FUJICO

技報「創る」

tsukuru

FUJICO Technical Report 2011

No.19



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。表紙は卓越した技術で制作された金属作品で飾りました。“独創的な技術開発”という弊社の開発理念をこの作品に託し、メッセージといたします。

截金飾箱『皓華』　截金師 左座朋子 作

（きりかねかざりばこ　こうげ）

■解説

桐の箱に胡粉という日本画絵具で濃淡のグラデーションをかけた彩色を下地とし、一部には水晶末を使い、金箔とプラチナ箔で截金（きりかね）文様を構成しています。

朝日に反射し、白く皓々と輝きながら舞う雪の結晶、雪華を表現した第58回伝統工芸会新人賞受賞作品です。

私は、重要無形文化財「截金」保持者であった故・江里佐代子の長女として京都に生まれました。京都芸術短期大学（現：京都造形芸術大学）で日本画を学び、学生時代より母から截金の手ほどきを受け、現在は福岡市で創作活動を続けています。



截金とは、金箔やプラチナ箔を数枚焼き合わせ、細く直線状に截ったものや、菱、三角、丸などに截(き)った箔を、筆と接着剤を用いて貼ることによって文様を表現する伝統技法です。

截金の起源は紀元前のエジプトにまで遡り、現在最古のものとして認められているのは、大英博物館所蔵のアレクサンドリアで発掘されたガラス碗で、密着した大小2つのガラス碗の間に截金が施されたもので、「サンドウィッチガラス」と呼ばれています。

日本には仏教の伝来とともに大陸より伝わり、主に仏像、仏画などの加飾荘厳に適した技法として発展し、鎌倉時代にその隆盛を極めました。

しかしながら仏教の形骸化等により徐々に衰微の道をたどり、戦後には途絶えた技術とまで言われてきましたが、東西両本願寺の庇護の下、細々と受け継がれてきました。一度は途絶えたといわれたこの技法を現代に蘇らせるべく、より身近な茶道具や箱などの工芸品や欄間、壁面装飾などの住空間にも用いられています。

また、漆、絹地等素材との出会いや「サンドウィッチガラス」の復元制作、そこから拡がる発展を探り、現代、そして未来に繋がる截金の果てしない可能性を模索しています。

左座朋子

（写真提供：京都ニューカラー印刷 株式会社）

フジコー技報

創る

No.19

2011

目　　次

巻頭言

・独創的な発想と革新的な技術で開かれるフジコーの新たな未来

POSCO　副社長　経営支援部門長　朴　漢用　1

・창의적인 발상과 혁신적 기술로 여는 후지코의 새로운 미래

POSCO　부사장　경영지원부문장　박　한용　3

随想

・最近思うこと

財団法人 北九州産業学術推進機構　産学連携センター　参与　小田　禮司　5

技術解説

・材料の破壊靭性

九州大学大学院工学研究院　材料工学部門　教授　東田　賢二　7

・塑性ひずみ増分に応力増分方向依存性を考慮した塑性構成式について

琉球大学工学部　機械システム工学科　准教授　末吉　敏恭
（株）沖縄エネテック　上江洲　友麻　10

・高温超伝導体の線材化とその応用

九州工業大学 大学院　工学研究院　物質工学研究系　教授　松本　要　16

・フジコーの高性能光触媒技術による生活空間への取り組み

株式会社フジコー　技術開発センター　取締役　センター長　永吉　英昭　21

技術論文

・高寿命圧延用 CPC 特殊鋼ロールの軸継ぎ部応力解析法

肖 陽、　木村 健治、 花田 喜嗣、 姜 孝京、　永吉 英昭　31

・省エネルギー型 2 層複合鋳造ライナーの特性評価

花田 喜嗣、 古田 博昭、姜 孝京、 牟田 敏克　37

・PTA 溶接制御システム開発　（第二報）
-溶接アーク画像処理及び溶接条件制御システムの開発について-

牟 用煥、 古田 博昭、 木村 健治、 姜 孝京　44

・殺菌建材と空気浄化装置による高度バイオクリーン室の実証評価

樋口 友彦、 原賀 久人、 吉永 宏、 裵 銀榮、 山本 清司　49

・HVOF 溶射皮膜の特性に及ぼすバレル形状の影響

野村 大志郎、　増住 大地、　坂口 昇平、　藤田 和憲、 永吉 英昭　55

・高速フレーム溶射二酸化チタン成膜を用いたバックコンタクト型色素増感太陽電池

坂口 昇平、　野村 大志郎、　増住 大地、　藤田 和憲、 永吉 英昭　61

・溶射法により作製した酸化物系熱電変換素子の特性

増住 大地、　野村 大志郎、　坂口 昇平、　藤田 和憲、 永吉 英昭　66

新製品・新技術

・熱延巻取りロール　ＣＰＣ　ＦＫＳ－ＫＣ５

宮崎　裕之　71

・高性能光触媒製品　「MaSSC」　第 2 報

梅田　陽平、　岡部　善昭　73

運営組織図　75

事業所・工場所在地　76

ホームページアドレス　http://www.kfjc.co.jp

tsukuru

Fujico Technical Report 2011

No.19

2011

CONTENTS

Foreword

HAN-YONG PARK 1

Memoir

Reiji Oda 5

Commentary

・Basic Understanding of Fracture Toughness of Materials
Kenji Higashida 7

・A Study on Plastic Constitutive Law Incorporating Directional Dependence of Plastic Strain Increment on Stress Increment
Toshiyasu Sueyoshi, Yuma Uezu 10

・Development of High-Temperature Superconducting Wire and Its Applications
Kaname Matsumoto 16

・The Life Space by the High Efficiency Photocatalyst Technology of Fujico
Hideaki Nagayoshi 21

Technical Paper

・Stress Analysis Method of Shaft Joint Welding Part in CPC Special Steel Work Roll for Long Life
Yang Xiao, Kenji Kimura, Yoshitsugu Hanada, Hyo-Gyoung Kang, Hideaki Nagayoshi 31

・Characteristics Evaluation for Energy-saving Type Two-layer Composite Casting Liner
Yoshitsugu Hanada, Hiroaki Furuta, Hyo-Gyoung Kang, Toshikatsu Muta 37

・Development of PTA Welding Control System (Part2)
- Development of Welding Arc Image Processing and Welding Conditions Control System-
Yong-Hwan Mo, Hiroaki Furuta, Kenji Kimura, Hyo-Gyoung Kang 44

・Demonstration of High Effectiveness Bio-Clean Room by Photocatalyst Antibacterial Building Materials and Air Purification Equipment
Tomohiko Higuchi, Hisato Haraga, Hiroshi Yoshinaga, Eunyoung Bae, Kiyoshi Yamamoto 49

・Effect of Barrel Shape on Characteristics of HVOF Coatings
Daishiro Nomura, Daichi Masuzumi, Shohei Sakaguchi, Kazunori Fujita, Hideaki Nagayoshi 55

・Fabrication of Back Contact Type DSSC using TiO_2 Film Formed by High Velocity Frame Spraying Method
Shohei Sakaguchi, Daishiro Nomura, Daichi Masuzumi, Kazunori Fujita, Hideaki Nagayoshi 61

・Characteristics of Oxide System Thermoelectric Conversion Elements Made by Thermal Spraying Method
Daichi Masuzumi, Daishiro Nomura, Shohei Sakaguchi, Kazunori Fujita, Hideaki Nagayoshi 66

New Products and New Technology

・Coiler Roll for Hot Rolling, CPC FKS-KC5
Hiroyuki Miyazaki 71

・High-Performance Photocatalystic Product, [MaSSC]
Youhei Umeda, Yoshiaki Okabe 73

Organization 75

Address 76

Homepage Address: http://www.kfjc.co.jp

巻　頭　言

POSCO
副社長
経営支援部門長

朴　漢用
HAN-YONG PARK



フジコー技報第19号によせて

独創的な発想と革新的な技術で開かれるフジコーの新たな未来

明日を作って行く希望、技術

"人類の歴史は、技術の変化が生み出した痕跡"という言葉があります。一つの技術が現れる度に、新しい時代が開かれ、技術は進歩と発展を繰返しながら、更に新たな時代を開こうとしているからです。

２０世紀最高の知性といわれるアーノルド・ジョセフ・トインビーは"文明は、挑戦と応戦の過程だ"と言ったように、人類は絶えまない挑戦の中で新しい技術を誕生させてきました。

今、この瞬間にも、私たち人類の技術は驚くほど速いスピードで進展しています。我々は、携帯電話一つで、世の中の様々な情報を共有し、３６時間以内に全世界のどこにでも行ける時代に生きています。このような画期的な生き方は、わずか１００年前には想像できませんでした。今後も我々の想像をはるかに超える数多くの技術が人類の前に展開されることでしょう。

技術が今の時代のように、私たち人類の生活を豊かにし、幸福をもたらしてくれたように、人類の未来は、技術の力によって支えられ、より豊かで調和のとれた世界になるでしょう。まさに技術は私たち人類の明るい明日を新たに作っていくための希望になることは明らかです。

独創的な思考と革新的な挑戦は、フジコーの資産

２年前、私は初めてフジコーを訪問し、技術が私達の明日を開くという考えをさらに確信するようになりました。フジコーは、規模が大きい企業とは言えませんが、会社をリードしている役員と従業員の情熱は、どの大企業よりも大きく、熱いことがわかったからです。

誰も着目しなかったロールの再生という画期的な発想と独創的な実行をはじめ、多くの革新的な技術が可能だったのは、フジコーが過去５０年間、一途な気持ちで追求してきた"技術第一"という情熱があったからだこそと信じます。

そして、日本の多くの中堅企業の中でフジコーが頭角を現わすことができたのは、まさに発想の転換があったからです。既存の枠を破る革新的な技術と独創的な発想がフジコーに新たな生命を吹き込んで著しい発展を成し遂げたのだと思います。また、数々の課題に直面しても、思い切って推し進めた"チャレンジ精神"も欠かすことのできないフジコーの資産であると確信しています。

世界最高の技術リーダーとしての成長を期待

POSCO も、発足時は極めて小さな企業で、誰の注目も受けていませんでした。　４４年前、世界のどの機関や鉄鋼会社も、POSCO の出発に関心を持っておらず、むしろ冷淡でした。

しかし、無資本、未経験及び技術なしの状態でもPOSCO は"無から有を創造する"という固い信念の元に絶えず挑戦しており、現在も世界最高の競争力をつけるために努力しています。創立以来、POSCO を

導いて行く変わらぬ動力は、"資源は有限、創意は無限"というチャレンジ精神です。

フジコーが先行している"圧延ロールの再生技術"に加え、最近開発された"光触媒技術"を見ると、POSCOとフジコーは､似ている点があると思います。誰も想像できなかった領域を､チャレンジ精神と発想の転換という二つの軸を元に思い切って実行に移し､遂に結実させたフジコーの情熱はPOSCOに与える影響も大きいと思います。

日本や世界の産業界におけるフジコーの地位は、今後さらに高まるものと期待されます。今のように絶えまない挑戦と独創的発想に満たされていれば、やがてフジコーの時代が開かれると信じています。

１９回目を迎える貴社の技報からも持続的な成長、進化し続ける強い中堅企業の姿を感じとることができます。それこそ、将来のフジコーの成功神話を約束する証拠です。

進化し続ける技術力と挑戦の精神に基づき、フジコーが、今後、日本、ひいては世界の技術リーダーへ更に進化することを願っています。

【履歴書】

パク　ハンヨン
朴　　漢用
１９５１年 ４月 １３日生

【学　歴】
１９６９年 ２月　韓国、東来高等学校卒業
１９７４年 ２月　韓国、高麗大学校　統計学科卒業

【略　歴】
１９７８年　５月　浦項製鐵㈱ 入社
１９９３年　　浦項製鐵㈱ 輸出1部　熱延輸出1課長
１９９７年　　浦項製鐵㈱ 広報室 広報企画チーム長
１９９８年　　浦項製鐵㈱ 広報室長
２００１年　　㈱POSCO 熱延販売室長
２００３年　　㈱POSCO 常務待遇(熱延販売室、厚板線材販売室担当　線材Sector長)
２００４年　　㈱POSCO 常務(監査室、企業倫理実践事務局　担当)
２００６年　３月　㈱POSCO 常務(資材購買室、外注室　担当)
２００７年　２月　㈱POSCO 専務(人力資源室 担当)
２００９年　３月　㈱POSDATA 代表理事社長
２００９年　４月　現 韓国SOFTWARE産業協会　会長
２０１０年　１月　POSCO ICT 代表理事社長
２０１１年　２月　現 POSCO 代表理事副社長(経営支援部門長)

卷 頭 言

후지코 기보 제 19 호 기고

창의적인 발상과 혁신적 기술로 여는 후지코의 새로운 미래

POSCO
부사장
경영지원부문장

박 한용
HAN-YONG PARK



내일을 만들어 가는 희망, 기술

'인류의 역사는 기술의 변화가 만들어 낸 흔적' 이라는 말이 있습니다.

하나의 기술이 나타나면 새로운 시대가 열렸고, 이를 통해 기술이 진보와 발달을 거듭하면서 또 다른 시대가 나타났기 때문입니다.

20 세기 최고의 지성으로 일컬어지는 아놀드 조셉 토인비가 '문명은 도전과 응전의 과정이다' 고 했듯, 인류는 끊임없는 도전 속에 새로운 기술을 탄생시켰습니다.

지금 이 순간에도 우리 인류의 기술은 무서운 속도로 발전해 가고 있습니다. 우리는 휴대폰 하나로 세상의 다양한 정보를 공유하고, 36 시간 안에 전 세계 어느 곳이든 갈 수 있는 시대를 살고 있습니다. 이처럼 획기적인 삶의 모습은 불과 100 년 전만 해도 상상할 수 없었습니다. 미래에도 우리의 상상을 뛰어 넘는 무수한 기술들이 인류 앞에 펼쳐질 것입니다.

기술이 지금처럼 우리 인류의 삶을 풍요롭게 하고 행복을 가져다 주었듯이 인류의 미래는 기술에 힘입어 더욱 풍요롭고 조화로워질 것입니다. 기술은 바로 우리 인류의 내일을 보다 새롭게 만들어가는 희망이 될 것임은 분명합니다.

창의적 사고와 혁신적 도전은 후지코의 자산

2 년 전, 저는 처음 후지코를 방문하고 기술이 우리의 내일을 열 것이라는 생각을 더욱 굳히게 되었습니다. 후지코는 규모가 큰 기업이라고 말할 수는 없지만 후지코를 이끌고 있는 임직원들의 열정은 그 어느 큰 기업보다 크고 뜨겁다는 것을 확인할 수 있었기 때문입니다.

누구도 주목하지 않았던 롤의 재활용이라는 획기적인 발상과 창의적인 실현을 비롯해, 많은 혁신적인 시도들이 가능했던 것은 후지코가 지난 50 년간 한결 같은 마음으로 추구해온 '기술제일' 이라는 열정이 있었기 때문이라고 믿고 있습니다.

그리고 일본의 많은 중견기업들 중에서도 후지코가 두각을 나타내는 것은 바로 발상의 전환입니다. 기존의 틀을 깨는 혁신적이고 창의적인 사고가 후지코에 새 생명을 불어 넣고 괄목할 만한 발전을 이루었다고 생각합니다. 또한 수많은 우려에도 불구하고 거침없이 밀어붙인 '도전정신' 역시 빼놓을 수 없는 후지코의 자산이라고 확신합니다.

세계 최고의 기술 리더로 성장 기대

포스코도 시작은 지극히 미미했고 어느 누구의 주목도 받지 못했습니다. 44 년전 세계 어느 기관도, 어느 철강사도 포스코의 출발에 관심을 두지 않았고 오히려 냉소적이기까지 했습니다.

하지만 무자본과 무경험, 무기술 상태에서도 포스코는 '무에서 유를 창조하겠다'는 굳은 신념을 바탕으로 끊임없이 도전해 왔으며 지금도 세계 최고의 경쟁력을 갖추기 위해 노력하고 있습니다. 창립 이래 포스코를 이끌고 있는 한결 같은 동력은 바로 '자원은 유한, 창의는 무한'이라는 도전정신입니다.

후지코가 선도하고 있는 '압연롤 재활용 기술'과 더불어 최근에 선보인 '광촉매 기술'을 보면 포스코와 후지코는 닮은 점이 있다고 생각합니다.

누구도 상상할 수 없었던 영역에서 도전정신과 발상전환이라는 두 축을 바탕으로 과감히 실행에 옮겨 마침내 결실을 얻어낸 후지코의 열정은 포스코에게도 시사하는 바가 큽니다.

일본에서나 세계 산업계에서 차지하는 후지코의 위상은 앞으로 더욱 높아질 것으로 기대됩니다. 지금처럼 쉼 없는 도전과 창의적인 사고가 충만하다면, 머지않아 후지코의 시대가 펼쳐질 것으로 믿고 있습니다.

19 번째를 맞은 귀사의 기보에서도 지속 성장, 진화하는 강한 중견기업의 면모를 느낄 수 있습니다. 이것이 바로 미래 후지코의 성공신화를 약속하는 근거이기도 합니다.

계속 전진하는 기술력과 도전의 정신을 바탕으로 후지코가 앞으로 일본, 더 나아가 세계의 기술 리더로 거듭나기를 기원합니다. 감사합니다.

【이력서】

박　　한용
1951년 4월 13일생

【학　력】
1969년 2월　동래고등학교 졸업
1974년 2월　고려대학교 통계학과 졸업

【약　력】
1978년 5월 포항제철(주) 입사
1993년　　포항제철(주) 수출1부 열연수출1과장
1997년　　포항제철(주) 홍보기획팀장
1998년　　포항제철(주) 홍보실장
2001년　　(주)POSCO 열연판매실장
2003년　　(주)POSCO 상무대우(열연판매실, 후판선재판매실담당 선재Sector장)
2004년　　(주)POSCO 상무(감사실, 기업윤리실천사무국 담당)
2006년 3월 (주)POSCO 상무(자재구매실, 외주실 담당)
2007년 2월 (주)POSCO 전무(인력자원실 담당)
2009년 3월 (주)POSDATA 대표이사 사장
2009년 4월 현 한국 SOFTWARE산업협회 회장
2010년 1월 POSCO ICT 대표이사 사장
2011년 2월 현 POSCO 대표이사 부사장(경영지원부문장)

随　想

最近思うこと

財団法人 北九州産業学術推進機構
産学連携センター
参与

小田　禮司
Reiji　Oda



東日本大震災以降、いろいろな情報に接するたび何かと割り切れない思いを持ち、さらに最近の日本の地盤低下の原因の一つはリーダーシップの欠如だと感じており、私なりにリーダーシップとは何かを考えてみました。また原発事故による原発廃止機運が高まるのは必至で、クリーンエネルギーだけではなく、今後ますます重要になってくると思われる化石燃料についての新しい見方の紹介と、あわせて（財）北九州産業学術推進機構では今年から北九州市と連携し低炭素社会の実現を目指した活動を展開することにしていますので、この活動ついても御紹介いたします。

童門冬二「参謀は名を秘す」からの抜粋です。

江戸時代の大名で、筑前福岡に拠点を構えていた黒田家に「異見会」というのがあり、別名「腹立たずの会」とも呼ばれていた。それはこの会では「決して腹を立ててはならない」という掟があったからである。

黒田家初代当主　黒田如水は「日本一頭がいい男」と言われたほどの智謀の人で、必然的に黒田家の運営は如水の独断専行に走りがちであった。それが徳川時代に入って日本が安定したために、子供の長政が「もう父のようなやり方では、大名家の運営はできない。もっと民主的に行うべきだ」と考え、「異見会」を作ったといわれている。この「異見会」はいわゆるボトムアップの回路であり、長政が議長を務めた。この会には掟があり

・会議は定期的に開催する。
・出席者は身分を問わない。同時に会議場に入ったら身分を忘れること。
・何をいってもいい。しかし個人的な攻撃は禁止する。自分の仕事にふれられ、批判されても腹を立ててはいけない。特に上位者はこのことを心がけるように。

初期の「異見会」は出てきた意見を議論し、決定するという、いわゆる合議制であり、「ガス抜き装置」の役割が大きかったが、途中から父親の如水の「異見会で出てくるものはいわゆる意見であり、決定ではない。物事の決定権はトップ一人のものであり、部下のものではない。」という助言を入れて運営の見直しを行っている。この見直しにより、「異見会」は黒田家運営の健全なフィードバック機能を果たし、「黒田家が幕末まで存続できたのはそのためだ」と言われている。

