Cの生成量は、粉末材料に近い数値を示した。このことから造粒焼結粉に比べ焼結粉砕粉は、嵩密度が高いため表面積が小さく、十分に溶融されていないと考えられる。

Table 3 X ray diffraction strength ratio of WC and W2C

Mark	Division	C.R.*1	X.D.S.R.*2		
IVIAIN	DIVISION	C.R.	WC W <sub>2</sub> C		
	Powder	1 <del>-</del> 0	100	2	
WC-A1	Sprayed	1.34	100	22	
	coating	1.14	100	26	
	Powder	=	100	2	
WC-S1	Sprayed coating	1.34	100	20	
		1.14	100	22	
	Powder	=	100	4	
WC-S2	Sprayed	1.34	100	8	
	coating	1.14	100	10	

\*1: Combustion ratio

\*2: X ray diffraction strength ratio

落下球試験結果をFig.5とFig.6に示す。WC-A1は理論燃焼に近い条件になると高い皮膜硬度を示すが、W2Cの生成量が増加するため脆くなり密着強度も低下している。落下球試験によるWC-A1の密着強度は、酸素リッチな条件にて最も高い値を示す。WC-S1とWC-S1は溶融が不十分であるため、低い密着強度を示した。落下球試験の途中から剥離するまでの皮膜表面における金属組織写真およびデプスプロファイルをFig.7に示す。これから基材の硬さが高く、また皮膜の密着性も高くなると、皮膜は表面から破壊されて剥離に至っていると考えられる。SS材のように硬度が低い材料では硬度が高い基材とは異なり、皮膜に亀裂が発生して剥離に至っている。SS

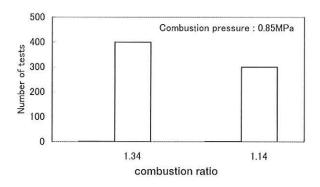


Fig.5 Relation between combustion ratio and adhesion strength with falling ball impact tests in WC-A1

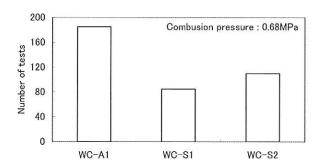


Fig.6 Results of falling ball impact tests (WC-A1,WC-S1,WC-S2)

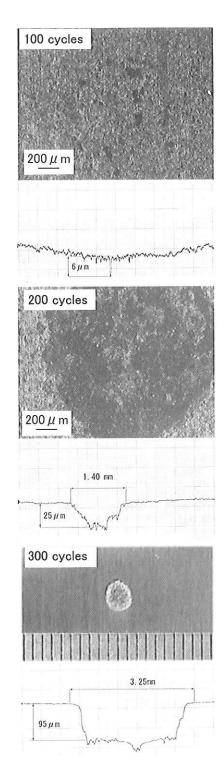


Fig.7 Appearance on specimens of 100, 200 and 300 cycles in WC-A1

基材へ溶射したWC-12Coの落下球試験後における表面の金属組織写真をFig.8に示す。

ピンテストでは焼結粉砕粉のWC-S1で密着強度の最高値を得たが、硬度が高い基材の落下球試験においては造粒焼結法で作製したWC-A1で最も高い密着強度が得られた。皮膜の密着強度を向上させる方法として、より高速の条件下で溶融した状態で、かつW2C生成量を制御した皮膜を形成させることが重要であると考えられる。

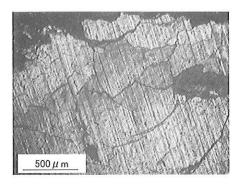


Fig.8 Microstructure of WC-A1 after falling ball impact test

#### 2.3 転動疲労試験

転動疲労試験は、溶射皮膜に繰り返し接触荷重を与え、皮膜と基材の界面に発生したせん断応力により剥離した皮膜の転動回数で密着性を評価する方法である。転動疲労試験の方法および試験条件をFig.9とTable 4に示す。WCサーメット材では硬度の高い基材(例えば、FT-X3等)に高圧の溶射条件で溶射することにより、クロムメッキと同等の

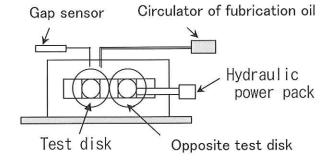


Fig.9 Schematic diagram of equipment for rolling cotact fatigue test

Table 4 Conditions for rolling cotact fatigue test

Load (kgf)	130
Hertz stress (kgf/mm²)	250
Sliding rate (%)	0
Kind of lubricant	Oil
Size of test pieces (mm)	Ф30×10L
Size of the opposite (mm)	Ф30×1L(SUJ 2)

転動疲労特性が得られる。

実用面での溶射皮膜の密着性は落下球試験の結果から、基材の硬さと密接な関係があることがわかった。WC-12Coの転動疲労特性について基材の硬さが転動疲労特性に及ぼす影響を評価した。WC-Coとは結合形態が異なるNi基の自溶性合金において、転動疲労試験も併せて行い密着性を評価した。

Ni基の自溶性合金における溶射皮膜の密着強度は200~300MPaと報告されており、WC-Coの約2倍

の密着強度と考えられる。Ni基の自溶性合金は冶金学的な接合により優れた密着性を示すことから、基材としてはHV硬さ200近傍のSS材やSC材を取り扱ったケースが多い。転動疲労試験の結果および試験後における試験片の外観写真をFig.10に示す。基材のHV硬さ200ではNi基の自溶性合金がWC-12Coよりも密着性に優れている。しかしながらWC-12Coでも適切な基材の硬さを選定して溶射することで、Ni基の自溶性合金以上の密着性が得ら

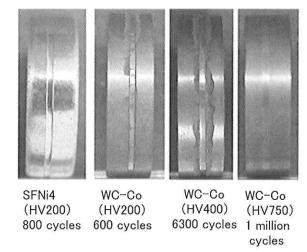


Fig.10 Photographics showing appearance after rolling cotact fatigue test

れることが分かった。

# 3. サーメット材料の耐食性

### 3.1 中性の塩水噴霧サイクル試験

WC-Coは耐摩耗性に優れるが、湿潤環境では耐食性に問題があるため使用が制限される。このような腐食環境の下では、WC-NiCrやWC-CoCrがよく使用されている。

塩水噴霧の加速試験では皮膜の貫通気孔が試験評価に大きく影響することから、溶射材料の 2 次粒子径と膜厚が試験の結果に及ぼす影響を評価した。 2 次粒子径は、WC-12Co (WC-A1)とWC-20CrC-7Ni (WC-A3)では $10 \mu$  m以下 ( $10 \mu$  m)と $15 \sim 45 \mu$  m ( $45 \mu$  m)の粒子径を、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25NiCr (CrC-A1)では $15 \sim 45 \mu$  mの粒子径を使用した。

溶射の膜厚はそれぞれ100または $300 \mu$  mとした。 2 次粒子径が $10 \mu$  m以下の材料は  $\theta$  ガンで溶射した。

複合サイクル試験は塩水噴霧 (2hrs)、乾燥 (4hrs) および湿潤 (2hrs)を1サイクルとし、基材の腐食(錆び)が観察された場合を皮膜の寿命とした。試験片は24、72、168、336、504、および1000 hrs後に観察した。WC-A1は24 hrs後の観察で皮膜の変色が認められた。しかしWC-A3は緻密な組織を形成しているため、膜厚が $100\mu$  mと $300\mu$  mで、2 次粒子径が $10\mu$  mと $45\mu$  mで、いずれも336hrsまでは基材の腐食が観察されなかった。その後、2 次粒子径が $10\mu$  mの試験片を継続して1000 hrsまで観察したが、基材の腐食は認められなかった。WC-A3は中性雰囲気において耐食性があるため、外観上の皮膜に

おける変色は認められなかった。

2 次粒子径が $45\,\mu$  mの場合、膜厚が $100\,\mu$  mで72hrs後に、膜厚が $300\,\mu$  mで336hrs後にいずれも基材の腐食が認められた。2 次粒子径が $10\,\mu$  mの場合、膜厚が $100\,\mu$  mでは、504hrs後に基材の腐食が認められた。膜厚が $300\,\mu$  mになると、1000hr後の観察では基材の腐食が認められなかった。

CrC-A1は膜厚が $100 \mu$ mでは168hrs後に、膜厚が $300 \mu$ mでは336hrs後に基材の腐食が認められた。試験片の作成条件および複合サイクル試験結果を

Table 5 Specification and results of corrosion test

	Materials			orrosion te	st
Mark	Composi- tion (wt%)	Particle size (μm)	Thick- ness *1 (μm)	Corrosion time (hrs)	Judge- ment *2
		15-45	100	≧ 336	Δ
WC-A1	WC-	15-45	300	≧ 336	Δ
WC-AT	12Co	≦10	100	≧ 336	Δ
			300	≧1000	Δ
		15-45	100	72	0
WC-A3	WC- 20CrC-		300	336	0
WO AS	7Ni	≦10	100	504	0
			300	≧1000	0
CrC-A1	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -	15-45	100	168	0
Oro-Ai	25NiCr	10-40	300	336	0

\*1: Thickness of sprayed coating

\*2 : Judgement by observation of coating surfaces O Good,  $\triangle$  No good

Table 5に示す。

WC-A3の試験後における外観写真をFig.11に示す。湿潤環境の下で耐食性がよいとされているWC-NiCrは予想外に寿命が短く、封孔剤を併用しなければ材料の耐食性が発揮できないと考えられる。基材の腐食を抑制する手段として、皮膜の厚膜化と2次粒子の微粉末化が有効であることを確認した。

# 4. サーメット材料の耐摩耗性

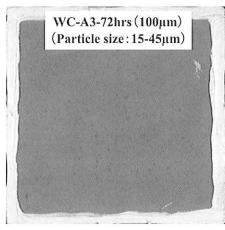
### 4-1 アブレシブ摩耗特性

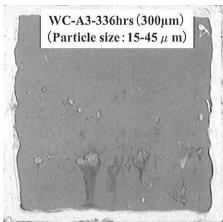
本稿の趣旨からは少し外れるが、サーメットの材料におけるアブレシブの耐摩耗性について、エンドレスーエメリー布の試験機を用いた評価試験をした結果を紹介する。試験方法および試験条件をFig.12とTable 6に、試験結果をFig.13に示す。硬質クロムメッキと比べWC系のサーメット材料は過酷なアブレシブ摩耗環境の下で優れた耐摩耗性を示した。耐摩耗性はWC-Co>WC-CoCr>WC-NiCr>CrC-NiCr>硬質クロムメッキの順で大きくなることが分かる。

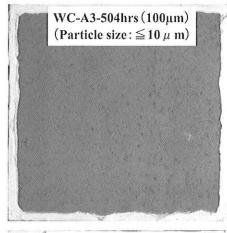
### 4-2 エロージョン摩耗特性

#### 4-2-1 CrC-NiCr

CrC-NiCrは高温での耐摩耗性が大きく、700~800℃における使用環境の下で広く使用されている<sup>8</sup>。







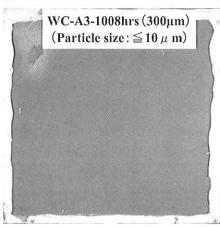


Fig.11 Photographics showing appearance after combined cycle tests

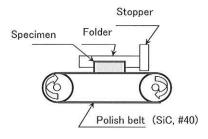


Fig.12 Schematic diagrams of abresive wear test

Table 6 Condition of abrasive wear test

Load (kgf)	3.1
Speed (m/min)	240
Belt roughness (#)	24(SiC)
Testing time (hrs)	2
Size of test pieces (mm)	50 × 50 × 10 t

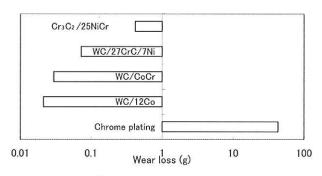


Fig.13 Abrasive wear test results

当社では、石炭焚きボイラーの発電設備におけるエロージョン摩耗の対策として、CrC-NiCr材料の現地溶射をHVOFで行っている。CrC-NiCrの嵩比重(2.8g/cm³)はWC系サーメット(4~5 gr/cm³)と比較すると小さく、造粒後の焼結反応により表面積が大きく変化する(小さくなり易い)ため、緻密な皮膜が形成され難く溶射効率も低いとされている。

CrC-NiCr皮膜におけるエロージョン摩耗の特性について溶射条件の影響を評価した。またエロージョン摩耗特性は荒田式摩耗試験機を用いて評価した。摩耗試験は傾き30°のフォルダーに試験片をセットし上部からブラスト材を叩き付け、試験片の摩耗減量を測定した。試験方法およびブラスト材の仕様および試験片の作製条件をFig.14およびTable 7とTable 8に示す。

酸素リッチかつ燃焼圧の低いCrC1の溶射条件では、溶射距離を300mmまで近づけることでエロージョン摩耗の特性が向上した(Fig.15)。燃焼圧力の高いCrC2とCrC3では、溶射距離が235~395 mmの間で摩耗テストを行った。酸素リッチなCrC2の溶射条件では、CrC1と同様に、溶射距離が300mmで最も高い耐摩耗性を示した。溶射距離が300mmより近くなると耐摩耗性は低下する傾向にある。

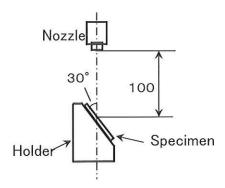


Fig.14 Schematic diagram showing method for erosive wear test

Table 7 Grain size distribution and chemical compositions of specimens for abrasive evaluation

#### (a) Grain size

Mesh	35	45	50	60	70
(%)	0	5~15	58~68	78~97	0

(b) Chemical composition

Substance	$Al_2O_3$	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO
(wt%)	96.59	0.6	0.11	2.58	0.12

Table 8 Spraying parameters of specimens

М	Materials		stion
Mark	Composition (wt%)	Pressure (MPa)	Ratio
CrC1	0.0	0.68	1.34
CrC2	Cr₃C₂− 25NiCr	0.85	1.34
CrC3	ZOINIOF	0.85	1.14

理論燃焼比に近いCrC3の溶射条件では、溶射距離が395mmで最も高い耐摩耗性を示した(Fig.16)。溶射距離を近づけることで耐摩耗性は低下する傾向にある。酸素リッチなCrC1やCrC2の溶射条件とは最適な溶射距離が異なっている。これらはフレームの温度に影響があると考えられ、燃焼条件を理論燃焼比に近づけるとフレーム温度が上昇することから、CrC1やCrC2の溶射条件では300 mm以下で、CrC3の溶射条件では395mm以下でそれぞれ皮膜が酸化し、粒子間の強度を低下させると考えられる。

CrC-NiCrのエロージョン摩耗に対する特性は燃 焼条件を理論燃焼比に近づけると高い耐摩耗性を 示し、燃焼比により最適な溶射距離が異なること が分かった。

# 4-2-2 WC-12Co

WC-12Coのエロージョン摩耗に対する特性についてWCの1次粒子径と燃焼比との関係を評価した。試験に供した溶射材料と溶射条件をTable 9に示す。試験は前述と同様の条件で行った。エロージョン摩耗の特性はWCの粒子径が最も小さい0.2 μ

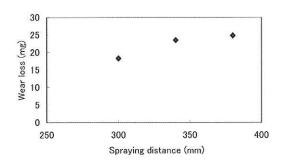


Fig.15 Relation between thermal spraying distance and erosive wear loss for CrC1

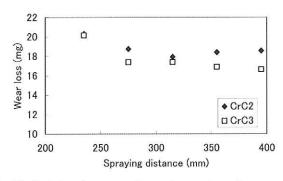


Fig.16 Relation between thermal spraying distance and erosive wear loss for CrC2 and CrC3

mで最も高い耐摩耗性を示した。WCの粒子径が $1\sim 2\mu$  mおよび $2\sim 3\mu$  mでは、耐摩耗性に顕著な差異が認められず、燃焼比との関係においても顕著な差異が認められなかった。WCの粒子径が $0.5\sim 0.7\mu$  mや $0.2\mu$  mと小さくなり、燃焼条件が理論燃焼比に近づくほど耐摩耗性が向上した(Fig.17)。

エロージョン摩耗の特性は燃焼比が1(理論燃焼比)、およびWCの1次粒子径が0.2μmで耐摩耗性が最大となった。WCの1次粒子径が0.2μmの溶射皮膜においてXRD測定を行い、W2Cの生成量と耐摩耗性との関係について調査した。W2Cの生成量は前節2-2と同様の方法で測定した。1次粒子径の影響も考察するため、前節での測定結果も併せてTable 10に表記した。燃焼条件が理論燃焼比に近づくほどW2Cの生成量は多くなる傾向にある。WCの

Table 9 Spraying parameters of specimens with defferent particle sizes for WC

Mat	erials	Combustion		Spray
Mark	WC particle size (μm)	Pressure (MPa)	Ratio	Dis- tance (mm)
WC-A4	0.2		4.00	
WC-A5	0.5~0.7	0.05	1.00~ 1.14~	380
WC-A6	1~2	0.85	1.34 *	380
WC-A7	2~3		1.04	

\*: Each materials were examined at combustion ratio 1.00, 1.14 and 1.34.

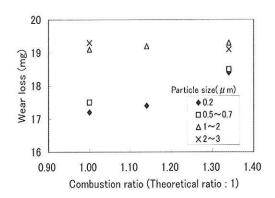


Fig.17 Relation between combustion ratio and erosive wear loss in each WC particle size

1 次粒子径が $1\mu$  m以上の場合と比較すると、1 次粒子径が $0.2\mu$  mと小さい場合には、燃焼比の変化により溶融状態が変化しやすく、理論燃焼比の条件の下で溶射することでフレーム温度が上昇し、粒子間の強度が高まったと考えられる。このような燃焼比による粒子間強度の変化は、WCの粒子径が $1\mu$  m以下で顕著になるものと推察される。市販材ではWCの1 次粒径が $1\mu$  m以上のものが多く普及しており、JP-5000の溶射装置における燃焼熱を効率的に活用するには、WCの1 次粒子径を細かくする必要があると考えられる。

Table 10 X-ray diffraction strength ratio of WC and W2C

Materials		Combu	stion	Spray	X-ray diffraction strength ratio	
Mark	WC particle size	Pressure Ratio dis-		dis- tance		
	(μm)	(MPa)		(mm)	WC	W <sub>2</sub> C
WC-A1 ≧		0.68	1.34	380	100	22
	≧ 1.0	0.85	1.34	380	100	22
		0.85	1.14	380	100	26
		0.68	1.34	300	100	14
WC-A4	0.2	0.68	1.34	380	100	14
		0.85	1.34	380	100	17
		0.85	1.14	380	100	19

# 5. 結言

JP-5000の高速フレーム(HVOF)溶射装置で作製したWC-Co、WC-NiCrおよびCrC-NiCrの溶射皮膜における特性について以下の知見を得た。

- (1) WC-Coの密着性は評価試験方法および溶射材料の製造方法により変化する。ピンテスト式密着強さ試験のように機械的な密着強度の試験では、基材への衝突エネルギーが高い焼結粉砕粉が最も高い密着強度を示すが、より実用的な落下球試験においては造粒焼結粉が高い密着強度を示し、W2Cの生成量を制御した高圧条件で溶射することが有効である。
- (2) W<sub>2</sub>Cの生成量に対する測定結果より、焼結粉砕 粉では溶融状態が不十分であると推察され、粒

子間の強度が低く落下球試験のような繰り返し 衝撃荷重の下では密着性が低い。

- (3) 転動疲労の環境の下では密着性は基材の硬さと 密接な関係がある。WC-Coにおいては基材の硬 さを適切に選択することで、硬度が低い基材へ 溶射した自溶性合金よりも高い密着性を得るこ とが出来る。
- (4) WCのサーメット材における中性雰囲気での耐食性は皮膜材質の耐食性と皮膜組織内に介在する気孔に左右される。皮膜材質の耐食性はサーメット材を構成するバインダーの金属に影響し、Coは耐食性が悪く、NiやNiCr合金をバインダーとしたサーメット材では良好な結果が得られる。
- (5) 耐食性へ及ぼす皮膜の組織内に介在する気孔の 影響については、2次粒子径の微粉末化および 膜厚の増大化が有効である。
- (6) サーメット材料におけるエロージョン摩耗の特性は溶射材料の 1 次粒子径に影響される。 1 次粒子径が $1\mu$  m以下の場合には燃焼比の影響を受けやすく、理論燃焼比へ近づけることで耐摩耗性が向上する。
- (7) 燃焼条件を理論燃焼へ近づける場合、溶射フレーム温度が高温となり皮膜が酸化するため、燃焼比による溶射距離を考慮する必要がある。