震災復興、原発対応についての政府の動きに歯がゆい思いをされている方は多いと思います。いくつもの諮問機関が次々と設置され、多くの提言がなされてはいるようですが、はっきりした方針が決定され、実行されたという話は聞こえてきません。おそらくその提言の多くはいわゆる意見、希望といったもので、責任を伴っていないものなのでしょう。だれにも耳あたりがよく、反対意見のない完全な戦略などあるはずはありません。しかし有事の戦略は、多くの意見を聞きながら、現在の正確な状況判断、未来への夢を思い描き、組織のトップが決めるものであり、その結果痛みを感じる人もいれば、採用されなかった人たちからは激しい非難を受けるかもしれません。しかし評価は歴史が証明してくれるも

のであり、多くの意見を聞きすぎ、決め切れず、結局何もできなかったという最悪の事態は避けたいものです。

生まれながらにリーダーシップを持っておられる方もおられるとは思いますが、普通の人にとって、リーダーシップは一朝一夕に得られるものではなく、日々の心掛け、目線による面が大きいと思います。フジコー様は長年の地道かつ積極的な研究開発によりオンリーワン技術が花開き始め、外部の評価も高まってきています。またこのオンリーワン技術を武器に、積極的な海外進出を目指していると伺っていますので、若い人が海外に出る機会も増えてくると思います。海外に出れば、日本のフジコーを代表しているわけであり、決断を迫られることも出てきます。いちいち上司に相談することもできず、ある意味トップとしての決断が必要になることがあります。日ごろから社長や上司がどのような決断を下しているか、問題意識を持って見ているといざという時の役に立ちます。

余談になりますが、日本人は欧米人に対しては若干のコンプレックスを持ち、アジア人に対しては優越感を持つ傾向にあります。海外勤務において、私の経験から間違いなく言えることは「同じ目線」で相手に接することが大切で、相手も敏感に感じ取り友達として接してくれます。「同じ目線」の大事さを実感したのは、インドネシアの工場で工場長をしていた時のことです。ドイツへのＯＥＭ生産について、ドイツ人の技術者と打ち合わせをしましたが、こちらは工場の代表者として話をしているのに、初めのうちは全く言うことを聞いてくれません。しばらくして気がついたことは相手が大男で、こちらを見下ろして話をしていたことです。そこで相手を「椅子」に座らせ、私は「机」に座って話をすることにしました。結果は無事商談成立です。

福島第一原発の事故以降、原発是非論が花盛りで、クリーンエネルギーがもてはやされていますが、あまりに偏った議論になっています。現実的には、当分の間原子力は必要ですし、クリーンエネルギーの不足を補うため、CO_2 排出の悪玉にされている化石燃料の（天然ガスの比重は大きくなります）重要性が増してくると考えられます。

石油・天然ガスの起源については、地殻の割れ目に土砂が流入して形成された堆積盆地の中で、太古の動植物が化石となり、長い期間を経て油・ガス化したとする有機起源説が一般的で、この堆積盆地は地球の堆積のわずか５％であり、化石燃料は限られた資源ということになっています。

この有機起源説に対し、無機起源説があり、地球内部に膨大な量が存在する炭化水素が地殻の断裂を通じて地表に向かって上昇し貯留したものが油・ガス田であり、堆積盆地は土台の基盤岩に断裂が多いため炭化水素が上昇しやすく、油・ガス田が形成されやすいと説明されています。とくに最近になって、採掘をやめた油田の油量の回復、深海油田の発見等有機起源説では説明できない多くの現象が報告されており、無機起源説が見直されているようです。もしこの無機起源説が正しければ、化石燃料はほぼ無尽蔵ということになり、今最大の話題になっている原発もそれほど重要なエネルギー源ではなくなります。しかし化石燃料を燃やせばCO_2を排出しますし、地球全体での人口増や発展途上国の成長を考えれば、化石燃料をこのまま燃やし続けることは許されることではありません。重要なことはエネルギー源の確保ではなく、効率のよい、低炭素化技術の開発かもしれません。

（財）北九州産業学術推進機構では平成２２年度に、「先導的低炭素化技術研究戦略会議」を立ち上げ、４回の真剣な討議を行い「先導的低炭素化技術研究戦略指針」を策定しました。平成２３年１月１９日の北橋市長のマスコミ発表を受け、今後の産学官連携による研究開発の柱の一つとして、先導的な低炭素化技術研究開発を推進しています。この活動により、高度な人材集積を基盤とした、アジアにおける先導的な低炭素化技術研究拠点を形成するとともに、北九州市が重点的に進めているスマートコミュニティ創造事業やアジア低炭素化センター等の取組みを技術開発面から強力にサポートし、低炭素化を軸にアジア展開までを見据えた地域産業の振興を目指します。

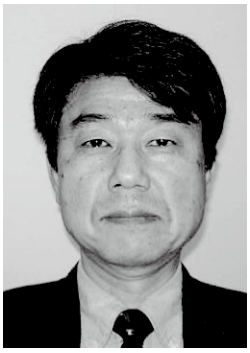
技術解説

材料の破壊靭性

Basic Understanding of Fracture Toughness of Materials

九州大学大学院工学研究院
材料工学部門
教授

工学博士　東田賢二
Kenji Higashida



１．はじめに

鉄鋼材料を初めとした金属材料の破壊現象を考えるとき、その視点やアプローチには多種多様なものが有り、それについて全体感を持って論述することは容易なことではない。そのような中で、本稿では、破壊靭性の物理的意味を出来るだけ明確化することを目的として、結晶格子欠陥論を基盤とした亀裂–転位相互作用という観点から捉える考え方について概説する。

材料の破壊は亀裂の進展によって起こる。その際の究極的素過程は亀裂先端での原子間結合の切断である。このため、材料破壊に対する抵抗力、いわゆる破壊靭性を決める第１因子は原子間結合の性質や強さにある。しかし一般の金属材料の靭性は、それだけでは理解できない。第２因子として、亀裂先端近傍での応力集中の塑性緩和という複雑な問題が存在するためである。 一般に材料の力学的性質を支配する組織は、加工された金属の転位組織のように、不均質なメゾ構造を有し、このメゾ構造の究明がミクロとマクロを結びつける鍵となる。靭性を理解する上でも、亀裂先端近傍の塑性域を構成する転位の挙動とその集団構造が重要な鍵となる。

材料の破壊靭性を転位論と結びつけて議論することは古くから行われてきた。とくに 1970 年代、St. John による Si 結晶の延性–脆性遷移に関する研究[(1)-(3)]に端を発している。以下では、「亀裂と格子欠陥との相互作用」、なかでも亀裂先端に生成された転位による応力遮蔽効果[(4)]と脆性–延性遷移の取り扱いについて概説する。

２．転位の巨視的破壊靭性への寄与

本節では、上記の結合性と塑性緩和の問題が亀裂–転位相互作用の観点からどのように定式化されるかについて述べる。亀裂先端近傍の応力 σ_{ij} は、よく知られるように、亀裂先端を原点とした極座標（r, θ）の位置で、式(1)のように与えられる。

$$\sigma_{ij}^{D}=\frac{k_D f_{ij}(\theta)}{\sqrt{r}} \qquad (1)$$

ここで、K_I は外力による応力拡大係数、$f_{ij}(\theta)$ は角度関数である。次に、外力によって亀裂先端近傍に転位が導入されると、それら転位により生み出されるき裂先端近傍の応力場も式(1)と同様の形式で、式(2)のように書ける。

$$\sigma_{ij}^{D}=\frac{k_D f_{ij}(\theta)}{\sqrt{r}} \qquad (2)$$

ここで k_D は転位による応力拡大係数への寄与である。 そこで戴荷状態で転位が存在する場合の応力 σ^{T}_{ij} は、式(3)のように書ける。

$$\sigma_{ij}^{T}=\sigma_{ij}+\sigma_{ij}^{D}=\frac{k_I f_{ij}(\theta)}{\sqrt{r}} \qquad (3)$$

$$\text{ここで}\quad k_I = K_I + k_D \qquad (4)$$

と表され、k_I は局部応力拡大係数と呼ばれ、外力からの寄与 K_I（外部応力拡大係数）ばかりでなく、亀裂先端近傍に存在する転位など弾性特異点からの内部応力の寄与 k_D（転位による応力拡大係数）も考慮した、亀裂先端に実質的に存在する局所的な応力拡大係数である。ここで k_D は、転位の位置、性格（バーガーズベクトルの刃状、ラセン成分の大きさ、符号）が決まれば具体的に計算できる。

このような局部応力拡大係数が存在する時、次式で示される亀裂先端を前進させようとする力（亀裂進展力(エネルギー開放率)）Fc が発生する。

$$F_C = \frac{k_I^2}{E}(1-\nu^2) \qquad (5)$$

この亀裂進展力 Fc が、表面張力（表面エネルギー）γ_S による抵抗力を凌駕する時、破壊が起こる。その臨界条件は次式で与えられる。ここでE,νはそれぞれヤング率，ポアソン比である。

$$F_C = \frac{k_I^2}{E}(1-\nu^2) = 2\gamma_S \qquad (6)$$

現実に我々が計測するパラメータは、外部応力拡大係数 K_I であるから、式(4) を式(6)に代入し、K_I について解き、亀裂進展開始時の K_I すなわち限界応力拡大係数(破壊靭性値)を K_{IC} と表記すると次式を得る。

$$K_{IC} = \sqrt{\frac{2E\gamma_S}{1-\nu^2}} - k_D \qquad (7)$$

上式(7)において、第１項は弾性定数と表面エネルギーとからなり、原子間結合性に直結した項であり、その値をグルフィスレベルと呼ぶ。第２項は上述のように転位による項であり、もし完全脆性破壊が起こり、転位が全く導入されなければ、第２項はゼロとなり、式(7)は通常のグリフィス理論の亀裂進展条件式と等価となる。しかし、一般の金属材料においては転位導入は避け難いものであり、この第２項の評価が重要な意味を持つ。そしてこの式(7)は、これにより転位という微視的結晶格子欠陥が破壊靭性値という巨視的力学物性値に結び付けられるという意味で重要な式である。また外部応力により亀裂先端から発生した転位による k_D は、一般に負の値（外部負荷と逆符号）を持つため、転位の導入により破壊靭性値 K_{IC} は増加することになる。すなわち転位が導入された場合、その転位による k_D は、一般に外力による応力集中を緩和する（遮蔽する）ように働く。図１右図は、それを直感的に示したもので、引張応力により亀裂先端から生成された転位が図１左図のように配置したとき発生する亀裂面に向かう法線応力の分布を計算した結果である。この計算では外力は加えておらず、転位による内部応力場だけである。なお図中の陰影を施した領域は、応力値が負（圧縮）であることを意味する。図中、転位の存在する場所に特異性が現れているが、それに加えて、亀裂先端にも圧縮の応力集中が発生している。すなわち引張外力のもとで導入された転位の内部応力場は圧縮場（k_D<0）として作用する。この圧縮応力場は外力による引張応力集中を緩和（遮蔽）し破壊靭性値を高める。これを転位による応力遮蔽効果と呼ぶ。

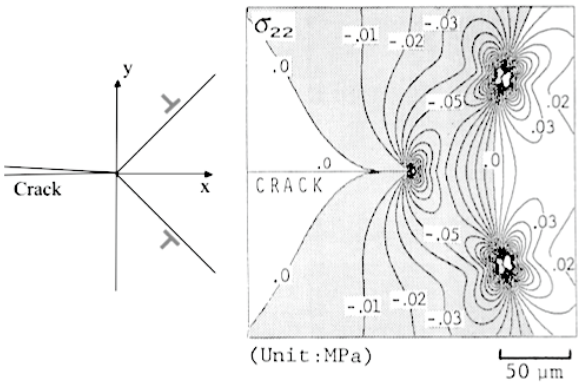


図１　亀裂先端近傍の転位による遮蔽応力場

３．延性–脆性遷移

以上述べてきた転位遮蔽効果に加え、亀裂先端塑性域の形成は転位の移動に律速されると考えることで、フェライト系鉄鋼材料などで見られる温度変化に伴う破壊靭性の変化、すなわち延性―脆性遷移(DBT)現象を議論することが出来る。まず転位が亀裂先端から生成されるか否かの基準は、亀裂先端からの距離 r_c に１本の転位を置き、その転位に作用する力 f_d が正の値になる事とする。

$$f_d = f_A + f_M + \Sigma f_{dd} > 0 \qquad (8)$$

ここで、f_A は外力からの寄与、f_M は亀裂自由表面からの鏡像力、Σf_{dd} は転位間相互作用力の総和で、亀裂から２本目以降に生成された転位について考慮されねばならない。式(8)を満足した転位は、亀裂先端から運動を開始するが、その運動速度は、フェライト系の鉄鋼材料中の転位（ラセン転位）のように比較的高いパイエルス障壁を持つ転位については、次式のアレニウス型の式により表されるとする。

$$v = v_0\left(\frac{\tau_d}{\tau_0}\right)\exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \qquad (9)$$

ここで τ_d はピーチ・ケーラーの式より $\tau_d = f_d/b$ で与えられる(b はバーガーズベクトルの大きさ)。v_0、τ_0 は転位速度の観測実験より得られる定数、Q は転位移動の活性化エネルギーでラセン転位のキンク対の形成に要するエネルギーと言われている。k

はボルツマン定数である。以上の考え方をもとに、亀裂先端からの転位放出に伴う外部応力拡大係数 K_{IC} と局部応力拡大係数 k_I の変化を、模式的に示したものが図２である。

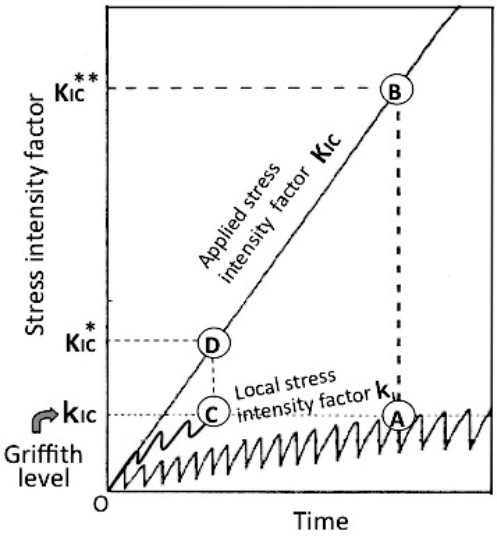


図２　転位放出に伴う局部応力拡大係数の変化

外部応力拡大係数が時間と伴に一定の割合で増加し、亀裂先端から１本目の転位が生成された瞬間に、局部応力拡大係数 k_I は一時的に低下する。放出された転位がすべり面上を運動し、亀裂先端から離れていくと、その遮蔽効果は弱まるため、局部応力拡大係数 k_I は増加に転じ、やがて２本目の転位が放出される。同様のプロセスが次々と繰り返される結果、局部応力拡大係数は、図２に示すような鋸刃状の変化を辿る事になる。図中、原点を O として、OA と OC に沿う２種類の鋸刃状の曲線が描かれているが、これは転位の放出・運動特性に変化が生じた場合を想定したものである。フェライト系の鉄鋼材料のように、転位の運動特性に式(9)で示される大きな温度依存性が存在すると、低温において転位速度が著しく低下し、先行転位の back stress で亀裂先端から放出される転位数が減少する。その結果、遮蔽効果が低減して OC に沿う曲線のように、早期に局部応力拡大係数 k_I が増加する。亀裂進展（つまり破壊）の臨界条件は、局部応力拡大係数 k_I がグリフィスレベルに達すること（式(6)で言えば亀裂進展力 F_c が表面張力２γ_sに等しくなる事）で与えられることから、転位の運動特性の低いケース OC では、破壊の生ずる外部応力拡大係数（すなわち破壊靭性値）は D で示される応力拡大係数のレベル K_{IC}^* となる。これに対して、転位運動特性の向上した OA のケースでは、B で示されるレベル K_{IC}^{**} と、より高い破壊靭性値を示すことになる。このように、転位運動特性の変化によって、材料の BDT が生ずる事になる。

図３はシリコン結晶において転位移動度に変化が生じたことを想定したシミュレーション結果であるが、式(9)中の転位移動の活性化エネルギーを 2,4eV から 1.5eV に変化させたときの遷移挙動の変化である。活性化エネルギーの低下、すなわち転位移動度の増大により、遷移温度の明確な低下が生じている。以上のように、シリコン結晶やフェライト系鉄鋼材料のように転位のパイエルス応力の高い材料においては、転位運動の難易によって、その靭性や延性−脆性遷移が律速されている。すなわちこれら破壊力学特性の改善には、そのような転位論を基盤とした基礎研究が重要であり、今後のさらなる進展が期待される。

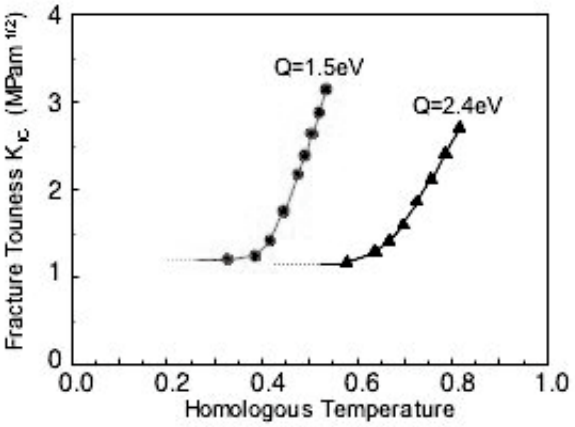


図３　延性—脆性遷移シミュレーション(Si 結晶).
Q：転位移動の活性化エネルギー

参考文献

1) C. St. John：　Philos. Mag.., 32 (1975), 1193 - 212.
2) S. M. Ohr：Mater. Sci. Eng., 72(1985), 1-35
3) R. Thomson ： Solid State Physics vol. 39, Academic Press, New York, 1986, p. 1-129.
4) K. Higashida, M. Tanaka, A. Hartmaier, Y. Hoshino: Mater. Sci. Eng., A 483-484 (2008),13-18.

技術解説

塑性ひずみ増分に応力増分方向依存性を考慮した塑性構成式について

A Study on Plastic Constitutive Law Incorporating Directional Dependence of Plastic Strain Increment on Stress Increment





琉球大学工学部
機械システム工学科　准教授
博士(情報科学) 末吉　敏恭
Toshiyasu Sueyoshi

（株）沖縄エネテック
上江洲　友麻
Yuma Uezu

１．はじめに

自動車パネルなどの薄板材料のプレス加工においては、しわや破断といった成形不良低減のため、シミュレーション技術による予測が行われている。破断現象の良く知られた例であるが、Fig. 1 に示す単軸引張変形を考えると、一様変形（Fig. 1(a)）の後、板幅方向にくびれ出す拡散くびれ（Fig. 1(b)）、局所的に変形が集中する局所くびれ（Fig. 1(c)）が生じた後、ほどなくして分離・破断（Fig. 1(d)）が生じる。これら成形限界に対する予測シミュレーション技術の高度化のためには、加工対象となる材料の変形挙動を精度良く表現できる材料モデル、すなわち塑性構成式が必要である。

構成式とは、材料に生じる応力とひずみを関係づける式であり、弾性構成式として Hooke 則が良く知られているが、材料の降伏現象以降の塑性変形を含む構成式としては、ひずみ増分理論に基づく Prandtl-Reuss 則（以下、J_2F則）と、全ひずみ理論に基づく Henchy 変形論の増分形（以下、J_2D則）が知られている[1]。一般的な弾塑性解析には、負荷・除荷の基準が明確であるとして J_2F則が用いられているが、成形限界予測に多用されている Stören-Rice 理論[2]（以下、S-R 理論）には J_2D則が用いられ、J_2F則より実験に近い結果を与えることが報告されている[3], [4]。この要因について、J_2F則と J_2D則をそれぞれ剛塑性形式で式(1)と式(2)に示し、比較してみる。

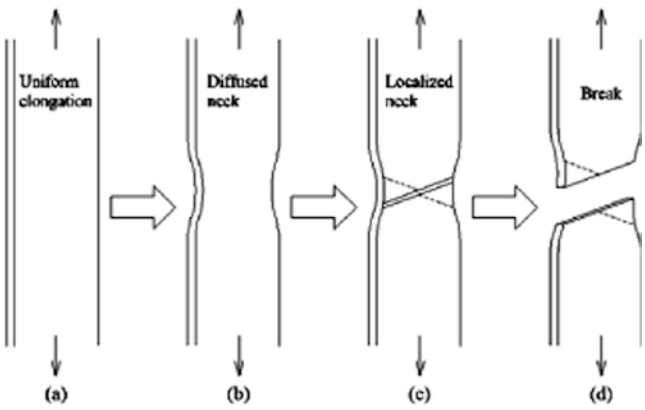


Fig. 1 Illustration as deformation of thin sheet metal with uni-axial tension.