# 参考文献

- 1)大澤悟、太和田聡、伊藤健一、五日市剛: WC/12Co粉末の粒度分布が溶射特性および皮膜 特性に及ぼす影響,日本溶射協会主催-第77回 全国講演大会
- 2)加藤伸映,大澤悟,五日市剛,成 瑾,黄淳:バレル 長さの異なるHVOFで溶射したCr₃C₂/NiCr皮膜特 性と粉末特性との関係,溶射協会主催-第77回全 国講演大会
- 3) 渡辺崇貢、太和田聡、大澤悟、五日市剛:WC 系サーメット溶射皮膜の特性に及ぼすHVOF 溶 射条件の影響:日本溶射協会主催-第73回全国 講演大会
- 4)大澤悟、太和田聡、加藤伸映、五日市剛:各種 WC 系サーメットの溶射皮膜特性に及ぼすWC 粒子径の影響,日本溶射協会主催-第73回全国講 演大会
- 5) 古田博昭,尾崎龍宏:製鉄プロセスロールへの高速フレーム溶射 (HVOF) の応用,フジコー技報「創る」, No.11, (2003), 41
- 6) 古田博昭,尾崎健一:高速フレーム溶射 (HVOF) による超緻密超密着溶射技術の開発,フジコー技 報「創る」, No.13, (2005), 35
- 7)大澤悟、太和田聡、伊部博之、五日市剛:サーメット皮膜の耐剥離性に及ぼす基材材質の影響, 日本溶射協会主催-第76回全国講演大会
- 8) 久田護:炭化物系サーメット溶射皮膜の特性と その応用, 溶射技-VOL.12-No.2, 50

# 技 術 論 文

# 環境負荷を低減するための表面処理材料の特性評価

Characteristics Evaluation of Surface Hardfacing Materials for Reduction in Environmental Loading



技術開発センター係長 **園田 晃大** Akio Sonoda 技術開発センター室長 **姜 孝京** Hyo-Gyoung Kang

**Hyo-Gyoung Kang** 

技術開発センター長 永谷 英昭

Hideaki Nagatani

環境プランテック グループマネジャ 河村 太一朗

Taichiro Kawamura

#### 要 旨

ごみ焼却プラントでは、発電効率を向上させ、ダイオキシン類の発生を抑制するため、燃焼温度の高温化が図られている。また、製鉄所の転炉などにおける排ガス処理の設備では、高温のFやCIガスなどによる高温腐食が重大な問題となっている。そのため高温腐食の環境の下で使用される設備について、高温腐食に対応した部材への表面処理技術が非常に重要となってきている。表面処理の材料には、部材の熱サイクルに耐える熱疲労強度、高温での耐熱衝撃性、さらに多くの場合、飛散する硬質の粒子に対する耐摩耗性などの高いことが求められる。本稿では、インコネル625、自溶性合金など代表的な耐熱合金に対する熱疲労特性、熱衝撃特性および摩耗特性についての評価試験の結果を報告する。インコネル625は、延性が高いため熱疲労特性が優れる。さらに、摩耗試験ではNi基の自溶性合金よりも耐摩耗性が高く、熱衝撃試験ではステライト21と同等以上の特性を示した。

#### Synopsis:

The combustion temperature in incinerator of waste disposal facility becomes higher to suppress the generation of emission gases such as dioxins and to improve the generation efficiency of the power generators. And, in the facility of the exhaust gas treatment such as converter in steel works, the high temperature oxidation by the high temperature exhaust gases such as fluorine and chlorine raise the serious problems. Therefore, the surface hardfacing technology to the facility using under the hot corrosive environment become very important. For the surface hardfacing materials, the high thermal fatigue characteristics and the high thermal shock characteristics are required. In addition, the high wear resistance by scattering of hard particles is required in many cases.

This paper reports the evaluation results on thermal fatigue characteristics, thermal shock characteristics, and wear characteristic of typical heat-resisting alloys such as Inconel-625, self-fluxing alloys, and others. Inconel-625 showed the excellent thermal fatigue characteristics because of the high ductility. Furthermore, the abrasive wear resistance of the Inconel-625 is better than that of the self-fluxing alloy, and also the thermal shock characteristics is better than that of Stellite-21.

#### 1. 緒言

近年ごみ焼却プラント等においては、発電効率を向上させ、ダイオキシン類の発生を抑制するため、燃焼温度がより高温側へ移行している。また、製鉄所の転炉等における排ガス設備では、高温でのフッ素や塩素ガスの雰囲気における高温腐食が問題となっている。そのため、これら設備の部材に、耐熱・耐食性の材料や合金を溶接または溶射する表面処理を施して、設備の耐用期間を延長する延命策が、非常に重要となっている。当社にお

いても、ごみ焼却ブラント類のボイラーチューブ あるいは製鉄所の転炉における排ガス設備等に対 して、肉盛溶接や溶射施工等の表面処理に多くの 適用事例がある<sup>1-3</sup>。

このような過酷な使用環境では、部材が加熱と 冷却の熱サイクルを受けるため、表面処理の材料 にも熱サイクルに耐える熱疲労強度、高温度での 熱衝撃特性、さらに多くの場合、粉塵等の硬質粒 子による耐摩耗性が求められる。そのため、通常 表面処理を施す材料としては、インコネル625によ る肉盛溶接やNi基の自溶性合金による溶射等の高い耐熱特性を示す合金が用いられる場合が多い。

本稿では、インコネル625やNi基の自溶性合金をはじめとする耐熱合金について、熱疲労試験、熱衝撃試験および摩耗試験を行ったので、それらの試験結果を報告し、これらの合金に対する耐熱性を評価する。

#### 2. 熱疲労試験

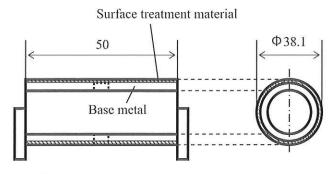
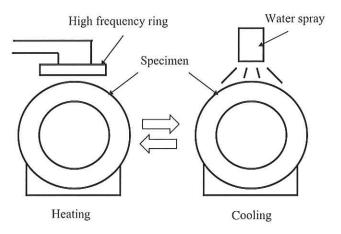
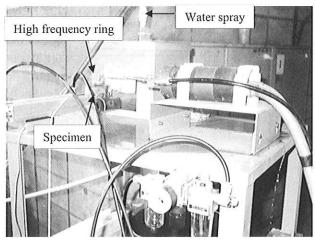


Fig.1 Configuration of specimen for thermal fatigue test



(a) heating and cooling of specimen



(b) appearance of testing machine

Fig.2 Machine for thermal fatigue test

### 2.1. 供試材および試験方法

供試材にはインコネル625およびNi基の自溶性合金;2種と4種(SFNi-2、SFNi-4)を用いた。Fig.1 に試験片の形状を示す。試験片の外層にインコネル625では肉盛溶接により、Ni基の自溶性合金では高速フレーム溶射により、それぞれ表面処理を施した。なお、自溶性合金については溶射後に1050℃でフュージング処理を行った。表面処理層の厚みはインコネル625が約2.5 mmで、SFNi-2とSFNi-4については0.3~0.4 mmとした。また、比較材として、表面処理を行っていないSTB340を用いた。

熱疲労試験に用いた装置をFig. 2 に示す。試験片の表面を高周波によって600℃まで加熱し、その後スプレーによる水冷で、試験片の表面を100℃まで冷却した。これを1サイクルとして、試験片の表面にクラックが観察されるまで、このサイクルを繰り返した。

#### 2.2. 試験結果

## 2.2.1. 割れ発生までのサイクル数

試験片に割れが観察されたサイクル数をTable 1に示す。SFNi-4は1サイクルで、SFNi-2とSTB340とは400サイクルで、それぞれ割れが発生した。インコネル625は5000サイクルでも割れが発生しなかったため、試験を打ち切った。

Fig. 3 に、各々のサイクルにおける試験片の外観を示す。SFNi-4は、1 サイクルで長手方向の割れと、そこから派生した横方向の割れが観察される。SFNi-2とSTB340は、いずれも400サイクルで微小な割れが確認され、さらにサイクル数を増すと、割れがより顕著に確認できた。インコネル625では、割れが発生せず、5000サイクル後における試験片の外観を示す。

Table 1 Results of thermal fatigue test

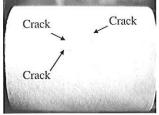
				Т	est cy	cle			
Materials	1	100	200	300	400	500	600	1000	5000
Inconel -625	0	0	0	0	0	О	0	0	0
SFNi-2	0	0	0	0	×	×	×		
SFNi-4	×								
STB340	0	0	0	0	×	×	×		

Notes O: No crack X: Crack

### 2.2.2. 割れの観察

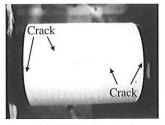
Fig. 4 に、試験後における試験片の断面で、割れが観察された結果を示す。SFNi-4では、割れが表層から発生し、溶射層の途中まで進展している様子が分かり、Fig. 4 のミクロ組織写真では、SFNi-4の割れが基材まで到達していないが、全ての割れが

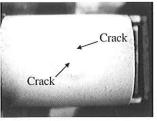




(a) Inconel-625 (5000cycles)

(b) SFNi-2 (400 cycles)





(c) SFNi-4 (1cycles)

(d) STB340 (400cycles)

Fig.3 Appearance of specimens after thermal fatigue test

同様であるかどうかは断言できない。SFNi-2では、割れが基材まで到達しており、溶射層の一部が基材から剥離しているのが認められた。STB340には、大きく開口している割れが観察され、表面には約 $50\,\mu$  mの酸化層が発生していることも確認した。STB340は、インコネル625やNi基の自溶性合金に比べると、耐酸化性が弱いため、加熱と冷却の繰り返しにより脆い酸化層が生成し、表層から微小な割れと剥離が繰り返され、これらが次第に進展し、結果的に大きく開口した割れが形成されたものと考えられる。

# 3. 熱衝擊試験

#### 3.1. 供試材および試験方法

供試材にはインコネル625の他に、耐熱合金であるステライト21、SUS630、SUS309の肉盛材料を用いた。自溶性合金の融点(約1050C)は、試験温度以下のため、熱衝撃試験は行わなかった。

Fig. 5 に試験片の形状を示す。試験片の表面をバーナーにより局部加熱をし、加熱部分の温度が1200℃になった時点で、すばやく水冷した。ここで試験の加熱温度を1200℃としたのは、製鉄所の製鋼設備での使用において、部材に地金が付着する場合があり、その地金の温度が1200℃程度と想定したためである。加熱と冷却を10サイクルごと行って、試験片の表面における様子を観察した。

#### 3.2. 試験結果

熱衝撃試験の結果をTable 2 に、試験後の試験片の外観をFig. 6 に、それぞれ示す。Table 2 における熱衝撃係数のK'については後述する。

Fig. 6 の外観写真において、SUS630以外のインコネル625、ステライト21およびSUS309では、表面に割れが観察された。割れの程度は、SUS309が最も激しく、インコネル625とステライト21は同程度であった。

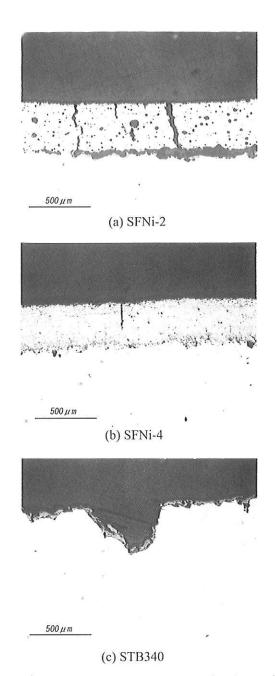


Fig.4 Microstructures in the section with the crack

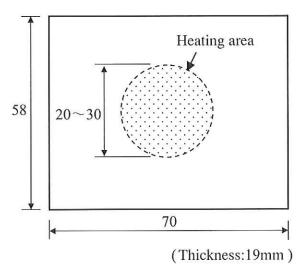
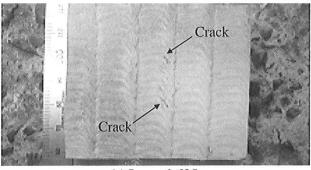
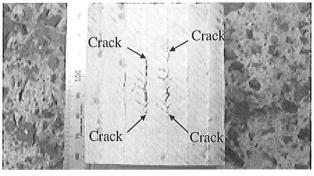


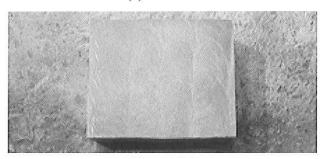
Fig.5 Specimen configuration for thermal shock test



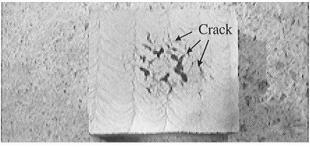
(a) Inconel-625



(b) Stellite-21



(c) SUS630



(d) SUS309

Fig.6 Appearance of specimens after thermal shock test

### 4. スガ摩耗試験

#### 4.1. 供試材および試験方法

供試材には、前記の熱疲労試験と同様に、インコネル625の肉盛溶接材およびSFNi-2とSFNi-4の溶射材を用いた。ここでスガ摩耗試験とは、JIS H8503-1989「めっきの耐磨耗性試験方法」の「3. 試験方法の種類」における「(3) 往復運動磨耗試験」で定義される試験方法のことで、使用した試験機は、同JISの図3と全く同型式のものである。この試験条件をTable 3に示す。

Table 2 Test results of thermal shock cofficients

Material	Test results	K'
SUS630	0	376
Inconel-625	Δ	327
Stellite-21	Δ	259
SUS309	×	196

Notes 1. O: No crack

△ : Small crack× : Large crack

2. K': Thermal shock coefficients

Table 3 Conditions for the wear resistance test

Load (kgf)	Test speed (mm/min)	Counterpurt material
3.0	60	SiC #240

### 4.2. 試験結果

## 4.2.1. 摩耗による重量変化

スガ摩耗試験を実施した後に試験片の重量変化を測定した結果をTable 4 に示す。なおTable 4 では、材料の比重 (インコネル625:8.44g/cm³、SFNi-2:8.60g/cm³、SFNi-4:7.80g/cm³)を考慮した重量変化から算定した耐摩耗性についても示している。最も低硬度材であるインコネル625が高い耐摩耗性を示し、次いでSFNi-4、最も耐摩耗性が低いのはSFNi-2という結果となった。

Table 4 Results of wear resistance

Material	Weight loss (mg)	Volume loss (cm³)
Inconel-625	21.8	$2.58 \times 10^{-3}$
SFNi-2	32.4	$3.77 \times 10^{-3}$
SFNi-4	22.8	$2.92 \times 10^{-3}$

# 5. 高温材料の特性評価に関する2・3の考察

# 5.1. 割れが発生するまでの寿命予測

### 5.1.1. 材料の延性からの考察

低サイクルの熱疲労寿命には、延性の大きな材料の方が有利であり、熱疲労試験の結果は塑性ひずみ範囲 $\triangle \varepsilon_p$ と寿命 $N_f$ との関係で、よく整理できる。  $\triangle \varepsilon_p$ と $N_f$ との関係はCoffinらの提唱により、以下のように表すことができる $^4$ 。

 $\triangle \varepsilon_{P} N_{f}^{1/2} = C_{\gamma} C = 1/2 \varepsilon_{f} = 1/2 \ln (1/1 - \psi)$ 

ここで、 $\varepsilon_1$ は温度サイクルの平均温度における静的引張の破断伸びであり、 $\psi$ は同一温度における絞りである。

静的破断の伸び  $\varepsilon_{\rm f}$ が、インコネル625では45%、SFNi-2では5%、SFNi-4では0.1%、STB340では15%程度であると考えると、上式から求められる  $\Delta \varepsilon_{\rm p}$ と Nrとの関係は、Fig. 7 のようになる。SFNi-2が400サイクルで、SFNi-4が1サイクルで割れが発生したことを考慮すると、本試験の塑性ひずみ範囲  $\Delta \varepsilon_{\rm p}$ は、0.1%程度であると考えられる。従って、割れ発生までのサイクル数は、インコネル625では10000サイクル以上となり、STB340では約10000サイクルとなる。ただし実際の試験では、STB340は400サイクルで割れが発生した。この原因については後述する。

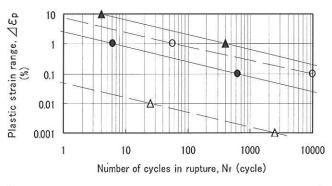


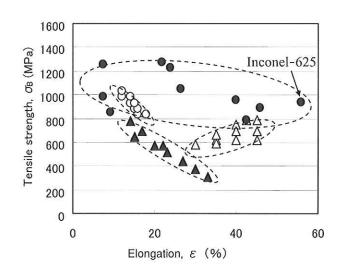
Fig.7 Relation between  $\Delta \varepsilon_p$  and N<sub>f</sub>

インコネル625は高い延性を示し、熱疲労に対しても有利であるが、ここでNi基合金の特徴について述べる。Ni基合金には大別して、固溶体強化Ni合金と析出強化Ni合金がある。固溶体強化Ni合金はCr、Co、Mo、Wなどの添加により、マトリックスを固溶体強化し強度を持たせた材料である。析出強化Ni合金は固溶体強化元素を含み、かつAl、Ti、Nb、Ta、Vなどの添加により $\gamma$ '相を析出させることによって、さらに強度を持たせた材料ということができる $^5$ 0。高温度でも強度が落ちにくいという性質を持ち、インコネル625も析出強化Ni合金である。

Fig. 8 は材料の伸び  $\varepsilon$  と引張強度  $\sigma_a$ について、Ni基合金および比較のために炭素鋼とクロムモリブデン鋼についても整理したものである $^6$ 。Fig. 8 からNi基合金は、同じ強度においても鉄鋼材料と比べ、高い延性を持つものが多く、インコネル625については高い強度と延性を併せ持つことがわかる。

# 5.1.2. 材料の表面性状からの考察

熱疲労では材料が高温にさらされるため、温度 変化に伴い腐食、結晶粒の成長、時効による脆化 等、冶金的変化が問題となる。材料の表面に生成 する脆弱な腐食生成物は、熱サイクルに伴うひず みの繰り返しによって、き裂や剥離を起し、それ が応力集中の原因となって、割れを誘起する。



- △ Ni alloy strengthened by solid solution
- Ni alloy strengthened by precipitation
- ▲ Carbon seel
- O Chromium Molybdenum steel

Fig. 8 Relation between  $\sigma_B$  and  $\varepsilon$ 

2.2.2で述べたようなSTB340の表層で発生した酸化層の影響で、実際の寿命はFig.7の結果よりも、大幅に短くなるものと考えられる。一方で、インコネル625や自溶性合金では、表層に脆い酸化物の生成がほとんど無いため、表面性状の影響は、少ないものと考えられる。

#### 5.2. 耐熱衝擊性

材料の耐熱衝撃性を示す係数として、熱衝撃係数 K'があり、 $K' = \sigma_B/\alpha$  Eで表せる $^{\eta}$ 。ここで  $\sigma_B$ は引張強度、 $\alpha$  は線膨張係数、Eはヤング率である。熱衝撃で発生する熱応力が材料の引張強度を超えたときに割れは発生するが、すなわち K'は、 $\sigma_B$ を発生する熱応力に影響する $\alpha$  とEで割った値となり、K'の大きい方が熱衝撃に対する抵抗も大きい。Table 2 は熱衝撃試験の結果と熱衝撃係数について整理したものであるが、実験結果とK'の関係はよく対応する。線膨張係数の比較的小さいマルテンサイト系のSUS630に対し、線膨張係数の大きなインコネル625、ステライト21、SUS309は熱衝撃に対し不利である。さらに、引張強度が低いSUS309が熱衝撃に対しては弱い材料ということが出来る。