J_2F則：$d\boldsymbol{\epsilon}^p = d\lambda\,\boldsymbol{\sigma}'$　　(1)

J_2D則：$d\boldsymbol{\epsilon}^p = \frac{3}{2}\left[\left(\frac{1}{H'}-\frac{1}{E_s}\right)\frac{d\bar{\sigma}}{\bar{\sigma}}\boldsymbol{\sigma}' + \frac{1}{E_s}d\boldsymbol{\sigma}'\right]$　　(2)

ここで、$d\boldsymbol{\epsilon}^P$は塑性ひずみ増分テンソル、$\boldsymbol{\sigma}'$と$d\boldsymbol{\sigma}'$は現偏差応力テンソルとその増分テンソルであり、その他はスカラー量で、$\bar{\sigma}$と$d\bar{\sigma}$は相当応力とその増分を、$d\lambda$は比例係数、E_sとH'は、相当応力-相当塑性ひずみ曲線の、それぞれセカント係数と接線係数を表す。塑性ひずみ増分方向のみを考えた場合、式(1)の J_2F 則は現偏差応力と塑性ひずみ増分の関係式であり、塑性ひずみ増分方向は現偏差応力方向に一義的に決定され、後続の応力増分方向には全く依存しない。対して、複雑ではあるが、式(2)の J_2D 則は、第二項に示されるように後続の応力増分との関

係をも含んでおり、増分方向が急変した場合にも追随できることがわかる。すなわち、Fig. 1(c)に示すように、一様変形方向から局所せん断帯方向へ、変形が急変するような破断現象の予測には、後続の応力増分方向を考慮することが有効であると考えられる。そこで、塑性ひずみ増分に応力増分方向依存性を考慮した塑性構成式がいくつか提案された[5]~[7]。本稿では、その一つである呉屋-伊藤則[8],[9]の概要について述べ、さらに著者らが構成式の妥当性を検討するために製作している、ハイドロフォーム成形試験機による実証試験装置について紹介する。

２．呉屋−伊藤による応力増分方向依存塑性構成式

圧延加工によって製造される薄板材料は、圧延方向とその直角方向で、一般的に降伏応力などの機械的性質が異なる異方性を示す[10]。呉屋らによって提案された応力増分方向依存塑性構成式[8]は等方性材料によるものであったが、その後、異方性材料に対して拡張がなされた[9]。Ilyushin の偏差応力空間における概念図を Fig. 2 に示す。

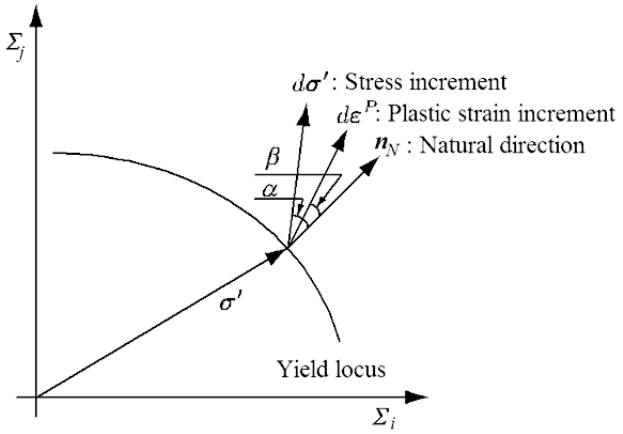


Fig.2 Geometrical relationship among yield locus in Ilyushin's stress space, stress increment, plastic strain increment and measured angle at natural direction vector.

任意の負荷点に対し、偏差応力増分$d\boldsymbol{\sigma}'$から一意に定まる塑性ひずみ増分$d\boldsymbol{\epsilon}^P$において、それらの方向が一致する方向を順方向$\boldsymbol{n}_N$（大きさ$|\boldsymbol{n}_N| = 1$）として定義する。順方向$\boldsymbol{n}_N$と偏差応力増分$d\boldsymbol{\sigma}'$による寄与の「重み付き平均」として、異方性材料に対して拡張された呉屋らによる応力増分方向依存塑性構成式は次式のように構築される（「：」はスカラー積）。

$$H'_N\, d\boldsymbol{\epsilon}^P = \mu(\alpha)\,[K_F(d\boldsymbol{\sigma}' : \boldsymbol{n}_N)\,\boldsymbol{n}_N + K_D\, d\boldsymbol{\sigma}'] \qquad (3)$$

ここで、αは偏差応力増分の順方向$\boldsymbol{n}_N$からの振れ角であり、$\beta(\alpha)$は順方向$\boldsymbol{n}_N$からの塑性ひずみ増分方向を、$\mu(\alpha)$は塑性ひずみ増分の大きさを表す無次元パラメータで、それぞれαの関数である。αおよび$\beta(\alpha)$は、Fig. 2 からわかるように順方向$\boldsymbol{n}_N$からの振れ角として次式により定義される。

$$\alpha \overset{\text{def}}{\equiv} \cos^{-1}\frac{d\boldsymbol{\sigma}' : \boldsymbol{n}_N}{|d\boldsymbol{\sigma}'|},\quad \beta(\alpha) \overset{\text{def}}{\equiv} \cos^{-1}\frac{d\boldsymbol{\epsilon}^P : \boldsymbol{n}_N}{|d\boldsymbol{\epsilon}^P|} \qquad (4)$$

順方向$\boldsymbol{n}_N$における加工硬化係数H'_Nおよび$\mu(\alpha)$に、以下の関係を定義する。

$$\mu(\alpha) \overset{\text{def}}{\equiv} H'_N\,\frac{|d\boldsymbol{\sigma}'|}{|d\boldsymbol{\epsilon}^P|} \qquad (5)$$

式(4)および(5)を式(3)に導入することにより、重み係数K_FおよびK_Dは次式で表すことができる。

$$K_F = \frac{\sin(\alpha-\beta)}{\cos\alpha\,\sin\beta},\quad K_D = \frac{\sin\beta}{\sin\alpha} \qquad (6)$$

提案されている式(3)をシミュレーションで用いるためには、順方向$\boldsymbol{n}_N$を具体的に決定する必要がある。本来、順方向$\boldsymbol{n}_N$を決定するためには、任意の応力状態に対して様々な方向に応力増分を与え、塑性ひずみ増分方向と一致する方向を測定する実験を多数行わなくてはならず、現実的ではない。そこで、著者らは、任意の応力状態に対して順方向$\boldsymbol{n}_N$を規定する関数形を、順方向ポテンシャル関数$g(\boldsymbol{\sigma})$と新たに定義し、任意のスカラー量□を用いて次式で定義した[11]。

$$\boldsymbol{n}_N \overset{\text{def}}{\equiv} \lambda\,\frac{\partial g(\boldsymbol{\sigma})}{\partial \boldsymbol{\sigma}} \qquad (7)$$

順方向ポテンシャル関数$g(\boldsymbol{\sigma})$の具体的な関数形として、最も簡単に異方性を表現できる Hill の応力の二次形式を用い、平面応力状態を仮定すると次式で表現される。

$$g(\boldsymbol{\sigma}) = F_N\sigma_{22}^2 + G_N\sigma_{11}^2 + H_N(\sigma_{11}-\sigma_{22})^2 + N_N\sigma_{12}^2 \qquad (8)$$

式(8)は Hill の二次異方性降伏関数と同形式であるが、それと区別するために、あえて応力の二次形式と呼ぶことにする。F_N～N_Nは、Hill の二次異方性降伏関数と同様に、Lankford の r値（=板幅ひずみ／板厚ひずみ）から決定される係数である。現応力

テンソルと塑性ひずみ増分テンソルを結びつける関係として、降伏関数を塑性ポテンシャルとし、降伏関数（曲線）に対してその法線方向が塑性ひずみ増分方向を示す考え方を関連流れ則[1]というが、順方向$\boldsymbol{n}_N$と順方向ポテンシャル関数$g(\boldsymbol{\sigma})$との関係は、関連流れ則と同様の考え方である。すなわち、順方向ポテンシャル関数$g(\boldsymbol{\sigma})$の法線方向として、順方向$\boldsymbol{n}_N$が規定されることになる。ちなみに式(1)は、Mises の降伏関数$f(\boldsymbol{\sigma})$を塑性ポテンシャルとする関連流れ則$d\boldsymbol{\epsilon}^P = d\lambda \frac{\partial f(\boldsymbol{\sigma})}{\partial \boldsymbol{\sigma}}$であることが知られている[1]。

一方、吉田ら[9]は、筆者らと別の考え方から順方向$\boldsymbol{n}_N$を定義している。式(3)～(6)を幾何学的関係などから整理することによって、任意のスカラー量λ、塑性ひずみ増分の応力増分方向依存性を表す新たなパラメータK_Cを導入し、次式で表現している。

$$\boldsymbol{n}_N \overset{\text{def}}{=} \lambda \left[\frac{\partial f(\boldsymbol{\sigma})}{\partial \boldsymbol{\sigma}} - K_C \frac{d\boldsymbol{\sigma}'}{|d\boldsymbol{\sigma}'|} \right] \quad (9)$$

$$f(\boldsymbol{\sigma}) = F\sigma_{22}^2 + G\sigma_{11}^2 + H(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + N\sigma_{12}^2 \quad (10)$$

ここで、式(9)の第一項目は、式(10)に示す Hill の二次異方性降伏関数をポテンシャルとする従来の関連流れ則と同様の関係を導入しているが、パラメータK_Cについても検討を要する関係となっている。これら応力増分方向依存塑性構成式におけるパラメータ、順方向および順方向ポテンシャルに関して検討を行うために、実験に代わる方法として、アルミニウム材を想定し、結晶塑性理論に基づく有限要素多結晶体モデル[12]による解析結果を利用した数値実験を行った。詳細については文献(11)を参照いただきたいが、材料のもつ異方性の影響により順方向が初期負荷方向から移動することが示され、塑性ひずみ増分方向$\beta(\alpha)$と、塑性ひずみ増分の大きさを表す$\mu(\alpha)$の関数形が検討されている。加えて、順方向ポテンシャル関数$g(\boldsymbol{\sigma})$が、順方向$\boldsymbol{n}_N$を規定する関数としての役割を担えていることが検討されている。また、関連流れ則に対しては、異方性降伏関数の係数を降伏応力のみで決定した場合には、塑性ポテンシャルとしての役割を果たすことはできず、あくまで負荷・除荷の判断基準となるもので降伏判定のみに用いることとし、塑性ひずみ増分方向は、順方向ポテンシャルのような新たなポテンシャル関数を用いることが有用であることが検討されている。式(3)で示される呉屋-伊藤による応力増分方向依存塑性構成式は、順方向と降伏関数を切り離して評価できることから、成形限界予測などに対して精度向上が期待できると考えられる。

３．塑性構成式の実験評価システムの構築[13]

実験によって構成式の精度評価や妥当性の検討を行うためには、試験片に対して、任意の変形経路や負荷経路を与えられるような装置が必要である。そこで著者らは、円管材に内圧負荷と軸力を与えることにより、円周方向と軸方向の二方向変形が可能なハイドロフォーム成形（以下、HF 成形）を用いた構成式の実験評価システムを、制御系および計測系の製作によって構築している。HF 成形とは、金型内側にセットした管材に高圧の液体を流入させつつ、軸方向の変位を与えることで、管材を金型内側形状に倣わせて拡管・成形する加工方法[14]で、近年、自動車等のフレーム製作などに用いられている。本稿では、現在製作中である、画像処理を用いた HF 成形実験時の計測法について検討したので紹介する。

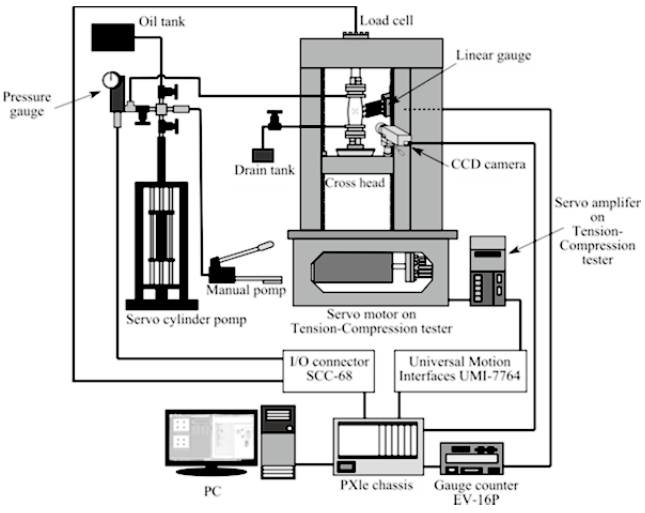


Fig.3 Illustration as experimental apparatus

HF 成形実験装置の概要を Fig. 3 に示す。実験装置は引張圧縮試験機をベースとしており、サーボシリンダポンプにて機械油を送ることで内圧負荷を与え、試験機本体に取り付けたサーボモータよって軸変位を与える構造となっている。試験片には、初

期外径 d_0 =32[mm]、長さ l_0 =210[mm]、肉厚 t_0=2[mm]の純アルミニウム引抜円管（A1070）を使用し、その表面には Fig. 4 に示すマーキングを施してある。内側と外側の各 4 点で有限要素法における四節点アイソパラメトリック要素とみなすことで、軸方向ひずみおよび円周方向ひずみを算出する。制御・計測は、Fig. 5 に示す NATIONAL INSTRUMENTS 社（以下、NI 社）の LabVIEW およびそのハードウエア群によって構成される。ひずみは、CCD カメラから得られる画像を NI 社の Vision Assistant を用いて処理した結果から算出し、応力は、圧力変換器、荷重変換器およびリニアゲージから得られる計測値を用いて算出している。

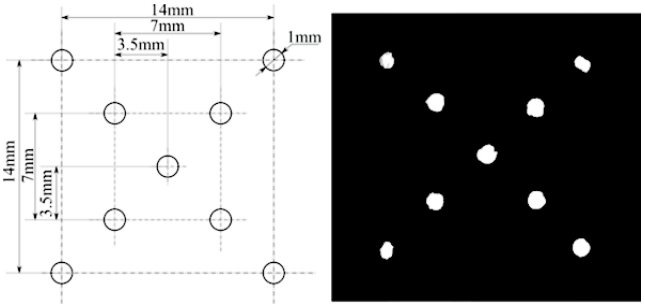


Fig.4 Making pattern on a specimen

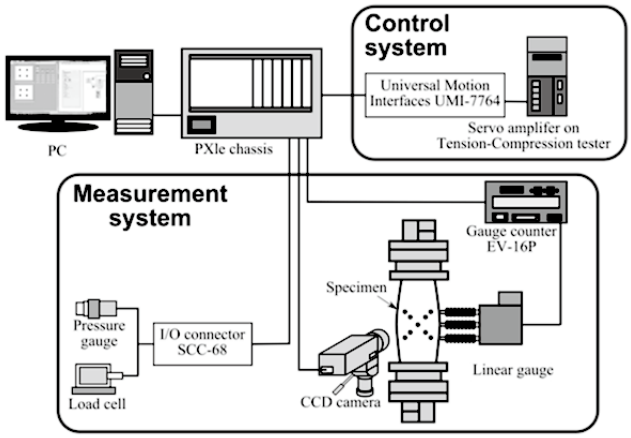


Fig.5 Measurement and Control Systems for experimental apparatus

4．実験評価システムの画像処理による計測結果と精度

実験中、Fig. 4 に示す、曲率を持つ試験片表面に施された点の変位を画像処理によって計測しているが、内圧負荷に伴う拡管のため、固定している CCD カメラと試験片表面との距離が近くなり、焦点距離が変化する。そこで、撮られた二次元画像から三次元的に変化する計測点を捕捉し、実座標へ補正する方法を組み込んだひずみ算出プログラムを作成し、その検討を行った。ちなみに一般的な CCD カメラの 1 画素は長方形であるため、縦横の補正精度に差が出るが、用いた NI 社の CCD カメラは 1 画素が正方形であるため、そのような差は無いという特徴を有している。算出された円周方向ひずみϵ_θから求めた試験片直径と、実際の計測値との比較を Fig. 6 に示す。縦軸に試験片直径 d [mm]を、横軸には実験に要した時間を 1 とした割合を表している。実計測は、算出されたϵ_θ =0.05、0.1、0.15、0.19 の時に、それぞれ内圧を一旦除荷して行った。円周方向ひずみϵ_θから算出した試験片直径は、各実測値とほぼ一致していることから、作成したひずみ算出プログラムは、拡管による焦点距離変化の補正がうまく行われているといえる。

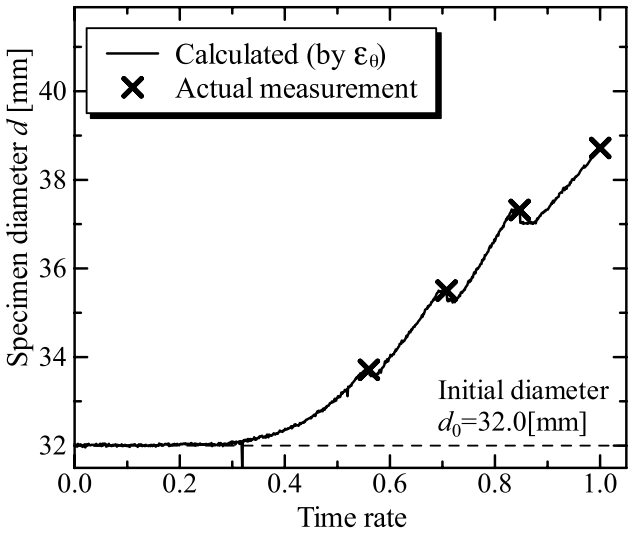


Fig.6 Comparison of specimen diameter d calculated by circumferential strain ϵ_θ and actual measurement

次に、応力算出に必要な曲率半径の計測を、接触式のリニアゲージから CCD カメラによる画像処理による算出法に変更したので、その精度について検討を行った。リニアゲージによる計測では、試験片周囲での装置の取り回しが悪く、また破断した際に圧力媒体がリニアゲージにかかることが考えられる。さらに軸変位を与えた際、試験片チャック部に接触することが想定されるため、画像処理計測に変更することを考えた。画像計測点は、リニアゲージと同じ 3 点の位置と、その間に 2 点を追加した計 5

点であり、画像処理を用いて計測したこれらの点の変位量について、最小二乗法を用いて算出した。それぞれ算出された曲率半径の比較を Fig. 7 に示す。

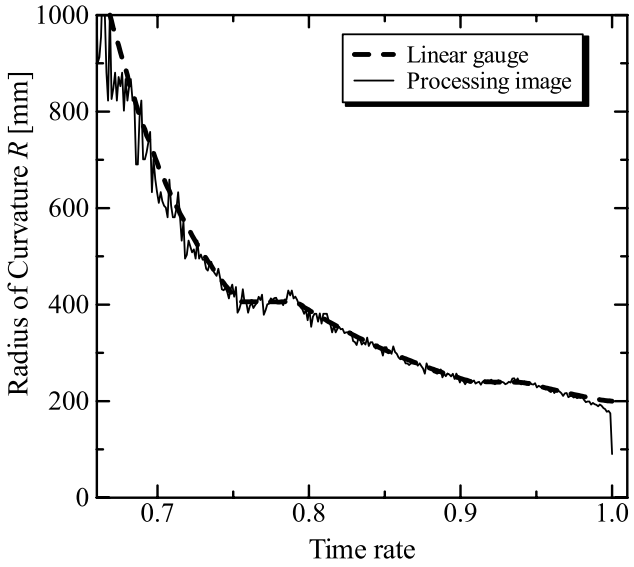


Fig.7 Comparison of radius of curvature R calculated by linear gauge and processing image

実験開始から半ばまでは、計測値が比較的安定していなかったため、実験後半について検討を行っている。画像処理から算出された曲率半径に細かい上下変動が見られるが、これは実験開始時に決定した二値化処理に用いる画像しきい値が、室外からの光量変化によって適正値でなくなることが原因として考えられる。しかし、画像処理から最小二乗法によって得られた曲率半径は、リニアゲージと同様の傾向を示していることがわかる。今後、光量や、CCD カメラの位置、計測点数を増やす等の検討課題を残す結果となった。

本装置の目標は、計測結果により得られた軸方向ひずみおよび円周方向ひずみを、塑性構成式の適用された成形限界線図[15]（Forming Limit Diagram：以下、FLD）と比較し、構成式の妥当性の評価および検討に用いることである。しかし、システム製作中のため、FLD は、一般的な破断限界予測に多用されている S-R 理論を用いて検討を行った。さらに、製作中のシステムでは軸力関係の制御が未完成のため、内圧負荷のみの実験結果である。マーキングの内側の 4 点を用いて算出したひずみ値を Inner とし、外側を用いて算出したものを Outer として、それらのひずみ履歴を Fig. 8 に示す。縦軸に軸方向ひずみϵ_x、横軸に円周方向ひずみϵ_θとしている。内圧負荷しか与えていないため、ひずみ履歴は円周方向ひずみϵ_θ軸上に遷移していることがわかる。枠内の拡大図を見ると、円周方向ひずみϵ_θ=0.15 付近から軸方向ひずみϵ_xが大きくなっているが、これは内圧負荷による拡管の際、変形は円周方向のみだけでなく、曲率を持つことで軸方向に引張変形が生じるためである。軸変位を制御できるようにシステム構築ができれば、平面ひずみ状態での変形を維持することが可能となり、ひずみ履歴は円周方向ひずみϵ_θ軸上へ分布することが可能となる。S-R 理論との差に関しては、理論値の計算に加工硬化指数 n=0.26 としたが、これはアルミニウム材に

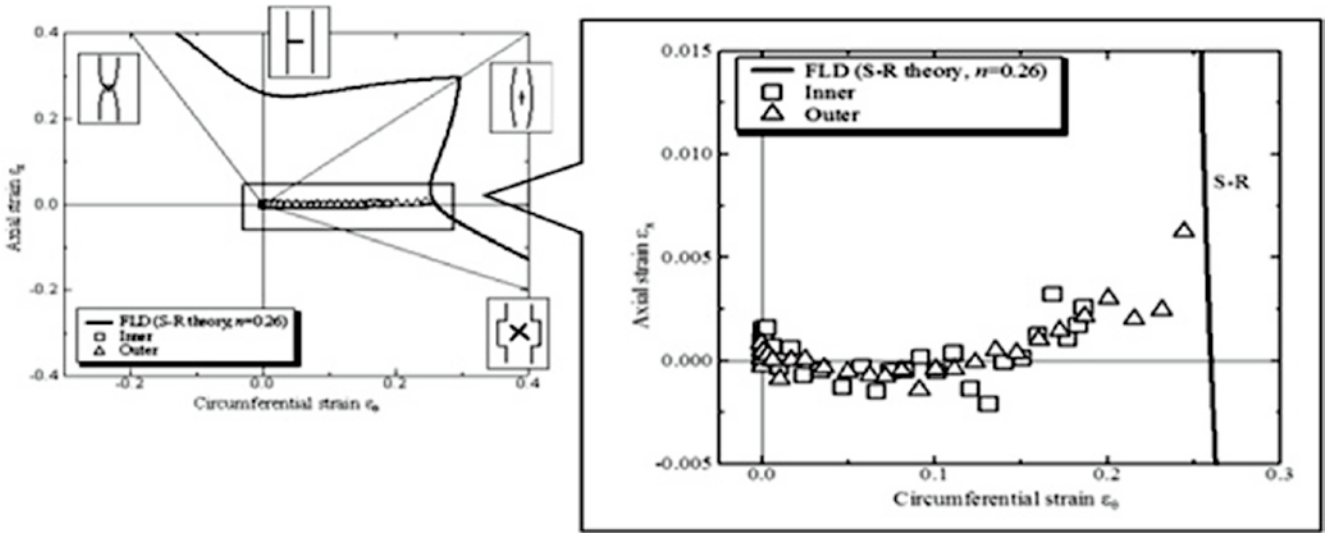


Fig.8 Strain path diagram with FLD calculated by S-R theory

おける一般的な値を用いており、今後、実験で使用している試験片を用いた引張試験等を行うことで n 値を決定していく必要がある。また、S-R 理論は等方性材料を前提としているため、今回用いている試験片の異方性の影響がないとは言えない。さらに、Fig. 9 に示す内圧 p[MPa]と円周方向ひずみϵ_θとの線図では、円周方向ひずみϵ_θ=0.04 付近から破断までの間に、内圧変化が 7.0～7.7[MPa]と狭く、一気に変形が進んでいることがわかる。今回は内圧負荷を与える機械油の送り量が一定速度であったため、変形と共に送り量を制御できるようなシステムの構築が必要であると考える。

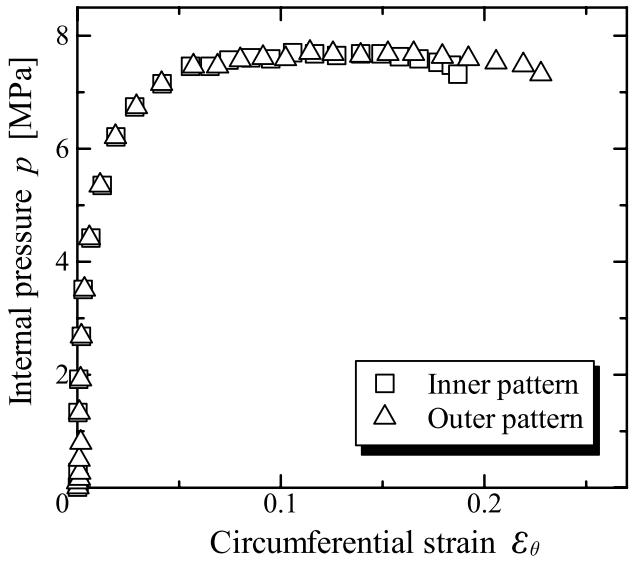


Fig.9 Internal pressure p - circumferential strain ϵ_θ Curves

５．おわりに

本稿では、異方性材料に適用された呉屋-伊藤によって提案された応力増分方向依存塑性構成式について紹介した。呉屋-伊藤則は、古典的構成式にみられる、降伏関数と塑性ひずみ増分方向を決定する塑性ポテンシャル関数が同一である関連流れ則とは異なり、除荷・負荷判定を行うべき降伏関数と塑性ひずみ増分方向を決定する関数とを分離して評価できることから、経路急変を伴うような成形限界予測などに対して精度向上が期待できる。また、研究室にて製作中の構成式の実験評価システムについては、軸力と内圧負荷の制御系の構築が急がれるものの、拡管に伴う焦点距離補正機能が活かされ、画像処理による計測とひずみ算出が可能であることを紹介した。今後も、研究室所属学生と共に、実験評価ならびに成形限界予測や弾塑性解析などのシミュレーションへの適用を目的に構成式に関する取り組みを進めるつもりである。

参考文献

1) 後藤學、塑性学、コロナ社、(1982).
2) Stören, S. and Rice, J.R., *J. Mech. Phys. Solids*, 23, (1975), 421-441.
3) 伊藤耿一、塑性と加工、28-323、(1987)、1222-1229.
4) Stowell, E.Z., *NACA Tech. Note*, No.1556, (1948).
5) Christoffersen, J. and Hutchinson, J.W., *J. Mech. Phys. Solids*, 27, (1979), 465-487.
6) 後藤學、機論 A、47-424、(1981)、1389-1397.
7) 後藤學、機論 A、48-428、(1982)、493-501.
8) 呉屋守章、伊藤耿一、機論 A、54-504、(1988)、1617-1622.
9) 吉田亨、伊藤耿一、栗山幸久、臼田松男、塑性と加工、42-488、(2001)、919-923.
10) Hill, R., *Proc. R. Soc. Lond., Ser. A*, 193, (1948), 281-297.
11) 末吉敏恭、呉屋守章、伊藤耿一、宮城清宏、機論 A、67-663、(2001)、1754-1759.
12) Goya, M. and Ito, K., *JSME Int. J., Ser. A*, 40-2, (1997), 169-178.
13) 上江洲友麻、琉球大学大学院修士論文、(2011).
14) 淵澤定克、塑性と加工、45-527、(2004)、974-978.
15) 橋本浩二、塑性と加工、41-473、(2000)、527-534.

技術解説

高温超伝導体の線材化とその応用

Development of High-Temperature
Superconducting Wire and Its Applications

九州工業大学 大学院
工学研究院　物質工学研究系
教授

工学博士　松本　要
Kaname Matsumoto



１．まえがき

20 世紀末に、世紀の大発見と謳われた高温超伝導体の発見（1986 年）があった。液体窒素温度（77 K）で電気抵抗ゼロ、永久電流、ジョセフソン効果といった巨視的量子現象を実現する高温超伝導体は、種々の産業に革命を起こす『夢の材料』であると考えられた。しかし、高温超伝導研究はその後停滞期を迎える。すなわち、高温超伝導体にゼロ抵抗を保ったまま流せる電流密度の上限値（臨界電流密度 J_c）が、当初、77 K において数 10 A/cm^2 と極端に低かったからだ。通常の銅線にも、およそ 5×10^2 A/cm^2 程度の電流が流せることを考えるとこれは深刻な問題である。超伝導応用には線材が不可欠だが、大電流を流せる高温超伝導線材の開発は困難を極めると予想された。

しかし発見後 25 年が経過し、様々なブレークスルーを経て、現在 10^6 A/cm^2 を大きく超える J_c を持つ長尺の高温超伝導線材が日米で大量生産できるようになってきた。これらを用いて、大容量電力ケーブルや時速 550 km 以上で走行する磁気浮上列車等々の実証試験が次々と行われるまでになった。高温超伝導が長い研究開発の時を経て、夢の材料として再び表舞台に姿を現してきたといえる。エネルギー・環境・経済のトリレンマ克服が議論される中で、多くの可能性を秘めた高温超伝導が進化して再登場してきたのは朗報だ。ここでは、高温超伝導の進展を阻んできた粒界問題、線材開発におけるブレークスルー、J_c を向上させるために重要なピン止め技術、そして 21 世紀のエネルギー問題と超伝導との関わりについて解説する。

２．高温超伝導体の特徴と粒界問題

高温超伝導体は、従来の金属系超伝導体に比べて、①臨界温度 T_c がきわめて高い、②金属系超伝導体に比べてキャリア密度が低い、③セラミックスであるために機械的にもろい、④コヒーレンス長 ξ が大変短い、そして、⑤結晶の層状構造に伴って二次元性が顕著、などといった特徴がある。

常温では水は液体状態でランダムな構造を持つが、0℃以下で氷となり、固体という“硬さ”を持った秩序状態になる。これは相転移とよばれる現象である。金属中の電子系もある温度（T_c）以下に冷却されると相転移を起こし、電気抵抗ゼロなどの巨視的量子現象が現れる。これが超伝導現象である。このとき電子系にはある種の秩序（秩序パラメータという）が形成され、“硬さ”を獲得した状態になっている。すなわち T_c 以上では電子系は柔らかく、T_c 以下で硬い。硬い秩序パラメータが変化できる空間的な最小距離をコヒーレンス長 ξ という。従来の金属系超伝導体における ξ は 5 nm のレベルだが、高温超伝導体においては 1 nm と非常に小さい。その後このことが応用上大きな問題となる。

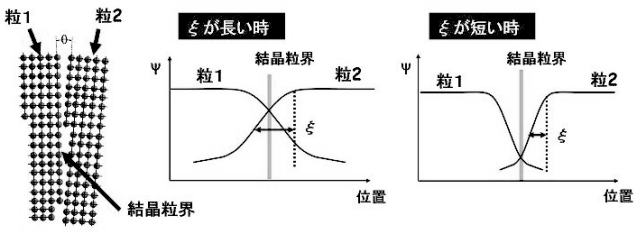


図１　結晶粒界における秩序パラメータ―の変化

図１は ξ の大きさと結晶粒界の関係を表したものである。結晶粒の方位差に依存して粒界には多数の

隙間（転位）が存在することになる。ξが長い場合には、この隙間の存在は無視できるが、短いと粒界における隙間の影響を強く受け、そこで秩序パラメータが大きく減少してしまう。そのため粒界では超伝導特性が大きく劣化し、ゼロ抵抗の超伝導電流が流れにくくなるのである。

一般に超伝導線材は、異なる方位を持った多数の高温超伝導結晶が連なった多結晶体から形成される。個々の結晶粒内の J_c は 10^6A/cm^2 以上と高いことが分かっているが、短いξの影響で超伝導電流は、多数の結晶粒界からなる線材の中を、端から端まで通り抜けることができず、線材に流れる J_c は急激に劣化してしまう。これが粒界問題であり、高温超伝導線材開発においてこの粒界問題が長い間立ちはだかることとなった。

３．線材開発におけるブレークスルー

粒界問題のため、当初欧米は高温超伝導の応用に関しては悲観的だった。しかし日本のグループが長年の研究を続けた結果、二つの重要なブレークスルーが達成された[1]。

最初の成功が 110 K の T_c を持つ $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ を用いた Bi 系線材（Bi2223）の開発である。Bi2223 は CuO_2 からなる二次元的なシートが重なった層状構造をした物質であるが、シート間の結合が弱いために二次元性が強く、かつ大変劈開しやすい。そのため圧延加工しやすく、結晶粒の方位が揃うようになり、粒界問題が軽減されるようになった。現在では銀シース法と呼ばれる手法で、10^4〜10^5A/cm^2 の J_c（ゼロ抵抗、77 K）を持つ km 長クラスの高温超伝導テープが大量生産できるようになっている。

もう一つのブレークスルーは 92 K の T_c を持つ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) を用いた Y 系線材である。Y 系線材は、Bi 系を越える磁場中 J_c 特性を有す。Y 系は Bi 系に比べて CuO_2 シート間の結合が強いため、二次元性というよりむしろ弱い三次元性を持つといえる。このため二次元性の強い Bi 系では温度や磁場のゆらぎの影響が大きいが、二次元性の弱い Y 系ではこれらの影響が軽減され、磁場中特性が良くなるのである。

しかし Y 系は Bi 系と違って劈開しづらく、圧延加工が難しい。そのため粒界問題の解決に向けては、粒界そのものをなくすエピタキシャル薄膜手法が採用されることとなった。これを 2 軸配向化技術という。その手法としては、図 2 に示すように、IBAD（Ion Beam Assisted Deposition）法と RABiTS (Rolling Assisted Biaxially-Textured Substrates) 法とがある。IBAD 法はイオンビームアシストをしながら 2 軸配向した酸化物バッファを金属テープ上に形成し、そのうえに Y 系薄膜をエピタキシャル成長させる。RABiTS 法では Ni 合金基板を圧延と熱処理によって立方体集合組織化し、その表面に酸化物バッファと Y 系薄膜を順次エピタキシャル成長させる。どちらの方法においても Y 系線材は 2 軸配向化し、粒界の影響をほとんどなくし、J_c>10^6 A/cm^2（77 K、ゼロ磁場）を持つ km 長クラスの線材が年間数 10 km 製造できるレベルにまでなっている。かつて、km 長にわたってほぼ単結晶という材料が製造された例はない。Y 系線材はその点でも画期的な技術である。

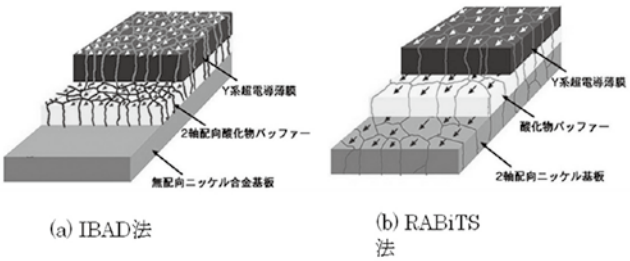


図2　IBAD 法と RABiTS 法の模式図

Bi 系や Y 系線材を用いた応用は、すでに大容量・低損失の電力ケーブル、電力平準化・貯蔵用の超伝導エネルギー貯蔵（SMES）、高効率・コンパクトの船舶用・風力発電用モータ、また高効率輸送としての超伝導磁気浮上列車など多岐にわたって検討されており、その出番を待っている。

４．ピン止め技術

高温超伝導体のような第Ⅱ種超伝導体に下部臨界磁場（B_{c1}）以上の磁場 B を印加すると、チューブ状の量子化磁束が磁束線格子を組んで超伝導体中に侵入する。量子化磁束は T_c 以下において、半径がロンドン侵入長λの遮蔽電流部分と、コヒーレンス長ξの半径のコアを持っており、上部臨界磁場

$B_{c2}=\phi_0/2\pi\zeta^2$以下の磁場まで超伝導が維持される。ここで$\Phi_0$は磁束量子である。また超伝導体は内部に$\nabla\times B=\mu_0 J$の巨視的な量子化磁束の密度勾配があるときにゼロ抵抗の超伝導電流を運ぶことができる。ここでμ_0は真空の透磁率である。ゼロ抵抗電流の最大値がJ_cである。

この磁束密度の勾配は、超伝導体中の微細な結晶欠陥による量子化磁束のピン止めによって引き起こされる。ここで、外部から印加された磁場や電流の変化といった磁束線格子を動かそうとする力に対して、磁束線格子が超伝導体中のひずみや不純物などの欠陥に引っかかって動かない現象をピン止めと呼ぶ。実用超伝導体においてピン止め制御は大変重要な技術である。

物性研究に用いられる純粋な高温超伝導単結晶には、酸素欠損や双晶などの結晶欠陥が存在するものの、そのJ_cは低い。それは、これら欠陥によるピン止め力が弱いことを意味する。一方、非平衡プロセスを経由して作製される高温超伝導薄膜には、成膜中に自然に形成される種々の結晶欠陥、すなわち転位、各種の結晶粒界、組成不純物、微細析出物、ボイドなどが高密度に存在し、これら結晶欠陥が量子化磁束のピン止め点として作用し、単結晶を大きく超える高いJ_cを示すものと考えられる。

従来の研究によれば、2軸配向したY系薄膜においては、特に、らせん転位や刃状転位が効果的なピン止め点であると考えられている。Y系高温超伝導体のζは1 nm程度と短いが、転位コアは絶縁体であり、その直径も1〜3 nmなので量子化磁束が転位に捕捉された場合には強いピン止め力を与える。実験的にも転位密度が増えるにつれて薄膜のJ_cが増大することが分かっている。

前節で述べたように、日米欧の3極の研究者が、高度に2軸配向した長尺の高温超伝導線材を実現するため、これまで長期に渡って地道な研究を続けてきた。その甲斐あって、ここに来て実用的な長尺のBi系線材およびY系線材が製造できるようになってきた。結晶粒界の悪影響を取り除き、超伝導電流を流す舞台はできたとも言える。しかし電流を流す通路ができただけではJ_cの大きさは不十分である。現在では、いかにして高温超伝導線材のJ_cを向上させるかが大きな課題となっている。

J_cの設計で重要なのは、超伝導体中の量子化磁束をすべて確実にピン止めすることであろう。例えば磁気浮上列車に必要な磁場である5 Tの磁場中において、超伝導体中には断面積1 cm^2当りに2,500億本の量子化磁束が存在する。これらをすべて確実にピン止めする技術が必要である。そのため、ナノテクノロジーを用いて量子化磁束のピン止め制御を行う研究が大変重要になっている。

５．電流磁気特性向上の試み

これまで、高温超伝導単結晶に高エネルギーの重イオンを照射してコラムナー欠陥を形成し、これをピン止めとして磁束ダイナミクスを調べる研究が盛んに行われてきた。またリソグラフィーを用いてピン止めを導入する研究もある。これらの方法はトップダウン的手法であり、線材の製造方法としてはコストが高く実用的ではない。そのため結晶成長プロセス中、あるいは後熱処理等によって薄膜中にピン止め点を導入するボトムアップ的な簡便な方法が必要となっていた。