ただし、5.1.2で述べたように、熱サイクルによる冶金的変化や表面の酸化を考慮すると、SUS630では相変態や析出物の影響があり、また耐酸化性もインコネル625やステライト21よりも劣る。つまり経時変化後の熱衝撃特性は、劣化するものと考えられる。インコネル625やステライト21については、この経時変化の影響が少ない。

#### 5.3. 局所的な摩耗現象

スガ摩耗試験における摩耗は、試験片とSiCペーパーとの接触により起こるが、実際には全面の接

触ではなく、Fig. 9 のように局所的な真の接触面積での摩耗現象である。そこで、より顕著にこの現象を再現するため、Fig.10のようにダイヤモンドの圧子によって、試験片の表面に局所的に疵をつけて、重量変化と疵の形状について測定した。Fig.11に疵の本数と重量変化との関係を示す。スガ摩耗試験と同様に、インコネル625の重量変化が最も少なく、次にSFNi-4が少なく、最も重量変化が大きかったのは、SFNi-2であった。

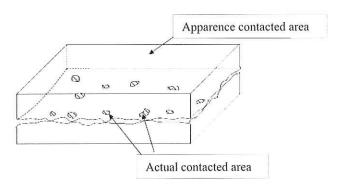


Fig.9 Schematic diagram of mechanism for the local wear

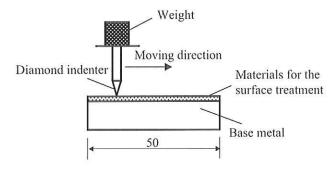


Fig.10 Schematic diagram showing scratch test method

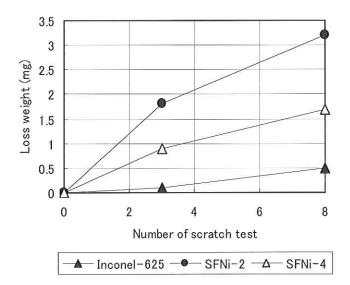


Fig.11 Scratch test results

Fig.12は疵の形状を測定した結果である。インコネル625は疵の幅が広く、疵の周囲が盛り上がって変形している。これに対し、SFNi-4では疵の幅が狭いが、変形したような形状ではなく、疵の箇所が欠け落ちて無くなっているように考えられる。SFNi-2ではインコネル625とSFNi-4の中間のような傾向であった。重量変化を体積変化と考えれば、インコネル625は疵が発生しやすいが、変形によるものであり、重量変化としては少なく、一方でSFNi-4のような材料は硬く、疵は発生し難いが、欠落による重量変化が起きて、スガ摩耗試験の結果のようになったものと考えられる。

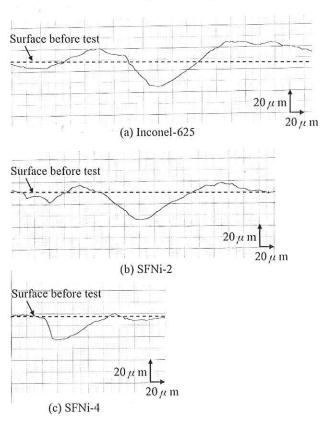


Fig.12 Measurement results of damage shape for surface after wear test

#### 4. 結論

インコネル625や自溶性合金をはじめとする耐熱 材料について、熱疲労試験、熱衝撃試験およびス ガ摩耗試験で得られた結果を以下に示す。

- (1) 高周波を用いた熱疲労試験機で材料の熱疲労特性を評価した。その結果、熱疲労には、材料の延性が大きく影響し、インコネル625は、優れた耐熱衝撃性を示した。
- (2) 材料の熱衝撃特性について評価を行い、熱衝撃 係数によりその妥当性を確認した。インコネル 625は、ステライト21と同等以上の熱衝撃特性 を示した。
- (3) スガ摩耗試験において、自溶性合金と比べ、低 硬度材であるインコネル625の方が優れた耐摩 耗性を示し、この摩耗現象について言及した。

本稿では、材料の熱疲労特性、熱衝撃特性および摩耗特性について、独立した試験方法で評価したが、実際の使用環境では、それぞれの現象が複雑に関係している。当社では、実使用についての耐用寿命を精度よく予測するために、さらなる実環境の情報収集、評価試験法や条件の最適化および系統的な試験結果の整備を、引続き推進していく予定である。

# 5. 参考文献

- 1) 尾崎、古田: フジコー技報 No.12 (2004) 37
- 2) 篠原:フジコー技報 No.12 (2004)) 53
- 3) 篠原:フジコー技報 No.14 (2006) 46
- 4) 平修二:熱応力と熱疲労(1974) 149 日刊工 業新聞社
- 5) 井川博、五代友和:耐熱鋼・耐熱材料の溶接 (1978) 151
- 6) 日本金属学会:金属データブック (1974) 110
- 7) S. S. Manson: MACHINE DESIGN 12 (1958) 114-120

#### 術 論 技 文

# 可視光応答型の光触媒機能を有する溶射皮膜の抗菌・殺菌作用への応用

Application for Resisting and Sterilizing Effects of Spray Coatings with Visible Light Responding Photocatalyst



技術開発センター主任 技術開発センター センター長付

樋口 友彦

原賀 久人

Tomohiko Higuchi

Hisato Haraga

#### 要

弊社がすでに開発した低温高速フレーム溶射法によるTiO2の光触媒機能皮膜は、他の固定化技術 によるものと比較して、高純度や多孔質という特長から光触媒機能の高い活性を示すことが実証さ れているが、紫外光を必要としたため屋内での使用が制限されていた。

近年、可視光応答型の光触媒機能皮膜が開発され、最近弊社でも、この分野において優れた特性 を示す溶射皮膜が得られたので、本稿では可視光応答型の光触媒機能を持つ溶射皮膜の開発状況と、 その抗菌・殺菌作用に関する試験結果などを報告する。その中で今回弊社が開発したSドープTiO2 に特殊な金属元素を添加した溶射皮膜の抗菌力は、わずか5分間の接触で10<sup>6</sup>の大腸菌を殺菌するこ とができるという画期的な結果を示した。

#### Synopsis:

FUJICO has already developed the technology on the sprayed coatings for photocatalyst of TiO2 by the HVOF spraying process with low temperature. The sprayed coatings have merits such as high purity and suitable porosity, it is proved to show higher activity for photocatalyst than the others fixed coatings under the ultra-violet radiation. However, the applications of the coatings need the radiation with the ultra-violet to cause the photocatalyst reaction., and using in indoor are limited. Recently the photocatalyst of the responding type under the visible light were developed. FUJICO has recently developed the coatings of this type with the excellent characteristics. This paper reports the development situation of the coatings and the test results on the resisting and sterilizing effect. Then, the sprayed coatings with the addition of special metal to S-doped TiO2 for photocatalyst has shown the epoch-making power that can sterililize Escherichia coli of 10<sup>6</sup> n contact for a little 5 minutes.

#### 1. 緒言

日本発の研究開発テーマである光触媒は、その 抗菌・殺菌や防汚作用により空気あるいは水質の 浄化などに応用され注目されている。光触媒とし て用いられるTiO₂は、紫外線すなわち波長が380nm 以下の光線によって電子が励起され、・OH、O2 などの活性酸素種が発生し、これらの働きによっ て有機物が分解され、抗菌・殺菌作用が生じる。 (Fig. 1)

抗菌・殺菌作用としては従来から、①特殊な金 属イオンなどによるもの、②ゼオライトやシリカ ゲルなどに金属元素を担持し、それらの殺菌力に よるもの、③上述の光触媒で発生した活性酸素種

により有機物を分解するものなどが知られている が、中でも光触媒は、水質や空気の清浄化などの 光クリーン技術として最近、特に注目されている。

光触媒機能をもつTiO₂を抗菌・殺菌作用に適用す る場合、その使用環境はほとんど室内であるが、 室内での蛍光灯には、TiO2の電子を励起するのに必 要な紫外光がほとんど含まれておらず(約0.1%)、紫 外光型の光触媒を室内で抗菌・殺菌作用に適用す るには限界がある。

可視光応答型の光触媒に関しては従来から九州 工業大学の横野研究室で広範囲な研究がなされて おり<sup>1)</sup>、当社では横野研究室の御指導を得て可視光 応答型の光触媒皮膜を溶射によって成膜し、室内

での抗菌・殺菌作用のために適用する研究開発を 行った。

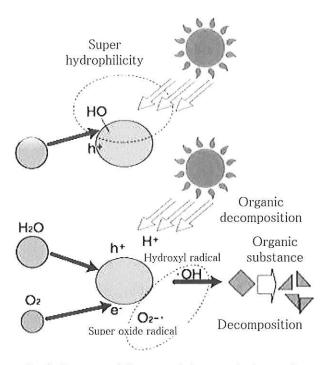


Fig. 1 Conceptual diagram of photocatalytic reaction

高齢化社会の進展により、院内感染やノロウィルスへの予防あるいは食品メーカーにおける衛生管理意識の高揚など、社会全体での清潔志向意識が以前にも増して高まっている。このようなニーズに対して現在、多数の大学、研究機関あるいは企業などで、抗菌・殺菌方法や製品の開発が行われている。このため弊社では、北九州市立大学の

森田研究室による御指導も得て、大腸菌を接種したカイワレ大根の種子に対する殺菌試験に今回弊社で開発した光触媒の溶射皮膜サンプルも適用し、その殺菌作用を検証した<sup>2)</sup>。

本報では、可視光応答型の光触媒機能を有する TiO<sub>2</sub>溶射皮膜の開発とこの皮膜における抗菌・殺菌 作用への応用例として、各種の評価試験の結果に ついて報告する。