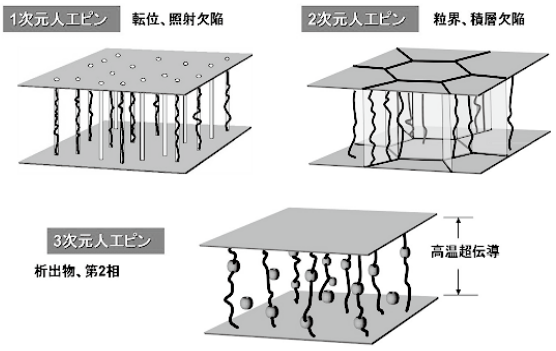
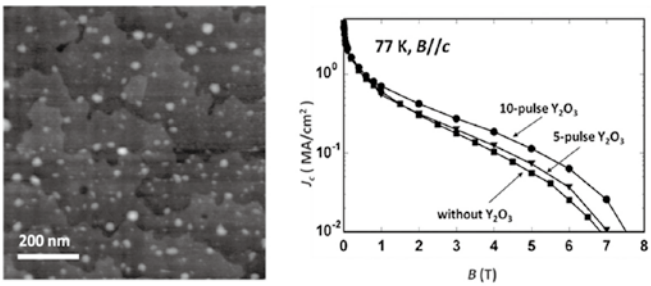


図３　各種人工ピンの模式図

筆者らは薄膜成長にナノ組織制御を施すことによって、長年、Y系薄膜中に人工的な結晶欠陥を高密度に導入するボトムアップ的なプロセス開発を進めてきた[2]。こうして導入された結晶欠陥は人工ピン（Artificial Pinning Center：APC）と呼ばれる。人工ピン法では最大のJ_cが得られるように、ナノスケールの結晶欠陥の分布や密度を理論に基づいて設計し、薄膜中に導入することを可能にする。Bi系においても同様に、効果的な人工ピンを導入することで数倍程度のJ_c向上が期待できよう。人工ピン

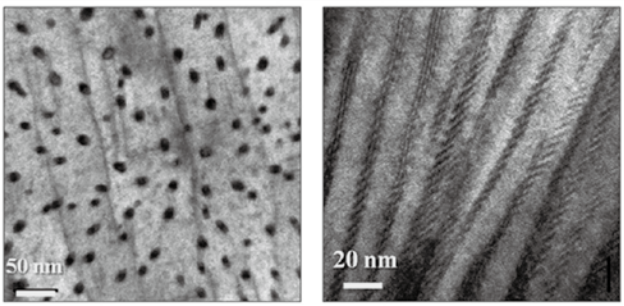
として利用できる結晶欠陥を次元性で分類すると、図 3 に示すように、転位やコラムナー欠陥のような 1 次元人工ピン、小傾角粒界の転位列や大きな析出物表面などの 2 次元人工ピン、そしてξと同等スケールの析出物や異相などの 3 次元人工ピンなどがある。



(a) ナノアイランドAFM像　(b) J_cの磁場中特性

図４　Y_2O_3 ナノアイランド導入による J_c 増大効果

最初に、人工ピン導入の一例として Y 系薄膜における Y_2O_3 ナノアイランドを用いた基板表面修飾法を紹介する。この方法では基板上にあらかじめ Y_2O_3 ナノアイランドを形成し、これらを起点として Y 系薄膜中に転位等の 1 次元人工ピンを高密度に導入する。図 4 に $SrTiO_3$ 単結晶基板上の Y_2O_3 ナノアイランドの一例を示す。アイランドの直径は約 25 nm、高さ 3 nm であり、その密度は自然に導入される転位密度よりかなり大きい。得られた人工ピンを有する Y 系薄膜と、自然に導入されたピンのみを含む純 Y 系薄膜の 77 K の磁場中 J_c 特性を比較すると、ナノアイランドの密度向上に従って J_c が数倍向上していることが分かる。



(a) 薄膜表面　(b) 薄膜断面

図５　YBCO 薄膜中にドーピングされた $BaSnO_3$ ナノロッドの電子顕微鏡写真

またこれ以外にも、スイッチングターゲット法や混合ターゲット法がある。前者では、パルスレーザー蒸着 (PLD) 法において、Y 系とピン止め点となる別のターゲットを用意し交互に蒸着して多層膜を作製する。ピン止め層の厚さを数 nm とすると、ピン止め物質は Y 系薄膜上でアイランド成長した微細な島となって 3 次元人工ピンとして膜中に取り込まれていく。一方、後者では Y 系と反応しない Y_2O_3 や $BaZrO_3$ を Y 系ターゲット中に添加して混合ターゲットとし、PLD 法で薄膜を形成すると膜中にこれらがナノ粒子となって分散し、ドーピングされるというものである。その後、$BaZrO_3$ や $BaSnO_3$ が YBCO 薄膜中で、直径 5〜10 nm のナノロッドを形成することが発見され盛んに研究されるようになった。この発見は材料科学的にも大変興味深いものである。図 5 に示すように、ナノロッドは c 軸に平行であり大変強力なピン止め点として作用する。$BaSnO_3$ ナノロッドのドーピングにより、ドーピングなしの場合に比べて 10 倍以上の J_c の飛躍的向上が達成されている[3]。

図 6 には、2 軸配向化と人工ピンによる Y 系線材の磁場中 J_c 特性向上の変遷を示した。現在、77 K で得られている最高の J_c 特性は、4.2 K の金属系 NbTi 線材の J_c 特性を上回っている。いずれ人工ピンを導入した高温超伝導線材を用いて、65~77 K において、5〜10 T を発生する超伝導コイルが試作されるだろう。人工ピンの基礎特性はすでにそれが可能であることを示している。

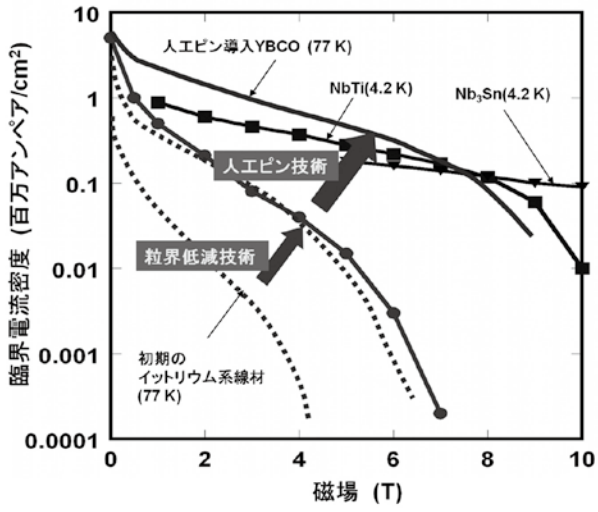


図６　2 軸配向と人工ピンによる Y 系線材の J_c 特性向上

さらに、人工ピンを導入した高温超伝導の 77 K 以下の低温における J_c 特性は目を見張るものがあり、数 10 T の領域にわたり従来材料では達成できない高 J_c を実現することが可能である。高強度金属基板の利用と大電流容量線材化技術の進歩によって、将来の高磁場応用コイル、例えば商用核融合装置などにも有望な手法となるだろう。

６．高温超伝導とエネルギー問題

21 世紀を迎えエネルギー・環境問題がより顕在化し、人類の将来に警鐘が鳴らされつつある。このため地球環境に負荷をかけず、人類の持続的発展と幸福のために十分なエネルギーや経済活動を行うことを可能とする高度な科学技術の実現が望まれている。現在の科学技術文明は、その多くを石油、石炭、天然ガス、原子力、水力などのエネルギー源に依存しており、発電、輸送、産業機器等、どれを取ってもこれらのエネルギーがなければ維持できない。しかし、これまで大量消費されてきた石油は枯渇していくと考えられており、石炭の大量消費は CO_2 排出の問題がある。また福島の原発事故以来、原子力の積極的展開には歯止めがかかり、より安全・安心な技術が確立するまで待たねばならないだろう。

こうして、石油などと違って無尽蔵にあり、CO_2 排出の問題も軽減できる太陽光や風力などの再生可能エネルギーの利用が世界中で注目されている。しかし現在の太陽光発電や風力発電は不安定で規模が小さくコストも高いので、一国の基幹エネルギーとして利用していくのは大変難しい。しかしながら、21 世紀において人類は、これらのエネルギー源を低コストで利用できる新技術を生み出し、今後利用していかなければならないのも事実である。

再生可能エネルギーの問題はエネルギー密度が低く、天候に左右され不安定なことである。そのため、十分なエネルギーを得るためには、海洋や砂漠などの広大な地域に風力や太陽光の発電設備を多数設置し、電力を広くかき集める必要がある。この場合、遠隔地の都市部へ電力を送るためには、電気抵抗ゼロでエネルギー損失のない超伝導電力ケーブルで直流送電するのが有効だろう。また、不安定な再生可能エネルギーの弱点を補うには、蓄電技術の大幅な発展がかかせない。現在、蓄電技術としてリチウムイオン電池や NAS 電池などが注目されているが、超伝導の永久電流モードを用いた大型超伝導電力貯蔵 SMES も大きな可能性を有している。

環境への負荷が小さく省エネにも効果的な高温超伝導は、将来の電力エネルギー技術として重要な役割を果たすと考えられる。こうした 21 世紀の高度な科学技術構築のためにも、低コスト線材製造技術の一層の向上と、ピン止め制御による性能向上が大変重要な鍵を握っている。

参考文献

1) 長村光造，松本　要：応用物理 73, 3 (2004).
2) 松本　要：応用物理 77, 19 (2008).
3) K. Matsumoto and P. Mele, Supercond. Sci. Technol. 23, 014001 (2010).

技術解説

フジコーの高性能光触媒技術による生活空間への取り組み

The Life Space by the High Efficiency Photocatalyst Technology of Fujico

株式会社フジコー
技術開発センター
取締役　センター長

博士(工学)　永吉　英昭
Hideaki Nagayoshi



１．緒言

弊社(㈱フジコー)の超緻密超密着溶射技術による光触媒技術は、平成 18 年から社内でまず評価をスタートし、様々な場所での実証評価が行われ、その中の一つとして、これまで耐久性に問題のあった床への実証も行われてきた。また、蛍光灯の光のような可視光でも、さまざまな有害菌を殺菌することのできる材料開発に成功し、大腸菌や一般細菌による人間の尿を分解してアンモニアの異臭を発生させる根源を無くすことにも成功している。その後、生活空間の床・壁・天井などの内装材での実例や弊社独自の溶射により表面処理されたアルミ繊維フィルターを応用した空気清浄機も開発され、高殺菌性能と VOC の有害物質の完全分解性能の両面を兼ね備えた効果も確認されている。

これらの高性能光触媒製品を総称して強殺菌性能を持つ材料の意味で「MaSSC」（Material with Storong Sterilization Capability）を登録商標として新たなブランドがスタートした。

床用のタイルや壁・天井材のボードなどの内装材製品は「MaSSC シールド」、空気清浄機や空調設備関係は「MaSSC クリーン」の商標で登録している。

平成 23 年に入り、病院や学校などの浮遊菌の変化を調査したところ、弊社の MaSSC クリーンの空気清浄機と内装材 MaSSC シールドの併用によって、数分で浮遊菌を 400CFU/m³以下に抑制することが確認できた。この知見から、人の生活空間などの院内感染だけではなく、口蹄疫や鳥インフルエンザなどの家畜への感染を抑制する可能性の実証が始まろうとしている。以上の経緯をこの場をお借りして、報告したい。

２．環境調査及び研究

2.1 社内での実証評価

平成 18 年の 1 月に、北九州市立大学による可視光対応型タイルで 1000 万個／cm² 以上の大腸菌が数分で完全に死滅することが確認できた後、社内での実証評価を開始した。まず、技術開発センター建屋内のトイレや自社関連の介護施設内の厨房の床、さらに平成 19 年 10 月には、4 階建介護施設の新館の 9 ヶ所のトイレ床への実証評価を行った。図 1 に介護施設 4 階建新館の外観写真を示す。



図 1　㈱フジケア：新館（4 階建）

図 2 は、実際のトイレへ殺菌タイルである MaSSC シールド殺菌タイルの施工後の設置状況を示している。

表 1 に、通常の殺菌性能の無いタイルの場合と殺菌タイルを施工した場合の一般細菌の検査結果を示す。通常の殺菌性能のないタイルは、2 月 25 日から次亜塩素酸を使用したことによる菌の検出が認められない状態の ND 値を示しているが、次亜



図 2　MaSSC シールドタイル施工状況

表 1　従来ﾀｲﾙと MaSSC ｼｰﾙﾄﾞﾀｲﾙの殺菌結果

《トイレ・一般細菌数》　従来タイル

月日	サンプル	細菌数 [CFU/100 cm²]	備考
2月25日	A1	2.0×10²	室温:23.2℃ 湿度:48%
	A2	N.D.	0.025%次亜塩素酸清掃直前
	A1	N.D.	室温:23.2℃ 湿度:48%
	A2	N.D.	0.025%次亜塩素酸清掃直後
2月26日	A1	N.D.	室温:20.0℃ 湿度:47%
	A2	N.D.	午前中、ハイター洗浄。
2月27日	A1	8.2×10⁷	室温:21.7℃ 湿度:33%
	A2	7.0×10²	
2月29日	A1	N.D.	室温:23.0℃ 湿度:31%
	A2	4.2×10⁴	サンプリング場所、変更。
3月3日	A1	N.D.	室温:21.3℃ 湿度:38%
	A2	N.D.	消臭・洗浄。

《トイレ・一般細菌数》　MaSSC シールドタイル

月日	サンプル	細菌数 [CFU/100 cm²]	備考
2月25日	B1	N.D.	室温:23.2℃ 湿度:48%
	B2	N.D.	0.025%次亜塩素酸清掃直前
	B1	N.D.	室温:23.2℃ 湿度:48%
	B2	N.D.	0.025%次亜塩素酸清掃直後
2月26日	B1	N.D.	室温:20.0℃ 湿度:47%
	B2	N.D.	
2月27日	B1	N.D.	室温:21.7℃ 湿度:33%
	B2	N.D.	
2月29日	B1	N.D.	室温:23.0℃ 湿度:31%
	B2	N.D.	
3月3日	B1	N.D.	室温:21.3℃ 湿度:38%
	B2	N.D.	

塩素酸の使用を止めた途端、一般細菌の増殖が認められ、800 万個／cm² 以上になることが分かる。一方、MaSSC シールド殺菌タイルが施工された部分では、2 月 25 日から次亜塩素酸を使用した場合は当然一般細菌の検出は ND として確認できないが、次亜塩素酸を使用しない場合でも菌は検出されない状態が続いていることが確認できる。

蛍光灯の光である可視光の照度(lux)と自社の MaSSC シールド殺菌タイルの殺菌性能を確認するため、弊社内の技術開発センター内トイレで確認を行った。図 3 に男子トイレの小便器前の床にアイボリーの MaSSC タイルを設置している写真を示す。



図 3　技術開発ｾﾝﾀｰ男子ﾄｲﾚでのﾀｲﾙ殺菌試験

図 4 に光触媒表面処理の有無による照度(lux)と一般細菌の分布との関係を示している。3hr 経過の状況では 550lux 以上ですでに菌が 500 ヶ/ cm² 以下で、210lux では一般タイルでは 6400 ヶ/ cm² 存在が確認できたが、MaSSC タイルでも 3200 ヶ/ cm² 存在している。しかし、48hr 経過時点で、MaSSC タイルは 210lux の低照度でも菌が 500 ヶ/ cm² 以下となっていることが分かる。

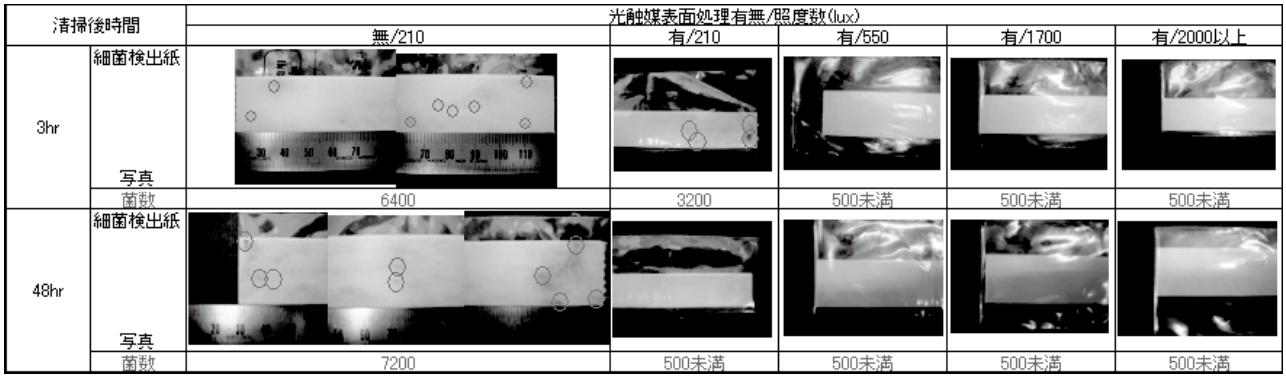


図 4　照度(lux)と菌との関係

図 5 に本社２階部の殺菌性能の無い通常タイルが施工されているトイレ空間で、自社の高殺菌性能と VOC などの有害物質を完全分解する性能の両面を兼ね備えた空気清浄機を使用し、浮遊菌の殺菌による効果が、床面の菌の削減の効果へと波及することを確認した。



図 5　本社 2 階男子トイレ

表 2 にその結果を示す。この表の菌数は、浮遊した菌ではなく、床面での拭き取り法により菌数を確認した結果である。この結果が示すように、殺菌性能のある空気清浄機によって空間に浮遊する菌を殺菌することにより床に存在する菌も大きく削減することが確認できた。

2.2 社外での実証評価

前項で説明したように平成 18 年～19 年の約 2 年間社内において可視光での殺菌効果や VOC の分解性能・脱臭効果を確認し、それらの性能が確実に維持されることも実証されていた。そのタイミングで平成 20 年 8 月に北九州市小倉の繁華街にあるモノレール平和通り駅の特に男子トイレがアンモニア臭などひどいので何とかしたいとの相談が北九州市よりあった。そこで、現地を調査した際、臭気の相対値を測る臭いセンサーで測定したところ、一般人の鼻の位置で、女子トイレが 40 以下に対し、男子トイレは 70 位であり、天井付近では 200 以上の値であることが確認できた。そこで、モノレール関係者と相談させていただき、男子トイレの床に MaSSC シールド殺菌タイルを全面に施工することになり、平成 21 年 2 月に施工が行われた。平成 23 年 10 月現在、施工後 3 年目になるが、不快な臭いがほとんどない状態が続いており、床に存在する細菌が人間の尿をアンモニアに分解することが異臭につながっていることから、その異臭を根元から断つことを初めて対外的に実証することになった。平成 21 年 2 月に施工引き渡しした後、その年の 6 月にその効果を一般市民から RKB テレビ局が聞きつけ、約 4 分間にわたる報道が行われた。その際の主な映像と施工直後の毎日新聞記事を図 6 に示す。

モノレール平和通り駅の男子トイレでの異臭は治まったが、従来タイルが施工されたままの女子トイレの方が臭いが気になるとのことで、モノレール側からご要望があり、平成 23 年 2 月に MaSSC シールド殺菌タイルを施工させていただいた。図 7 に平和通り駅女子トイレの施工後の写真を示す。

モノレール平和通り駅の男子トイレで施工を行っている時期の平成 21 年 2 月頃、北九州市門司区にある知的障害者施設のトイレでも同じようなア

表 2　MaSSC ｸﾘｰﾝ清浄機使用時の床面付着菌との関係

測定日	平成20年7月31日		平成20年8月13日		平成20年8月20日	
使用状況	空気清浄機なし		空気清浄機　弱運転		空気清浄機　強運転	
測定位置	一般細菌（個/cm2）	大腸菌群（個/cm2）	一般細菌（個/cm2）	大腸菌群（個/cm2）	一般細菌（個/cm2）	大腸菌群（個/cm2）
A	11000	0	49	未実施	110	未実施
B	2500	0	11		24	
C	9700	0	23		40	
D	4700	0	140		60	
E	10000	0	13		24	

北九州モノレール　平和通駅の実証事例



図６　RKBテレビでの放映と毎日新聞掲載記事

ンモニアなどの異臭で困っているとのご相談があり、男女トイレ各２ヶ所計４ヶ所のトイレにMaSSCシールド殺菌タイルと天井部にはMaSSCシールドボードを施工し、この場所も異臭のない状態が維持されている。図８に、知的障害者施設へのタイル施工後の状況を示す。その後、平和通り駅以外のモノレール駅でのトイレでの施工や銀行・公共施設等対外的な実証が広く行われている。