# 2. 光触媒に関するこれまでの弊社での研究開発 経緯

TiOzは通常、粒子が非常に細かい粉末であるため、この光触媒反応を利用して様々な用途に用いるには、粉末を固定化して成膜しなくてはならない。弊社では、この成膜法として溶射温度が可変型の高速フレーム溶射装置を開発し<sup>3)</sup>、低温での高速フレーム溶射皮膜における各用途への適用を検討してきた。(Fig. 2 および3)

この溶射法による成膜は、①膜厚が厚く多孔質である、②成膜スピードが速い、③バインダーを用いないため皮膜の純度が高いなどの特長を有し、用途によっては高い光触媒機能を発揮する<sup>45)</sup>。

TiO₂の結晶系には、正方晶系のRutile型とAnatase型および斜方晶系のBrookite型の3種類が存在し、これらの中でAnatase型が有機物の分解能に最も優れているといわれている。しかしながら、Anatase型は低温で安定なため900℃以上の温度では高温で安定なRutile型へ転移する。従って、入熱量の大きい溶射法によってTiO₂粉末を成膜するには、溶射温度を低温にする必要があるため弊社では、TiO₂粉末の溶射温度を制御することによって、溶射による成膜後もAnatase型の含有率が高い(80~90%)成膜法を開発した<sup>6</sup>。

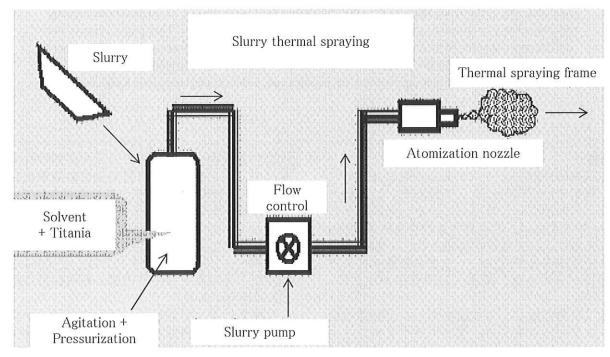


Fig. 2 Schematic diagram of system used for the HVOF spraying

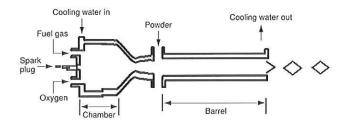


Fig. 3 Schematic diagram of HVOF spraying

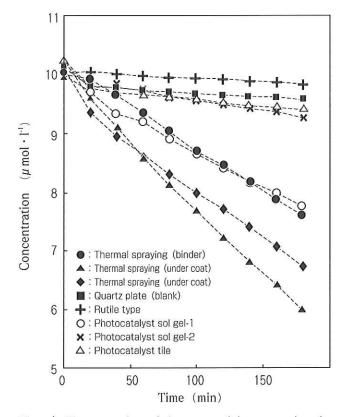


Fig. 4 Test results of decomposition reaction in methyleneblue

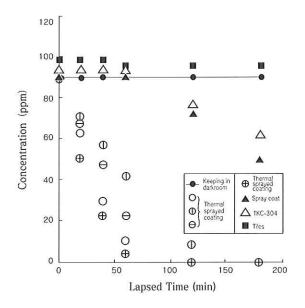


Fig. 5 Test results of decomposition reaction in acetaldehyde gas

この事例として、弊社で開発した溶射皮膜と、他の方法で成膜した皮膜の紫外線による光触媒機能を比較したメチレンブルーとアセトアルデヒドにおける分解試験の結果をFig.4およびFig.5にそれぞれ示す。これらの結果から低温の高速フレーム溶射法による皮膜は、液相と気相の両方において最も良好な分解性能を示している。この理由としては前述した特長によるものと考えられる。

# 3. 可視光応答型の光触媒機能を有する溶射皮膜 の開発

### 3.1. 開発の経緯

光触媒を抗菌・殺菌に使用する場合、適用環境は屋内が主となる。しかし室内の光源である蛍光灯には微弱な紫外線しか含まれておらず、TiO2の電子励起による光触媒反応が発現しない。そこで蛍光灯照射下においても高い光触媒活性をもつ可視光型光触媒溶射皮膜の開発を行った。

弊社では、数年前から可視光応答型の光触媒機能皮膜を溶射によって成膜し、室内での抗菌・殺菌のために応用する研究開発を行っている。そこで、可視光応答型の光触媒機能皮膜として、NドープTiO2、SドープTiO2、およびWO3を用いた溶射皮膜を検討をした。ここでNドープTiO2とは、Nを不純物としてTiO2の結晶に添加し、NをOと置換したものであり、SドープTiO2とは、SをTiと置換して、各々可視光応答性を発現させたものである。

# 3.2. 評価試験用溶射サンプルの製作

可視光応答型の光触媒機能を評価するために用いた溶射サンプルは、約50mm×約50mmで厚さ3~5mmのAI基板に、温度可変型の自動高速フレーム溶射装置を用いて可視光応答型の光触媒機能材料を厚さ約5μmに、低温高速フレーム溶射法により成膜した。

# 3.3. 有機物の分解試験法

光触媒で分解する対象物質としては 2-Propanolを用い、2-Propanol溶液はAcetonitrileを溶媒として溶液 1 リットル当たり 50m molの濃度に調整した。次いで試験管にこの 2-Propanol溶液を 5 ml加え、それに光触媒機能の試験片を浸し、Xeランプから様々な波長の光を照射して分解反応を起こした。分解活性の評価は、分解反応による中間生成物のAcetoneの生成量をガスクロマトグラフで検出することにより判定した。

## 3.4. 分解試験の結果

分解試験の結果、可視光域(波長380 nm~780 nm)ではSドープTiO2のみ分解活性を示した。可視光応答型の光触媒NドープTiO2は、SドープTiO2とは異なり可視光域においては、分解活性を示さなかった。またTiO2単独では、紫外光のみで分解活性を示し、可視光域では分解反応を全く見ることが出来なかった。WO3については、紫外光と可視光の両条

件で分解活性を示さなかった。

これらの結果により、溶射で用いる光触媒の機能材料としてSドープTiO₂が最も適した材料であることが実証され、これを用いて抗菌作用の評価試験を行うこととした。

# 4. 光触媒機能皮膜の抗菌性に対する評価試験

# 4.1. 抗菌作用を有する評価試験用溶射サンプルの 作製

可視光応答型の光触媒機能による抗菌作用を高めるため、前述したSをドープしたTiO2の粉末に抗菌作用を有する特殊金属を混合して光触媒機能と特殊金属の抗菌作用をハイブリッド化したサンプルを作製した。抗菌作用を有する溶射サンプルは、温度可変型の自動高速フレーム溶射装置を用いて成膜した。

このサンプルの寸法は、約20 mm×約20 mmで、 基材には厚さ約6 mmの純AI板を用い、各々のサン プルはAI基板に光触媒機能材料を溶射し、抗菌作 用の評価試験を実施する前にアセトンで洗浄し、 紫外線(紫外線強度;1 mW/cm²)の下で3時間 照射した。

### 4.2. 抗菌作用の評価試験法

細菌懸濁液の検定菌には、大腸菌(Escherichia coli IFO 3972;以下、E.Coliと略す)を用い、検定菌は11の三角フラスコにニュートリエント・ブロス培地 (NB培地)を250 ml添加し、オートクレーブ処理 (121℃で20分)したものに接種し、これを30℃で70 rpmの24時間振とう培養を行った。この培養液を4200 rpmで10分間の遠心分離を行った後、上澄みを取り除き、これに滅菌水を添加し、殺菌濃度が約 $10^6$  CFU(Colony Forming Unit)/mlになるように調整した。

シャーレ (直径30 mm) に各々のサンプルを設置し、細菌懸濁液を 3 ml加えた。これを蛍光灯による照射条件(照度1600 lux)の下において30℃で24時間放置し、残存する細菌数を計測した。細菌数の計測は、コロニーカウント法を用いた。

## 4.3. 抗菌作用の評価試験結果

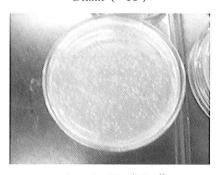
この評価試験の結果、SをドープしたTiO2に特殊な金属元素を配合した光触媒機能の溶射皮膜サンプルでは残存する生菌が検出されず、生菌数がゼロという結果になり、可視光によって大腸菌(E.coli)の生菌を完全に殺菌できることが判明した。特殊金属を配合した評価試験後のコロニーと試験片の外観をFig.6に示す。

特殊金属を配合したものは、光触媒として用いたSドープTiO2単体よりも高い抗菌性を示しているので、この金属単体の皮膜についても次の5.抗菌作用の評価試験において検討した。

# 5. 残存細菌数の経時変化による抗菌作用の評価 試験



Blank (×106)



S-doped TiO<sub>2</sub> (×10<sup>3</sup>)



S-doped TiO<sub>2</sub> + Special metal (No detection)

Fig. 6 Appearance of the dirty solution after sterilization tests.

### 5.1. 抗菌作用の評価試験方法

抗菌作用の評価試験に用いるサンプルとして、 $TiO_2$ 単体、 $SeF-プしたTiO_2$ 、抗菌効果のある特殊金属の単体、および $SeF-プしたTiO_2$ に特殊金属をハイブリッド化したものを用いた。サンプルの寸法は約50 mm×約50 mmで、各々の溶射皮膜は、予めアセトン中で超音波洗浄をして紫外線(紫外強度; $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ )の下で6 時間照射をして抗菌作用の評価試験に用いた。

評価試験の方法は、シャーレ(直径90mm)に各々のサンプルを設置し、4.2.で述べた細菌懸濁液を30ml加え、これを蛍光灯による照射条件(照度1700lux)の下において30℃で1時間放置し、残存する細菌数を経時的に測定した。細菌数の計測には、コロニーカウント法を用いた。

# 5.2. 抗菌作用に対する評価試験の結果

各々のサンプルにおける抗菌性の試験結果を

Fig.7に示す。この試験結果から、Sをドープした TiO₂に特殊金属をハイブリッド化した溶射皮膜は、 試験開始後わずか5 minで残存する生菌数がゼロと なる結果を示した。

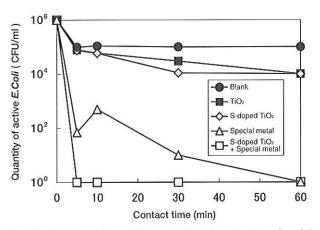


Fig. 7 Test results of the sterilization to *E.coli* with various sprayed coating.

ここでも可視光応答型の光触媒と特殊金属とを ハイブリッド化した溶射皮膜の殺菌力は、特殊金 属やSをドープしたTiO₂の単体皮膜におけるそれよ りも、かなり強力な殺菌力のあることが判明した。

# 6. 溶射皮膜の抗菌作用を利用したカイワレ大根 の種子に対する殺菌法

# 6.1. 背景と目的

現在カイワレ大根の種子などに対する殺菌法として用いられる次亜塩素酸ナトリウムによる方法は、種子の内部を完全に殺菌できないだけでなく、次亜塩素酸ナトリウム自体の副作用として種子の発芽率が低下したり、芽の成長が遅延することが認められている。

そこで種子に接種した大腸菌などを完全に殺菌でき、発芽や成長を損なわない種子の殺菌法として、ビワ種抽出液と可視光応答型の光触媒機能を有する抗菌皮膜を用いた新たな殺菌法の開発を目的とした殺菌作用の評価試験を行った。

### 6.2. 試験方法

試験に用いた種子は、カイワレ大根の種子を大 腸菌 (*Escherichia coli IFO3972*) の懸濁液(1.0× 10<sup>7</sup>CFU/ml)の200 mlに 5 min間浸漬し、40℃の乾燥 機にて元の種子と同じ水分量に戻したものを試験 の対象種子とした。

次にこの試験の対象種子を次亜塩素酸ナトリウム( $500\sim5000~ppm$ )、ビワ種抽出液( $50\sim300~mg/ml$ )、抗菌作用のある光触媒の溶射皮膜(照度950~lux)、およびビワ種抽出液+可視光応答型溶射皮膜に接触させた後、それぞれの種子を滅菌水20~mlで培養した(暗所、 $22\pm1$ °C)。

その後でカイワレ大根の発芽率、生育したカイワレ大根の全長、および残存している大腸菌の数

を測定し、本法がカイワレ大根の種子に対する殺菌法として有用であるかどうかを検証した。可視光応答型の光触媒機能皮膜には、前記の試験で最も抗菌作用が高かったSをドープしたTiO2に特殊な金属元素を添加した溶射皮膜を用いた。

### 6.3. 試験結果

これらの試験の結果をTable 1とFig.8に示す。可 視光応答型の光触媒機能皮膜とビワ種抽出液を併 用したものでは、ビワ種抽出液の濃度が 100 mg/ml と希薄であっても、大腸菌は検出されなかった。 またカイワレ大根の発芽率とその全長においても、 殺菌処理を施していない場合(ブランク)と比較して 遜色のない結果となった。

このことから、可視光応答型の光触媒機能皮膜とビワ種抽出液を併用する殺菌処理法は、カイワレ大根の種子などに対する殺菌法として極めて有効であることが判明した。

Table 1 Effect of photocatalyst used in combination with liquid extracted from loquat seeds 9)

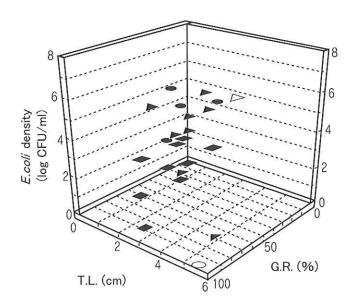
			В	E.coli	
Div.	Sample	Condition	G.R.*1 (%)	T.L.*2 (cm)	density *3
Α	Blank	No sterilization	75	5.1	7.04
В	Seed extract*4	Contact time:12hrs.	65	5	6.62
С	Photocatalyst	Contact time:12hrs.	84	5	6.55
D	B+C	The same as above	90	4.6	0

\*1 G.R.: Generated ratio

\*2 T.L.: Total length of bud

\*3 (log CFU/ml) CFU: Colony Forming Unit

\*4 Seed extract consisted of loquat seeds, 100 mg/ml



●:A, ▲:Sodium hypochorite liquid, ■:B,△:C, ○:D

Fig. 8 Effect of various sterilization on *E. coli* density, generated ratio and total length of bud in caiware radish

### 7. 結論

本研究開発では、温度可変型の高速フレーム溶射(HVOF)装置を用いて、可視光応答型の光触媒機能皮膜に関する成膜技術の開発を行い、以下の結果が得られた。

- (1) SをドープしたTiO₂に特殊金属をハイブリッド 化した可視光応答型の光触媒機能を有する溶射 皮膜サンプルを作製し、可視光により抗菌作用 の評価試験を実施した。その結果、このハイブ リッド皮膜の抗菌力は、SをドープしたTiO₂や特 殊金属の単体皮膜よりも、かなり強力であるこ とが判明した。
- (2) SをドープしたTiO₂の単体や特殊金属の単体よりも、両者をハイブリッド化した溶射皮膜が極めて強力な抗菌作用をもつことから、その相乗効果を確認した。その殺菌作用は、わずか5 min間の接触で10<sup>6</sup>の細菌数を殺菌するという非常に高い数値を示した。
- (3) 次亜塩素酸ナトリウム、ビワ種抽出液、可視 光応答型の光触媒機能皮膜、およびビワ種抽出 液+可視光応答型の光触媒機能皮膜によるカイ ワレ大根の種子への殺菌能力を比較した。その 結果、ビワ種抽出液+可視光応答型の光触媒機 能皮膜が大腸菌数、発芽率、およびカイワレ大 根の全長から種子の殺菌方法として最も適して いることが判明した。

現在当社では、この抗菌性の溶射皮膜を用いた 製品を試作し、実用化を目指して研究開発中であ る。

### 8. 謝辞

本研究開発は、九州工業大学の横野研究室、並びに北九州市立大学の森田研究室との連携によってなされたものです。ここで御指導と御助力を賜りました関係者各位へ改めて厚く御礼申し上げます。

# 参考文献

- 1) 横野照尚: 図解 光触媒のすべて, 工業調査会, (2003), 133
- 2)森田洋等:光触媒の抗菌効果(30Pp-15), 日本防 菌防ばい学会 第34回年次大会 要旨集, (2007), P.33
- 3)特許公報(B2),特許第3978512号,特願2003-209398
- 4)尾崎龍宏:フジコー技報12 (2004) P.48 5)樋口友彦:フジコー技報13 (2005) P.43
- 6) 樋口友彦:フジコー技報14 (2006) P.37

# 新製品新技術

# 製鉄所の熱延工場における仕上げミル間の ルーパーロール CPC FKS-4000

### 1. はじめに

製鉄所で熱延鋼板の製造設備に用いられる熱延プロセスロールは、多くの場合、耐摩耗性、耐肌荒れ性および耐亀裂性などに高い性能が要求されます。そのため、種々の表面処理を施したロールが用いられており、現在でも、材質特性の向上が図られています。

弊社では、これらの要求に応えるものとして、 CPCプロセスによる新材質のCPC FKS-4000を開発 しましたので、以下にご紹介致します。

### 2. 特長

高温の高湿潤下で使用される熱延工場の仕上ミル間におけるルーパーロールの耐摩耗性および耐肌荒れ性などに対するロール性能の向上には、耐腐食性の改善が最も重要であると推考されます。そこで弊社では、今回開発しました新材質のFKS-4000材と現状材のFKC-303Hとの高温における比較試験を行い、開発材の特長を明らかにしました。

# 3. CPC FKS-4000の材質特性

### 3.1. 高温硬度の比較

表 1 に開発材と現状材の高温硬度を比較したデータを示します。表 1 で開発材のFKS-4000は、現状材のFKC-303HTより、大きな高温硬度を有しております。

表1. 硬度の比較

	質	硬度(HS)		
1/1	貝	常温	500°C	
FKS-4000	(開発材)	65 <b>~</b> 75	50~60	
FKC-303HT	(現状材)	65 <b>~</b> 75	40~50	

## 3.2. 熱間耐摩耗性の比較

表 2 に熱間摩耗試験片と試験条件を、表 3 に開発材と現状材で硬度と摩耗量を比較したデータを示します。表 3 から開発材のFKS-4000は、現状材のFKC-303HTに比べ、硬度が同等でも耐摩耗性が約1.25倍も向上しているのが認められます。

表2. 熱間摩耗試験片と試験条件

区 分	項目	規格記号・条件		
BB 35.111	材質	FKS-4000 (開発材)		
開発材 現状材	177 貝	FKC-303HT (現状材)		
30011	サイズ	Ф80×Ф35×10 t		
	材質	S45C		
相手材	サイズ	Ф100×Ф35×15 t		
	温度	600 °C		
	回転数	500 rpm		
- b	試験荷重	10 kgf		
試 験 条件	すべり率	5%		
215 11	試験時間	2 hrs.		
	水冷条件	600~700 ml/min		

表3. 硬度と摩耗量の比較

規格記	3号	硬度 (HS)	摩耗量 (mg)	摩耗比	
FKS-4000 (開発材)		70	44	1/1.25	
FKC-303HT	(現状材)	70	55	1	

# 3.3. 複合サイクル腐食試験法による耐腐食性の 比較

下記の試験条件により複合サイクル腐食試験を行い、開発材と現状材の耐腐食性を評価しました。 FKS-4000は、FKC-303HTに比して、約4倍の耐腐食性の向上が確認されました。

\* 複合サイクル腐食試験の試験条件

(1) 試験材

(1) FKS-4000

② FKC-303HT

(2) 試験片サイズ : 50mm×50mm×20mm t

(3) 試験サイクル

① 塩水噴霧(35℃、2 hrs)→

② 乾燥(60°C、4 hrs)→

③ 湿潤(50℃、95%、2 hrs)

④上記、①→③を繰り返す。

(4) 繰返し数および時間: 6 サイクル(Total 48 hrs)

(5) 結果の判定方法

①外観検査

:外観の目視観察による腐食状況の確認 (図1、2)

②腐食減量の測定

: JIS-Z-2371による測定(表4)