図７　ﾓﾉﾚｰﾙ平和通り駅女子トイレでのﾀｲﾙ施工例

さらに施工事例として、北九州市のＪＲ小倉駅の改札内でのトイレへの施工ご依頼があり、平成 22年２月に男女トイレの両方にMaSSCシールド殺菌タイル施工を行った(図 9)。この小倉駅では、MaSSCシールド殺菌タイル施工前では、臭気対策などの目的から、オゾン発生器を男女トイレ両方に各２台、男子トイレの小便器の間と便器内に芳香剤を使用していたが、MaSSCシールド殺菌タイル施工後はオゾン発生器も芳香剤も全て撤去されている。これらの施工実績から、菌の抑制効果も当然確認されているが、塩酸系の洗浄液の使用も無くなるなど、メンテナンス費用の削減にも効果があることが確認されている。



図８　知的障害者施設へのタイル施工状況



図 9　JR 小倉駅への MaSSC シールドタイル施工状況

2.3 高性能空気消臭・殺菌装置の研究開発

殺菌性能に優れた床材や壁・天井材等の MaSSC シールド材料の研究開発を進めると同時に、生活空間の脱臭・殺菌用の空気清浄機（MaSSC クリーン）の開発も進めてきた。当社の溶射技術は、金属材料にもバインダーを含まない TiO_2 を超緻密・超密着性の溶射膜として形成することができることから、空気清浄機内のフィルターにアルミ繊維を使用し、それに自社独自の溶射法で表面処理を施し、空気浄化性能の優れた空気消臭・殺菌装置の開発に成功した。平成 22 年に販売を開始した空気清浄機を図 10 に示す。30 畳位の広さに使用する MC-P と 6 畳程度で使用する MC-V である。空気清浄機内の紫外光ランプは、MC-P が 8W10 本で 80W、MC-V が 7W1 本で構成されており、省エネルギー型で、また、フィルターはアルミ繊維でできていることから約 2mm と薄く、内容積は他社の空気清浄機と比較すると数十パーセントコンパクトに設計されている。

図 11 に、弊社の MaSSC シールドタイルのノロウイルスと新型インフルエンザウイルスの殺菌性能評価結果を示す。左側のノロウイルスは、（財）北里環境科学センターで評価していただき、MC-P の 8hr 使用後には、殆ど死滅することが確認されている。右側のインフルエンザウイルスの評価は、産業医科大学で評価していただいた。この結果からも代替ノロウイルス同様、8hr 使用後には殆ど死滅することが確認できた。



MC-P　　MC-V

図 10　MaSSC ｸﾘｰﾝ空気清浄機

図 12 に、他社の業務用の「光触媒方式空気清浄機」との比較を示す。左側はアセトアルデヒドの分解試験結果であるが、他社よりも優れた分解性能を

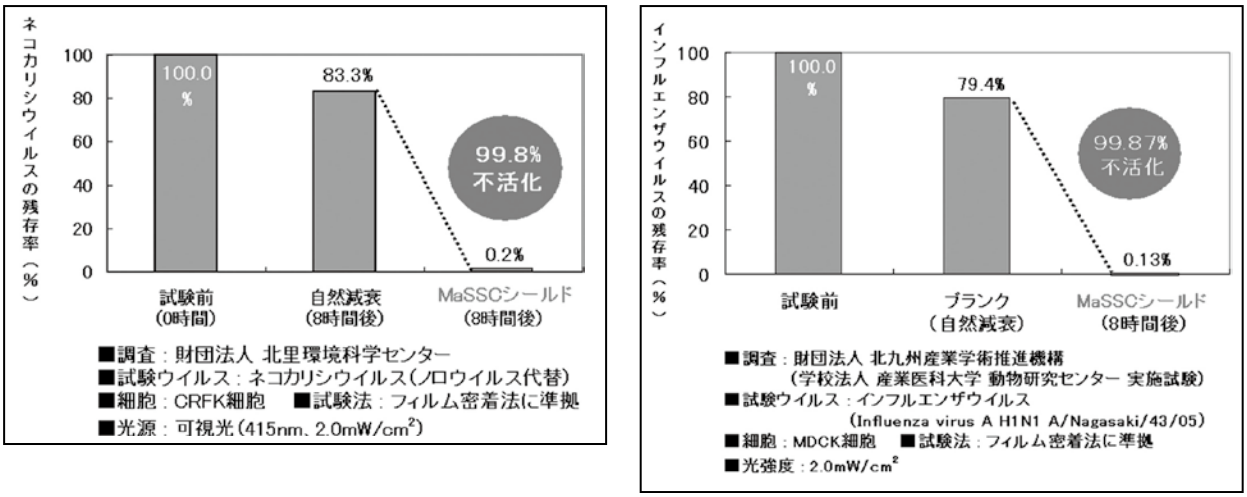


図 11　MaSSC シールドのノロウイルスと新型インフルエンザウイルスの殺菌性能評価結果

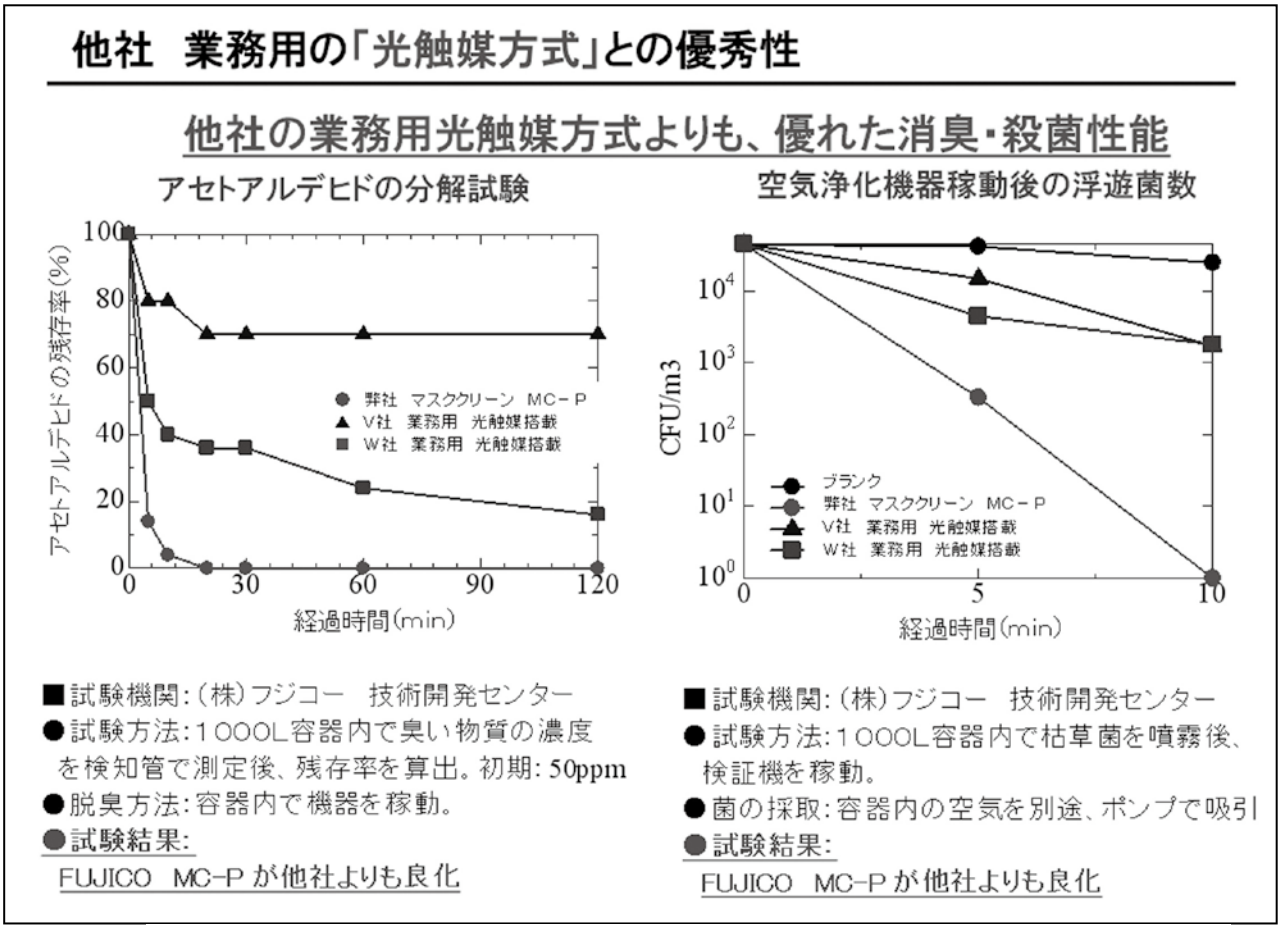


図 12　他社の業務用の「光触媒方式空気清浄機」と MaSSC クリーンと比較

示していることが分かる。右の図は、浮遊菌の殺菌性能であるが、アセトアルデヒドガス分解性能と同様に短時間で浮遊菌を完全に殺菌していることが確認できた。また、図 13 に示すように、VOC 環境指針値 30ppb を満足していることも確認できた。

以上の報告のように、MaSSC クリーンの清浄機が非常に高い殺菌性能と脱臭性能を同時に満足させていることが確認でき、病院などでの実証も行ってきた。まず、人の血液検査などの病理検査室でのキシレンガスの分解試験結果を図 14 に示す。工業タイプ MC-T 型での試験結果では、使用開始 1hr 後には厚生労働省指針値のキシレン濃度 0.2ppm 以下にできることが確認できた。また、患者さんが 6 人居られた病室内での浮遊菌の検証試験では、MC-P 型使用した結果、稼働前 830CFU/m³ 存在していた菌が 80 位に減少していることも確認できた。

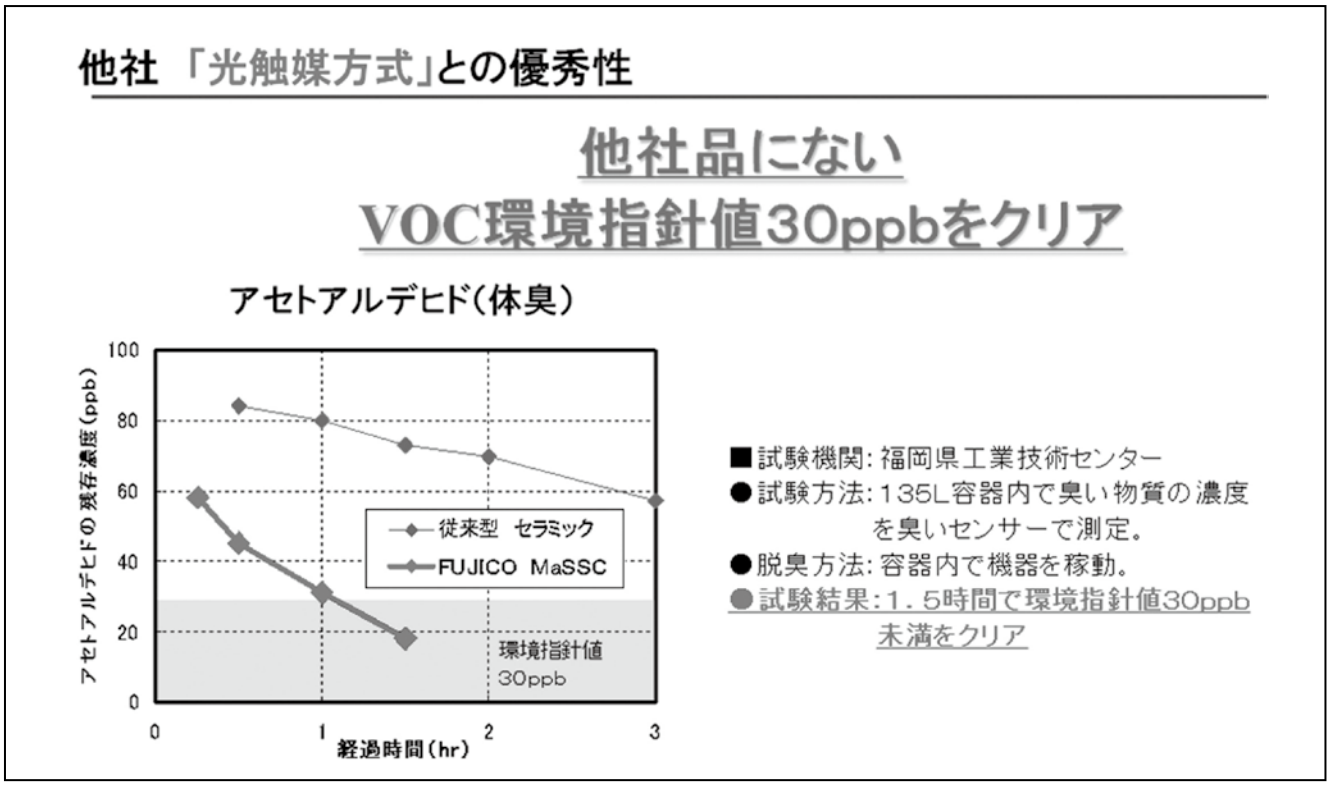


図 13　MaSSC クリーンのアセトアルデヒドの分解性能

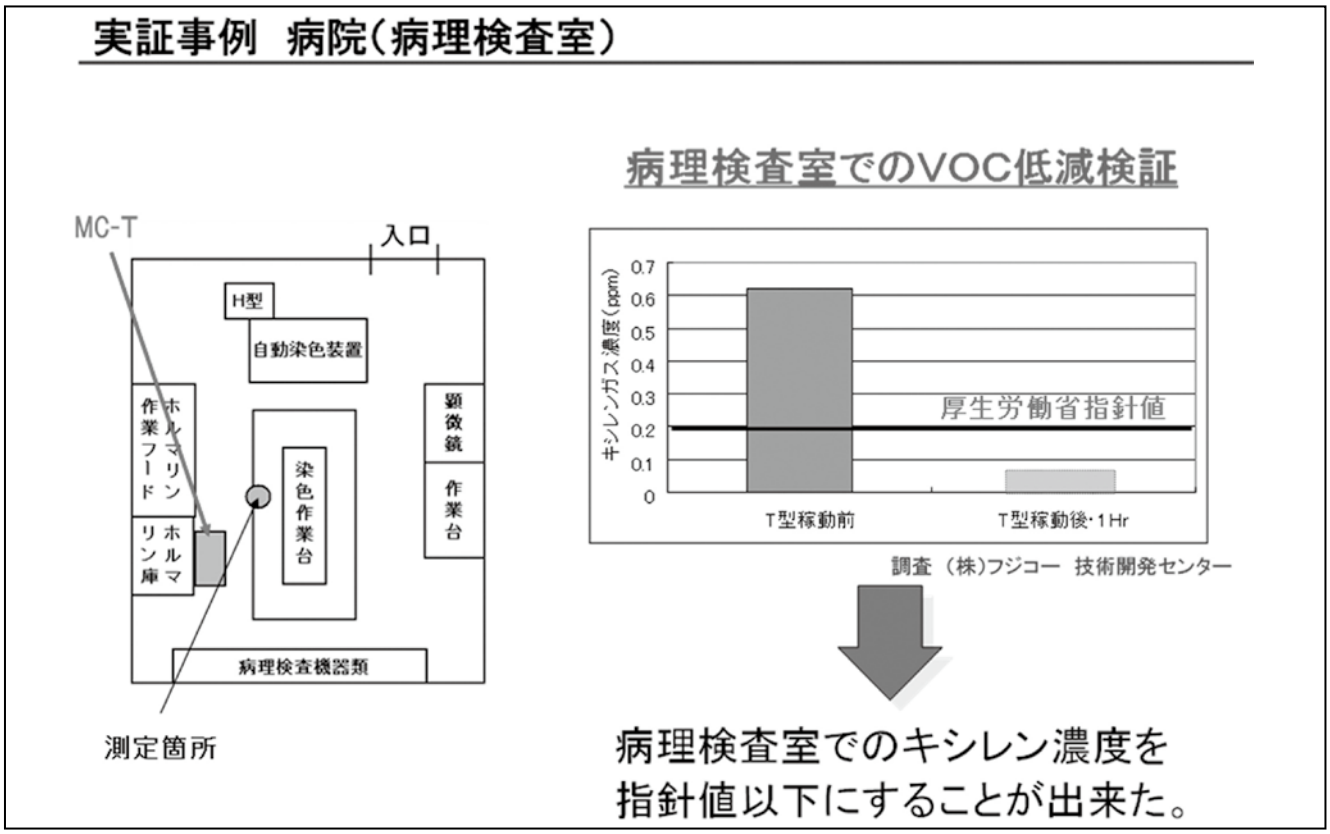


図 14　MaSSC クリーンのキシレンガスの分解性能

表 3 に自社の MaSSC クリーン空気清浄機での実証例を示す。病院・介護施設・ネールサロン・工場・オフィスや学校など、幅広く殺菌性能や VOC 分解性能が実証され、実際に使用されている場所が拡大してきている。

表 3　MaSSC ｸﾘｰﾝ清浄機使用の実証例

	客先	場所
病院	市立病院	病理/尿検査室・標本室・病室
	私立病院	病室・リネン室
	総合病院	病理検査室・標本室・病室
介護施設	私立施設	個室・トイレ・
理美容院	ネールサロン	ネール処理室・待合室
工場	塗装工場	塗装作業室
	半導体工場	資料準備室・洗浄室
オフィス	公共施設	喫煙室
	商業施設	喫煙室
	工場施設	喫煙室・応接室・事務室・シャワー室他
学校	小学校	保健室

３．生活空間への応用

前項までに、蛍光灯の光でも有害菌を殺菌する高性能の光触媒材料を開発し、さまざまなトイレや病院・学校・介護施設・公共施設への脱臭・殺菌性能が実証され、現在性能の持続性を調査しているが、いずれの場所でも継続して効果が持続していることが確認されている。長い箇所で、自社の由布院の保養所のトイレ 4 箇所が約 6 年経過しているが、殺菌性能の持続や臭いの抑制効果は、今も持続している。この殺菌・脱臭技術は、人間の生活空間における院内感染や平成 22 年に口蹄疫で家畜の三十数万頭の牛・豚の殺傷が行われた宮崎での感染抑制に対する実証試験へと結びつこうとしている。その代表例を以下に示す。

平成 22 年の 9 月に北九州市教育委員会のご協力のもと、市内 7 校の小学校の保健室に当社の空気清浄機 MC-P を 2 機づつ使用していただき、平成 22 年 12 月～平成 23 年 10 月現在（継続調査中）浮遊菌の調査をさせていただいている。

図 15 に保健室へ設置されている MC-P の代表例を示す。



図 15　小学校保健室への MC-P 設置状況

調査途中ではあるが、いずれの小学校の保健室でも通常の床材では、生徒さんなどの人の出入りや掃除により、浮遊菌が 1000CFU/m³ 以上の一般細菌の増加が確認された。その浮遊菌の変化傾向を図 16 に示す。

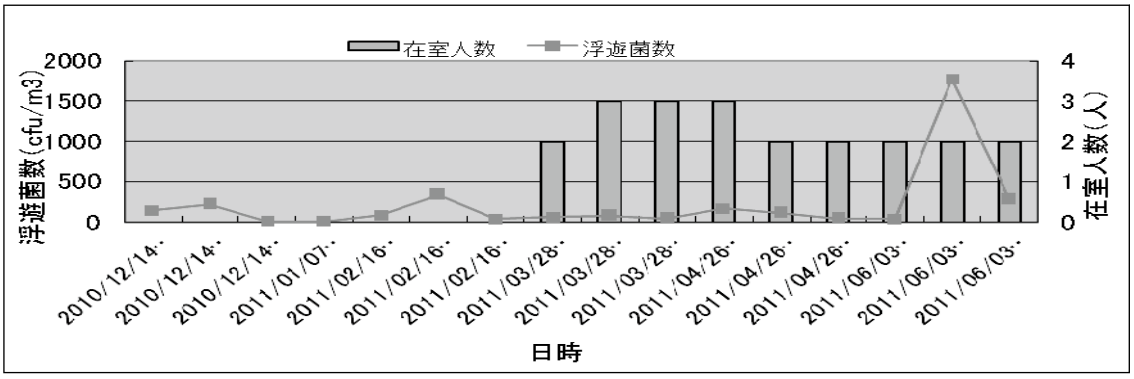


図 16　小学校保健室内の浮遊菌の変化

人が一般的に保有する一般細菌数は約 400～800CFU/m³ と言われているが、その値よりも非常に高い浮遊菌数になることから、室内の内装材、特に床に存在している菌が空間に舞い上がることによって浮遊菌数が 1000 CFU/m³ 以上になると推定される。この状態になると、殺菌性能の高い当社の空気清浄機を使用し 2hr 経過後でも、ウイルスなどの感染を抑制する上限である空間内の浮遊菌数 400 CFU/m³ 以下にならないため、400CFU/m³ 以上の生活空間内にいる人間や家畜は、ウイルス等による感染の可能性が非常に高くなると推測される。