図1. 開発材:FKS-4000の外観状況



図2. 従来材:FKC-303HTの外観状況

表 4. 腐食減量 (6 cycles: 4 8 時間後)

規格訓	号	腐食減量 (mg/mm²)	腐 食減量比
FKS-4000	(開発材)	0.0049	1/4.08
FKC-303HT	(現状材)	0.02	1

### 3.4. 耐焼付き性の比較

FKS-4000の耐焼付き性を評価するため、FKC-303HTのそれと比較した表5の試験条件による評価試験を行いました。その結果、FKS-4000は、FKC-303HTと同等の耐焼付き性を有することが分かります(表 6)。

表 5. 耐焼付き性の評価の試験条件

区分	項目	規格記号·条件		
	材質	FKS-4000 (開発材)		
開発材 現状材	11 月	FKC-303HT (現状材)		
9617(19	試験温度	500 °C		
+0 = ++	材質	SUS430		
相手材	試験温度	850 °C		
	試験荷重	100 kgf		
試 験 条 件	試験速度	12.6 m / min		
) AS 11	水冷条件	600~700 ml/min		

表 6. 耐焼付き性の評価試験結果

規格記号		滑り率 (%)				
		30	40	50	60	
FKS-4000	(開発材)	0	0	0	Δ	
FKC-303HT	(現状材)	0	0	Δ	Δ	

# 4. 総合評価

開発材のFKS-4000は、現状材のFKC-303HTと同等以上の性能を有しており、ルーパーロールの寿命延長が期待できます。

表 7. 総合評価

規格記号		総合評価	評価試験結果				
			硬度 比較	熱間 摩耗	耐腐 食性	焼付 き性	
FKS-4000	(開発材)	0	0	0	0	0	
FKC-303HT	(現状材)	0	0	0	Δ	0	

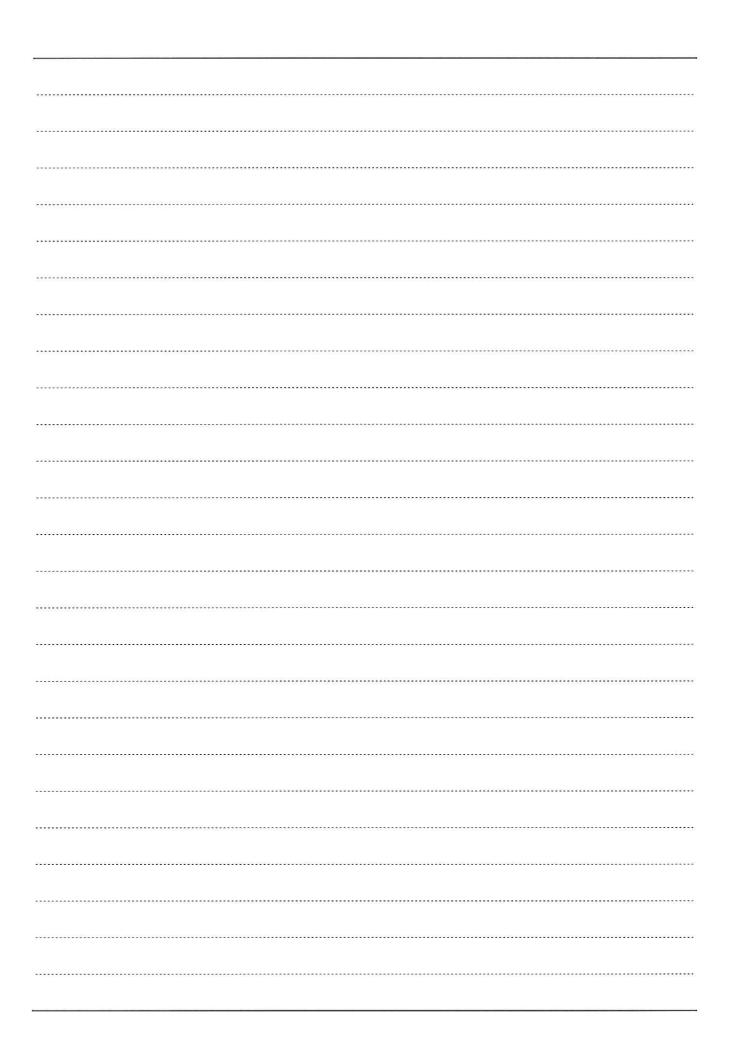
問い合わせ先

本社 商品技術室

担当:宮崎裕之

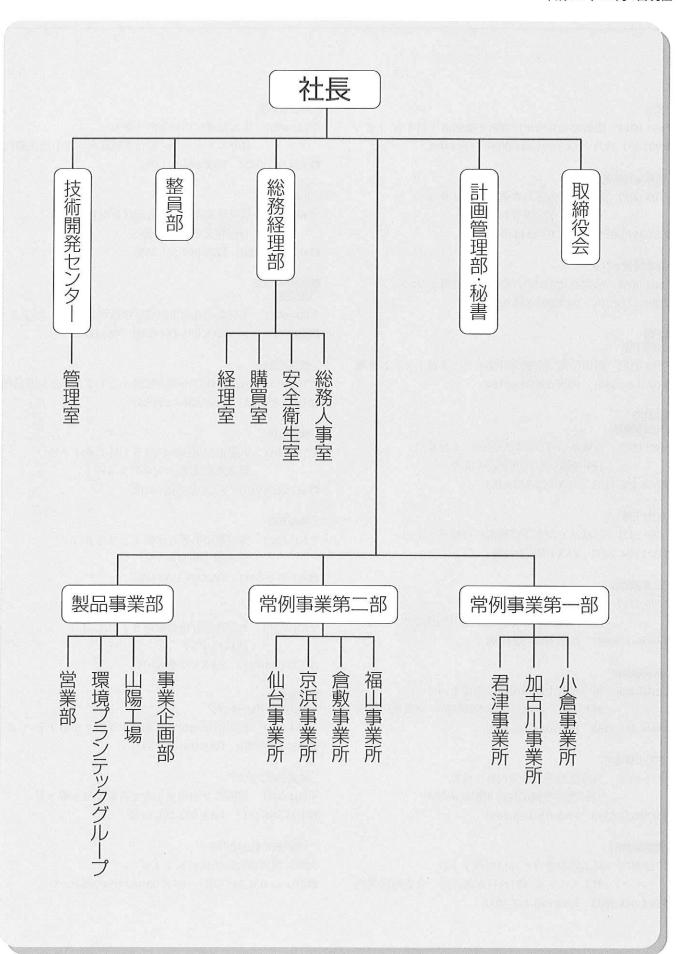
尾崎健一

TEL 093 (871) 3724 FAX 093 (884) 0009



# FUJICO 運営組織図

平成19年10月1日現在



# 株式会社フジコー 事業所・工場所在地

平成19年10月1日現在

### □本社

〒804-0011 福岡県北九州市戸畑区中原西2丁目18-12

2 093-871-3724 FAX 093-884-0009/884-0048

### □東京本社事務所

〒103-0027 東京都中央区日本橋1丁目20-8 日本橋平和ビル7F

☎ 03-3548-0881 FAX 03-3548-0882

### □技術開発センター

〒804-0054 福岡県北九州市戸畑区牧山新町 4-3 1

2 093-871-0761 FAX 093-882-0522

### ■工場

### □山陽工場

〒719-0253 岡山県浅口市鴨方町鳩ヶ丘1丁目1298番地

2 0865-44-5151 FAX 0865-44-5154

#### ■事業所

### □仙台事業所

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

2 022-258-4182 FAX 022-258-4183

### □仙台工場

〒989-2421 宮城県岩沼市下野郷字新南長沼87-1

2 0223-24-2450 FAX 0223-29-2084

### □君津事業所

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

2 0439-52-0497 FAX 0439-52-0498

### □京浜事業所

〒210-0868 神奈川県川崎市川崎区扇島 1-1 JFEスチール(株)東日本製鉄所 京浜地区構内

☎ 044-288-5565 FAX 044-288-5563

### □加古川事業所

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

☎ 0794-35-0393 FAX 0794-35-9641

### □倉敷事業所

〒712-8074 岡山県倉敷市水島川崎通1丁目 JFEスチール(株)西日本製鉄所 倉敷地区構内

☎ 086-448-3035 FAX 086-448-3037

### □福山事業所

〒721-0931 広島県福山市鋼管町1番地 JFEスチール(株)西日本製鉄所 福山地区構内

2 084-941-0924 FAX 084-941-0937

### □小倉事業所

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

2 093-561-2081 FAX 093-561-2083

### ■営業部·支店

### □九州支店

〒804-0011 福岡県北九州市戸畑区中原西2丁目18-12

2 093-871-3724 FAX 093-884-0009 / 884-0048

### □西日本支店

〒719-0253 岡山県浅口市鴨方町鳩ヶ丘1丁目1298番地

2 0865-45-9255 FAX 0865-45-9657

### □関西支店

〒532-0011 大阪市淀川区西中島5丁目2番12号 新大阪駅前サクセスビル5F

☎ 06-6305-9101 FAX 06-6305-9102

### □関東支店

〒103-0027 東京都中央区日本橋1丁目20-8 日本橋平和ビル7F

2 03-3548-0881 FAX 03-3548-0882

### □大分出張所

〒870-0913 大分県大分市松原町3丁目1-11 鉄鋼ビル5F

2 097-558-1257 FAX 097-556-0794

### ■関連会社

### □株式会社アソートフジ

〒804-0011 福岡県北九州市戸畑区中原西2丁目18-12

2 093-873-8770 FAX 093-873-8771

### □株式会社フジケア

〒804-0011 福岡県北九州市小倉北区高峰町3番3号

2 093-561-1112 FAX 093-561-1175

### □大新METALLIZING

大韓民国浦項市南区長興洞140-5

☎ 001-82-054-285-7021 FAX 001-82-054-285-5275

フジコー技報 - tsukuru No.15 平成19年11月1日

発行人 永吉英昭 発行所 株式会社フジコー

技術開発センター 〒804-0054 北九州市戸畑区牧山新町4番31号 ☎093-871-0761 FAX093-882-0522



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