そこで、平成 23 年 4 月に以上の結果を把握できたことから、床に蛍光灯の光でも殺菌性能の高い当社の MaSSC シールドタイルを施工しているオムツやパンツなどの汚物を一時保管する場所である北九州の病院のリネン室での浮遊菌の変化を平成 23 年 6 月に確認させていただいた。そのリネン室は、広さが約 8 畳の空間で、小学校の保健室の広さに近いことから、ここの空間での浮遊菌の変化が、小学校などの保健室や生活空間での菌の評価につながると判断した。そのリネン室の MaSSC シールドタイル施工前の木製のすのこを設置した状況と MaSSC シールドタイル施工後および MC-P 設置状況を図 17 に示す。まず、10 人の人がこのリネン室に出入りし、またほうきや掃除機で床の菌の巻き上げを強制的に行った。一般的には、浮遊菌は埃などの浮遊物であるパーティクルの大きさにも関係があるといわれていることから、0.3μm と 5μm での分布と浮遊菌分布の結果を図 18 に示すが、パーティクルの大きさに関係なく、浮遊菌数は 500 CFU/m³ 以下であり、人間が一般的に保有している菌数のレベルであることが確認できた。また、弊社の空気清浄機 MC-P を 1 台使用した結果では、強制的に床からの菌の巻き上げを行った後でも数分で 400 CFU/m³ 以下の浮遊菌数に抑制されていることが確認できた。

以上の結果から、人間や家畜が生活空間内で外部から運び込まれる菌やウイルスに感染することをできるだけ少なくするためには、生活空間の内装材特に床に存在している菌を殺菌すると同時に人や家畜が外部から持ち込む菌を数分で 400 CFU/m³ 以下とするために当社の MaSSC クリーン空気清浄機・空調設備を併用することが重要であると考えられる。そこで、当社（㈱フジコー）の介護関係の関連会社である㈱フジケアで建設が進められている 3 階建ての介護施設へ当社の光触媒技術の様々な形で組み込まれようとしている。

また、昨年（平成 22 年）に宮崎県で発生した口蹄疫の感染防止効果の実証試験のための豚舎の設置が宮崎大学で進められており、ここでも弊社の光触媒での施工が計画されている（図 19）。

最後に、人間や家畜のウイルス感染経路と自社の MaSSC 光触媒製品の適用例を図 20 に示し、これからも生活空間をより快適に過ごすことに少しでもお役に立つよう邁進したく本報告としたい。



施工前：木製すのこ



施工後：MaSSC シールドタイル

図 17　病院リネン室の床と MaSSC クリーン MC-P 設置状況

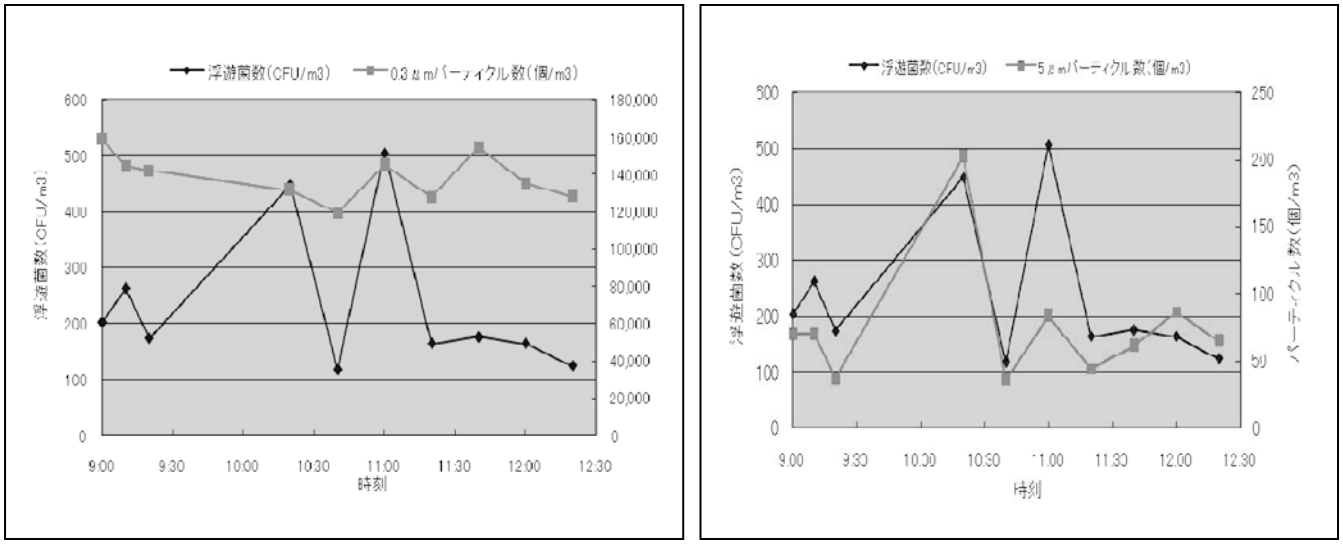


図 18　病院リネン室の浮遊菌とパーティクルとの関係



豚舎(右側丸型２個)･集中汚物処理室(左側１個)　　豚舎内部(床：ﾒｯｼｭｽﾃﾝﾚｽ)

図 19　口蹄疫防止実証施設：豚舎（宮崎大学）

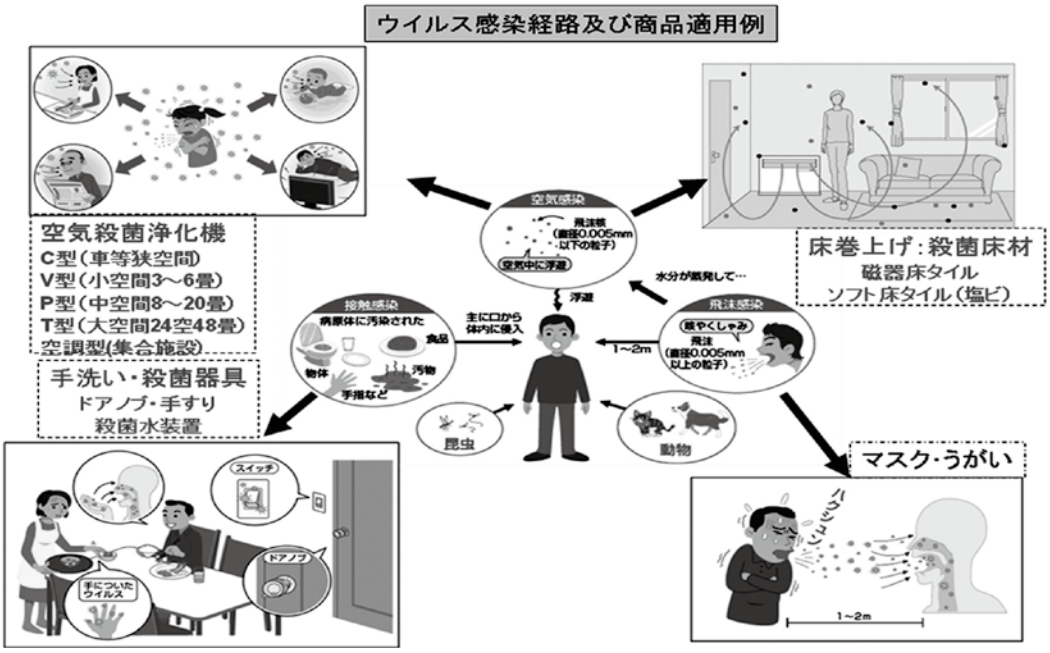


図 20　ウイルス感染及び MaSSC 光触媒製品

技　術　論　文

高寿命圧延用 CPC 特殊鋼ロールの軸継ぎ部応力解析法

Stress Analysis Method of Shaft Joint Welding Part in CPC Special Steel Work Roll for Long Life



技術開発センター
主任　博士(工学)　肖　陽
Yang Xiao

技術開発センター
商品・生産技術開発室
主任　木村　健治
Kenji Kimura

技術開発センター
商品・生産技術開発室
主任　花田　喜嗣
Yoshitsugu Hanada

山陽工場改革チーム
チームリーダー
博士(工学)　姜　孝京
Hyo-Gyoung Kang

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

要　旨

CPC 製造技術と狭開先溶接軸継ぎ技術の組み合わせにより製造されたハイスロールは性能及びコスト両面で他製法のロールに比べ優れており、鋼材の圧延工程で幅広く使用されている。特に、最近開発した棒鋼・線材の粗圧延用 CPC 特殊鋼ロールにおいては既存ロールに比べ 3 倍以上の高寿命化を達成した。近年、圧延メーカーは国際競争を高めるため、低温・高負荷の圧延条件下で使用が可能な高寿命ロールを求めている。このニーズに対応するためには、溶接軸継ぎロールにおいても更なる高強度化と高い信頼性が必要である。本研究では、有限要素解析法を用いて、軸内部の応力を解析すると共に応力分布を明らかにし、適正な軸継ぎ位置と最適な軸継ぎ部構造の検討を行ったので報告する。

Synopsis:

The CPC high-speed steel roll manufactured with the combination of CPC technology and NGW (Narrow Gap Welding) technology has been widely used at the rolling process for steel materials, because it has the manufacturing cost competitiveness and the higher performance compared with the other roll manufacturing processes. Particularly, the CPC special steel work roll recently developed for roughing mill has shown over 3 times long life compared to the other process rolls. Recently, the roll has been used under rolling conditions of the lower temperature and higher load for the purpose of increasing global competitiveness of roll maker. To respond to the needs of customers, it becomes important that the welding joint part in the roll shaft must be assured the higher intensity and higher reliability. In this study, the stress in roll shaft is computed and the stress distribution is made clear. Also, the reasonable welding joint position and the optimal shape structures for joint welding part are investigated and discussed.

1．緒言

当社が世界で初めて独自開発した CPC(Continuous Pouring process for Claddings)製造法[1),2)]と特徴ある狭開先溶接技術[3)-5)]を適用して製造した CPC ハイスロールは、形鋼、棒鋼、線材といった鋼材の中間・仕上げ圧延工程で幅広く使用されている。特に、狭開先溶接軸継ぎ技術を適用することにより、遠心鋳造法に対する製造コスト面での障害を解決し競争力を高めた。軸継ぎ溶接適用前の従来の方法は、主に複合一体ロールとして製造され、軸部を CPC 材から削り出すしかなく、製品歩留りが低くロスが大きかった。それを解決するため、Fig. 1 に示すように CPC 後の複合材より胴部を

多数本取りして、狭開先溶接で軸と接合する製造法を適用した。最近、新 CPC 製造工法と熱処理による組織制御法を適用した粗圧延用の特殊鋼ロールが開発され[6]、既存の合金ダクタイル鋳鉄ロールやセミハイスロールに比べ耐肌荒れ性や耐摩耗性に優れ、圧延メーカーの直近のニーズである低温・高負荷圧延用の高寿命ロールとして認められている。

また、圧延メーカーでは、更なる国際競争力の向上や高強度鋼種への転換及び低炭素社会への貢献のため、更なる省エネ圧延を実施している。特に、圧延工程の中で圧延スピードが遅く、圧延荷重が非常に高い粗列においては、主に合金ダクタイルが使用されてきたが、CPC ロールの芯材である SCM440 圧延材に比べて軸材の強度が低く、鋳造材であるため、客先の低温・高負荷圧延や高寿命化を図る上で、破断事故に至る場合が多かった。したがって、軸接合した粗列用 CPC 特殊鋼ロールにおいては、軸部強度保証として、安全設計により更なる信頼性を高める必要性がある。そこで、本研究では、有限要素法（FEM）を導入し、軸内部の応力を解析すると共に応力分布を明らかにし、軸継ぎ位置と軸継ぎ部構造の最適化を図った。

2．解析方法および解析モデル

本研究では、CPC 法で製造した棒鋼・線材用粗圧延ロールを解析対象として、解析モデルを設計した。まず解析により、実機操業時の圧延負荷とねじりモーメントを考慮し、軸部の応力分布および応力集中部を求めた。

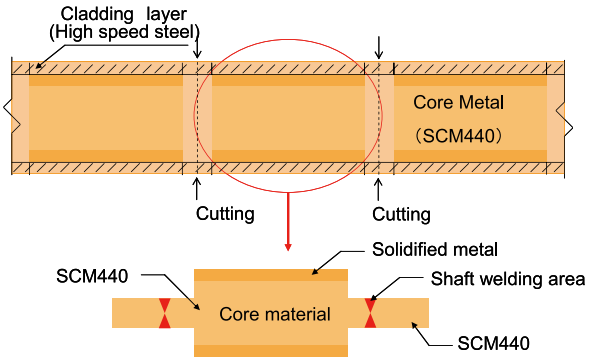


Fig.1　Schematic diagram showing manufacturing method for CPC work roll

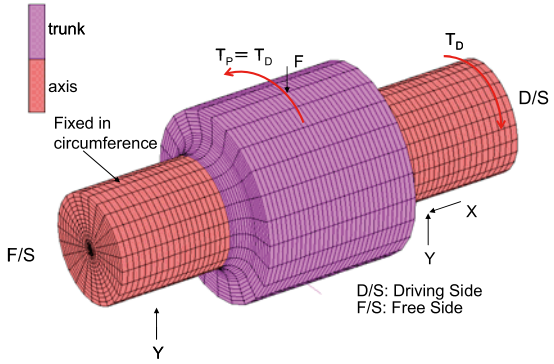


Fig.2　Three-dimensional analytical model for roll

2.1 駆動トルクの影響について

Fig.2 に 3 次元解析モデルを示す。圧延時に発生するねじりモーメント T_D により、軸部ではせん断応力が生じる。このときのねじりモーメントが軸内部の応力分布に及ぼす影響を調査した。

ロール圧延面の中心で圧延荷重 F と圧延トルク T_P を与える。このとき圧延トルク T_P は駆動部の軸端にかかるトルク T_D と等しい。また、固定箇所は、駆動側(D/S)では軸端で軸方向および軸垂直方向を、非駆動側(F/S)では軸端で軸垂直方向と円周方向とした。

Fig.3 の a)に胴部と軸継ぎ溶接部の開先形状を示す。軸継ぎ時には胴部と軸部の中心合わせのため、コア部とされる部位が存在する。そのコア部より外周へと肉盛溶接を行い、軸を接合する。今回、このコア部に注目して解析を行った。

Table1 に、軸継ぎ有無並びにトルク有無での解析結果を示す。駆動トルクがコア部のせん断応力に及ぼす影響は小さいことが分かった。

Table1 Effect of driving torque on shear stress in core area

MPa

Section	Without welding joint		With welding joint	
	D/S	F/S	D/S	F/S
Torque($T_D \neq 0$)	40	38	48	45
No Torque($T_D = 0$)	38	38	45	45

2.2　解析モデル

せん断応力に及ぼす駆動トルクの影響が小さいことから、解析モデルは 2 次元平面に簡易化ができる。したがって、Fig.3 に示すように、駆動トルクを与えずに、圧延荷重のみを圧延部に与えた。軸部では軸方向と軸垂直方向を固定する。この 2 次元解析モデルを用いてロール軸部及び接合部の応力分布を求め、軸継ぎ部へ

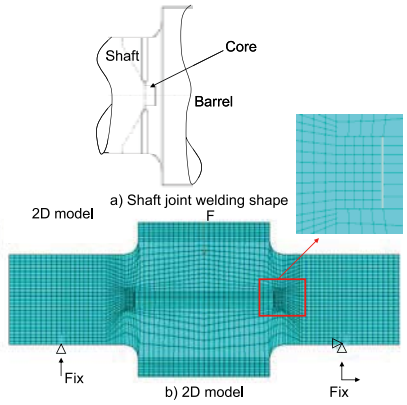


Fig.3　Two-dimensional analytical model for shaft jointed roll

の影響を明らかにした。また、軸継ぎがある場合、コア部のサイズ、位置及び形状と応力分布との関係を調べ、軸継ぎの設計における基礎的な知見を提供した。

３．解析結果及び考察

3.1 軸首部の応力分布と溶接部の位置について

Fig.3 の２次元モデルにより求めたロール内部の応力分布を Fig.4 に示す。本来、製品の歩留りを向上するためには、軸接合位置をできるだけ胴端部側に近づけることが望ましい。しかし、首部（ネック部）に応力集中が起きるため、安全の観点から適切な接合部位置を把握する必要がある。ここで Fig.5 にロールの胴端部からの距離と表面応力との関係を示す。軸接合位置を胴端部から 40mm 離れた場合は、最大応力は溶接区間内に入ることが確認できる。そこで、接合部を胴端部から 60mm 離れると、最大応力は 40%減り安全係数は 2.5 倍になることが分かった。

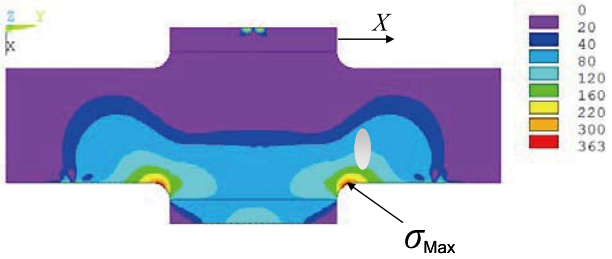


Fig.4　Stress distribution of roll

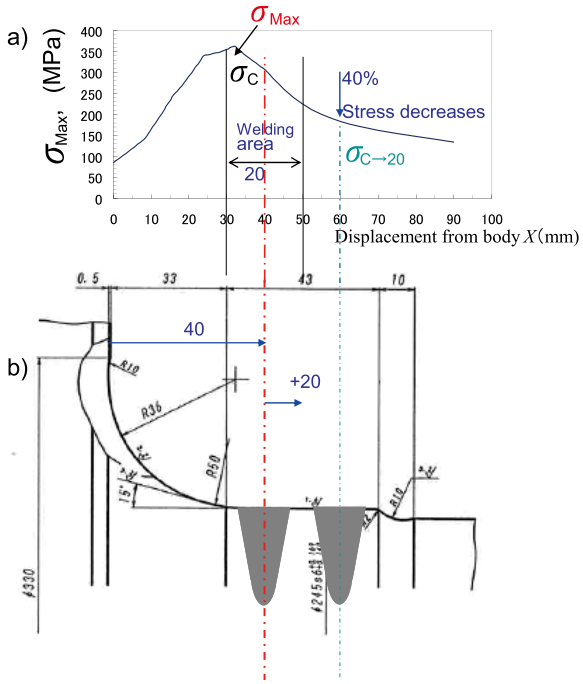


Fig.5　Relationship between maximum stress and welding position in roll shaft :
a) Stress distribution, b) Welding position

軸継ぎ溶接部の位置と最大応力との関係を Table2 に示す。接合部の中心を胴端部より 40mm 離れたとき、安全係数は 0.69 であり危険側の状態であった。これを 60mm に変更することで、安全係数は 1.17 になった。このことから、より高い安全係数を確保するためには、圧延条件を明確に把握した上で強度解析を行い、適切な溶接位置を決める必要がある。

Table2　Effect of welding position on maximum stress in welding center part

Welding position (conventional)		
σ_{weld} (MPa)	σ_w (MPa)	Safety factor
308	215	0.69
Welding position(moved 20mm to axial direction)		
184	215	1.17

σ_{weld}：Stress in welding center part　σ_w：Effective fatigue strength

3.2 ロール内部の応力分布に及ぼす軸接合有無の影響

中心コア部（未溶接部）の有無がロール内部の応力分布に及ぼす影響を調査した。まず、Fig.6 に解析結果を示す。コア部があるとき、溶接スタート部で（Fig.7 の①）の応力はコアがない場合より 2.4 倍高くなることが確認でき、最大発生応力を緩和させるための適切なコア部の設計を行った。

3.3 コアのサイズと応力分布との関係

溶接スタート部の応力に及ぼすコアのサイズの影響を調査した。Fig.7 に示すように負荷がかかるとコア部は変形を受ける。コア下部（Fig.7 の①）で引張り応力が生じ、上部（Fig.7 の②）では圧縮応力が発生する。このように溶接スタート部に応力集中が起こることがわかり、繰り返し圧縮と引張の応力が交互にかかることで溶接スタート部での応力が疲労強度を超えると、疲

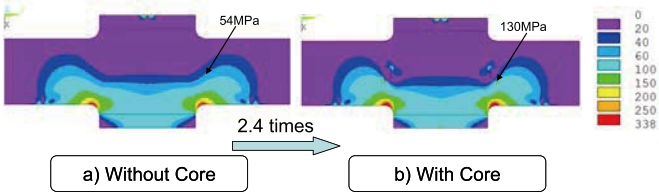


Fig.6　Effect of core existence on stress distribution in core part

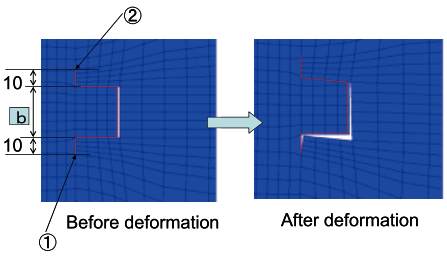


Fig.7 Deformation of core

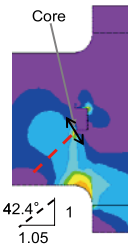


Fig.8　Analysis for crack growth direction

Table3　Influent of core size on maximum stress

Size(mm) b in Fig.7	Maximum stress (MPa)	
	① in Fig.7	② in Fig.7
40	131	-161
30	105	-122
20	96	-113
10	90	-108

労き裂伝ぱが生じると考えられる。

き裂伝ぱ方向に対して有限要素法で解析を行った。解析結果は Fig.8 に示すように、き裂伝ぱ方向の角度は 42.4°であり、2 次元解析モデルによりき裂伝ぱ方向の予測が可能であると思われる。

Table3 にコアのサイズを 40mm から 10mm まで変化させた場合、溶接スタート部の応力解析結果を示す。コアのサイズが小さくなると、先端で生じる最大発生応力は小さくなる。Fig.7 に示したように、コア部の変形前後の状態から、コアのサイズが小さいほど溶接スタート部の変形は小さくなるため、最大発生応力は低下したと考えられる。

3. 4 内部コアの位置と応力分布

次に、コアの位置が応力に及ぼす影響を調査した。Fig.9 に現在の位置および 50mm 軸端部方向へ遠ざけた場合の応力分布を示す。この結果から、50mm 遠ざけた方が現状より溶接スタート部での応力は 1.4 倍大きくなる。また、軸内部での応力集中の発生範囲も大きくなり、き裂伝ぱしやすくなると考えられる。Fig.10 と Fig.11 にロールのひずみと変形の状況を示す。コアの位置を胴端部から軸端部方向へ 50mm 離れると変形は(0.07°→0.12°)1. 7 倍大きくなり、ひずみ($5.4x10^4$→$7.4x10^4$ mm)は 1.4 倍に増加することが確認できる。

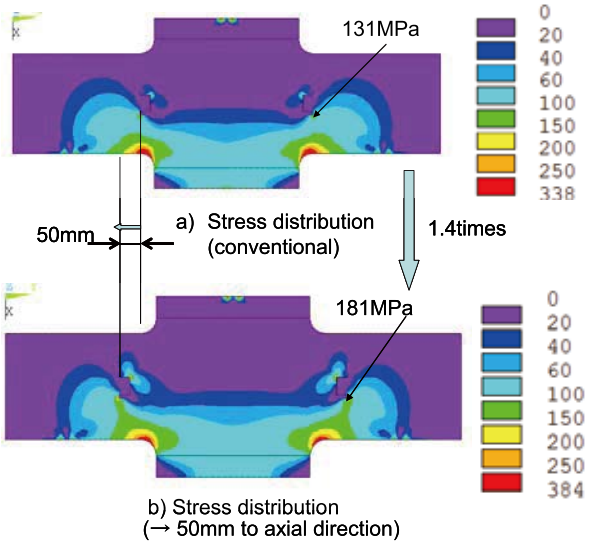


Fig.9 Influence of core position and stress distribution

3. 5 内部コアの形状と応力分布

Fig.12 の有限要素モデルを用い、コアの形状を変化した時の溶接スタート部に発生する最大応力を調査した。その結果を Fig.13 に示す。コアの形状を a)から

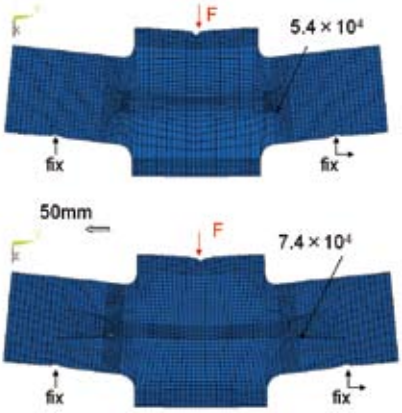


Fig.10 Influence of core position on strain

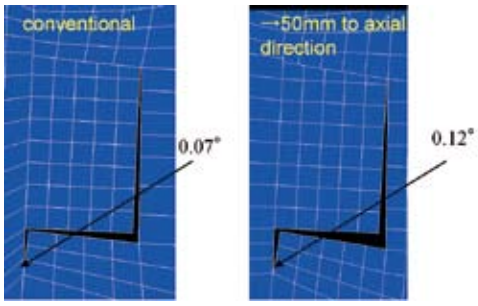


Fig11 Deformation of core with different position

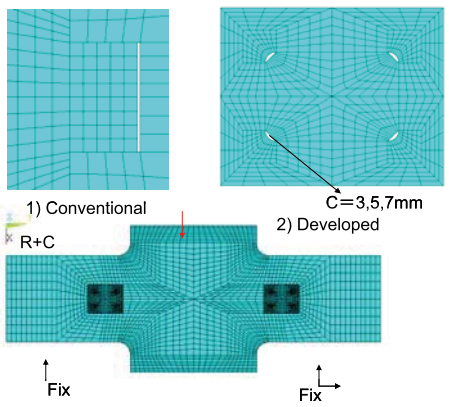


Fig.12 Analytical model for different core shape

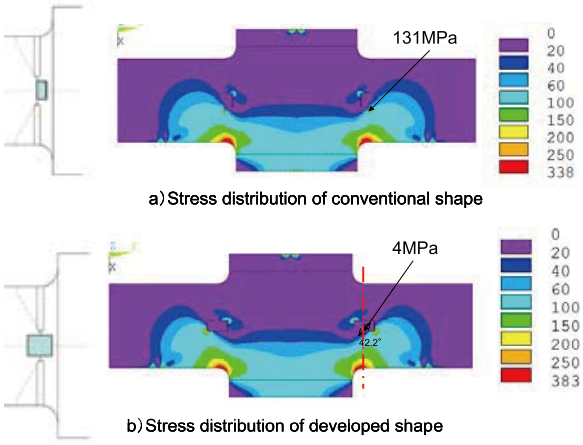


Fig.13 Influence of core shape on stress distribution

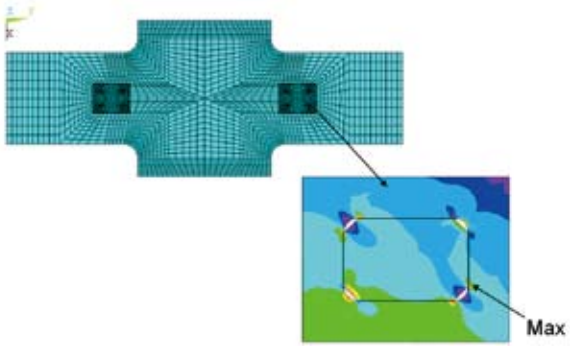


Fig.14 Stress distribution around core part

Table4 Effect of chamfer dimension of core part

Chamfer size C(mm)	Contact stress σ_C(MPa)	Stress in welding start area σ_W(MPa)
3	103	46
5	143	59
7	205	60

b)に変更すると、溶接スタート部での最大発生応力は著しく低下した。形状 b) の場合は、溶接スタート部での最大発生応力は小さいため、溶接スタート部からのき裂伝ぱによる破断事故を防止することができる。

更に、コア部の面取り寸法を変更した場合のコア周辺で発生する最大応力を調査した。軸部の空間部の面取り寸法(C)をそれぞれ 3,5,7mm に、内部空間部に入る棒材の面取り寸法(C)も合わせて 3,5,7mm に設定した。Fig.14 にコア周辺の応力分布を示す。内部に入る棒材と軸部との接触応力は最大になる。Table4 に面取り寸法(C)を変化したとき、コア部の接触応力と溶接スタート部の最大発生応力を示す。面取り寸法(C)が大きくなるほど変形量が増加するため、応力は大きくなり、接触により生じた応力も大きくなる傾向が確認できる。

3. 6 応力拡大係数(ΔK) とき裂伝ぱ下限値(ΔK_{th}) との関係

有限要素法を用いて、コア部の直上及び直下である溶接スタート部での応力拡大係数の解析を行った。引張りにより生じた応力拡大係数は式(1)を用いて求めた[7]。Fig.15 のモデルを利用して、式中のき裂先端からの距離(r)と応力($\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}$)を有限要素法によって計算し、応力拡大係数を求めた。Table5 に計算の結果を示す。

$$K = \sqrt{2\pi r}\begin{Bmatrix}\sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy}\end{Bmatrix} \quad \cdots\cdots(1)$$

Table5 Change of stress intensity factor

r (mm)	σ_x (MPa)	σ_y (MPa)	K_x (MPa×m$^{1/2}$)	K_y (MPa×m$^{1/2}$)
0.12	11.86	7.79	3.13	2.06
0.23	8.99	5.28	3.36	1.97
0.35	7.46	3.66	3.41	1.67
0.46	6.64	2.80	3.41	1.48
0.58	6.13	2.28	3.62	1.35
0.69	5.73	1.86	3.71	1.21
0.81	5.47	1.52	3.82	1.06
0.93	5.29	1.27	3.95	0.95

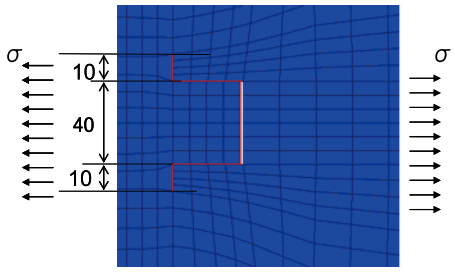


Fig.15 Analytical model for K

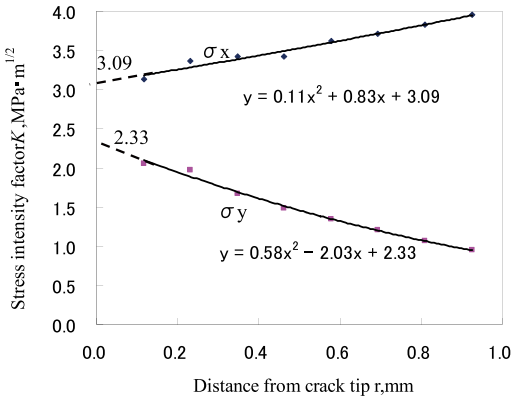


Fig.16 Stress intensity factor K

Fig.15 に示すように、溶接スタート部をき裂先端部と見なした。応力の分布が急激に変化するため、き裂先端に極近い要素の計算結果は使わず、多少離れた要素の結果を使った。Fig.16 にき裂先端からの距離(r)と応力拡大係数(K)との関係を示す。r が限りなく 0 に近づいたときの値を 2 次関数の外挿によって求め、応力拡大係数(K)を算出した。Fig.16 の結果から、溶接スタ

ート部での応力拡大係数(*K*) は 3.85 MPa·m$^{1/2}$ で、Δ*K* ＝2*K*＝7.70 MPa·m$^{1/2}$ である。Fig.17 のき裂伝ぱ下限値（ΔK_{th}）は 8 MPa·m$^{1/2}$ であるので、安全係数は 1.04 になる。

同じ方法で改善後の形状（Fig.13のb）)に対しても有限要素法で計算し、その結果をTable 6に、溶接スタート部の応力拡大係数をFig.18にそれぞれ示す。Fig.17で調べた溶接スタート部の応力拡大係数(K_I) は1.23MPa·m$^{1/2}$で、Δ*K*＝2*K*＝2.46 MPa·m$^{1/2}$である。従って、応力拡大係数範囲(Δ*K*) は3分の1に小さくなり、安全係数は3.25と高くなった。

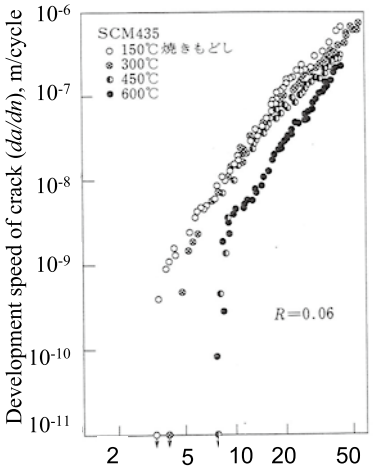


Fig.17 Relationship between *da/dn* and Δ*K* for SCM435[8)]

Table6　Stress intensity factor of developed shape

r (mm)	σ_x (MPa)	σ_y (MPa)	K_x (MPa×m$^{1/2}$)	K_y (MPa×m$^{1/2}$)
0.20	4.02	0.85	1.40	0.29
0.40	3.48	0.69	1.71	0.34
0.60	3.20	0.49	1.92	0.30
0.80	3.04	0.36	2.11	0.25
1.00	2.94	0.28	2.28	0.22
1.20	2.86	0.22	2.44	0.18
1.40	2.81	0.17	2.58	0.16
1.60	2.76	0.14	2.72	0.13
1.80	2.76	0.13	2.87	0.14

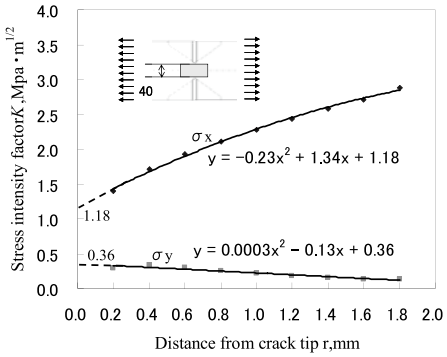


Fig.18 Stress intensity factor *K* at core part in new design

4．結論

これまでに得られた調査結果を要約すると、次の通りである。

1）駆動トルクの有無はせん断応力に影響しないことが分かった。また、ロールの内部応力分布は二次元解析モデルを用いたシミュレーションにより解析可能であることが確認できた。

2）ロール軸部と胴端部を繋がる R 終点部で最大応力が生じるため、溶接部は最大応力発生部を避けることによって、より高い安全係数の確保が可能であることを確認した。

3）内部コアがある場合は、溶接スタート部で応力集中が生じ、コア無の場合と比べると応力は 2.4 倍高くなることが分かった。

4）内部コアのサイズが小さいほど、溶接スタート部の応力は少ないことが分かった。また、コアは胴端部から離れると変形が大きくなるため、溶接スタートの応力は増加する傾向を示した。

5）内部コア部の形状と溶接スタート部の応力との関係を明らかにし、最適な軸継ぎ部の形状を決めることができた。

6）応力拡大係数範囲(Δ*K*) を求めることができ、き裂伝ぱ下限値(ΔK_{th}) との関係から簡単にき裂進展状態を把握することができた。

当社は更なる軸接合部の強度向上及び高負荷圧延のニーズや低炭素社会への貢献のため、現在の溶接接合方式から超省エネ型摩擦接合方式へ変更を検討している。その成果に対しては次回ご報告する予定である。

参考文献

1）坂本、玉川、津田、森高：フジコー技報、No. 1(1993)9
2）坂本：フジコー技報、No. 4(1996)20
3）ロールの製造方法、公開特許公報(A)、特願2004-142605
4）大野、芳谷、尾崎：フジコー技報、No. 10(2002)48
5）大野、嵩、尾崎：フジコー技報、No. 14(2006)26
6）姜、園田、木村、永吉：フジコー技報、No. 15(2007)38
7）佐竹、平坂、持田、浜野：松江高専研究紀要　No. 38(1994)2
8）　浅見克敏他：材料、32(1983)64

技　術　論　文

省エネルギー型２層複合鋳造ライナーの特性評価

Characteristics Evaluation for Energy-saving Type Two-layer Composite Casting Liner



技術開発センター
商品・生産技術開発室　主任
花田 喜嗣
Yoshitsugu Hanada

山陽工場改革チーム
課長
古田 博昭
Hiroaki Furuta

山陽工場改革チーム
チームリーダー
博士(工学)　姜 孝京
Hyo-Gyoung Kang

技術開発センター
商品・生産技術開発室
技術顧問　牟田 敏克
Toshikatsu Muta

要　旨

当社では高性能複合鋳造ライナーの更なる競争力向上を目指して、省エネルギー型新製造工法を開発している。その一環として、高温状態で早期バラシを実施後、冷却工程により熱処理工程を省略する取組みを行っている。早期バラシ実施結果から、800℃まで鋳型内で冷却した後にライナーを取り出すことで、通常品よりも硬度はやや低下するものの、耐衝突摩耗性ついては２倍の性能を向上させることがわかった。

Synopsis:

FUJICO has developing the new energy-saving production method for the purpose of improving the competitiveness of high-performance composite casting liners. As one part of manufacturing technology, we have tried to omit the heat treatment process by the cooling process after mold removal in high temperature. Also, we investigated and discussed the effects on the performance of impact and abrasion wear resistance for liners produced in the different mold removal temperatures. We confirmed that the hardness of liner with cooling process after mold removal in 1073K is a little decreased more than that of conventional process, but the impact wear resistance is 2 times higher than that of conventional liner.

１．緒言

当社の高温耐摩耗用鋳造複合ライナー[1]は、高温環境下で耐摩耗性を要求される設備に広く適用されている[2,3]。複合ライナーは過酷な実使用条件において優れた特性を示すが、製造プロセスが複雑であり、消費エネルギーが多く、製造コストが高いことが課題となっている。これから更なる価格競争力を向上させるため、現行の製造工程の効率化が求められている。低コストで安定的に複合ライナーを製造するために、鋳造技術を高度化かつ省力化し、製造に関わる作業時間・工程の短縮・省エネルギー･省資源といったコスト削減を進めている。

前報[4]では、現製造方法よりも省エネルギー化を目指した鋳造方案を確立するため、鋳造時の湯流れが界面溶着性に及ぼす影響について調査した。この改善方案により、鋳型の製造工程や後続の仕上げ工程においての製造コストの削減が可能であることを確認した。

当社の複合ライナーは、鋳掛部の内部応力除去および組織制御による品質特性を調整するため、不安定化熱処理[5,6]を施している。このため、鋳型からライナー原板を取り出すまでの冷却期間および熱処理期間が、ライナー製造全体の生産性を律速しているのが現状である。

そこで、本研究では、鋳込み後の高温状態のままラ

イナーを取り出し、冷却することにより、別度熱処理工程を省略することを目指している。これは電気炉の負荷を軽減できるとともに、大幅な省エネルギー化が達成できる。また、工程の短縮が実現でき、飛躍的な生産性の向上が期待できる。

しかし、ライナーの硬度や耐摩耗性は基地組織や炭化物に強く影響される[7,8]。基地組織の変態挙動は、合金組成、凝固時の冷却速度、不安定化処理温度や時間に依存するため、適切な組織制御法に関する検討が必要であり、またそれによる耐摩耗特性との関係を明確に把握しておくことが肝要である。

本稿では、鋳込み後にライナーを取り出す温度、その後の冷却条件の変化がミクロ組織に及ぼす影響を明らかにするとともに、硬度や耐摩耗性の材質特性に及ぼす影響を調査した。

2．実験方法

2.1 鋳掛方案

当社の複合ライナー材の中で、主力製品として使用されている高炭素高クロム系鋳鉄を溶解材として用いた。注湯温度は1580℃として、鋳込みを行った。鋳込み後の操作条件をTable1に示す。鋳込み後はR型熱電対により鋳物の追跡測温を行い、1200℃、1000℃、800℃、室温にて鋳型の解体を行った。取出した後は、強制空冷あるいは炉冷を行った。

本研究では、湯流れについては前報[4]で提案した方案を採用し、実製品の20分の1に縮小したサイズで鋳造を行った。Fig.1にライナーの鋳掛時に用いた鋳型と湯流れの概略図を示す。湯口から入った溶湯は、湯道を通り、各堰から製品部、揚がり部へ流れ込み、内部空間が充填される。この方案は湯口から揚がり部までの湯流れが一方向になるよう設計した。鋳型は砂型とした。熱電対はライナー中央部のA, B点に設置した。

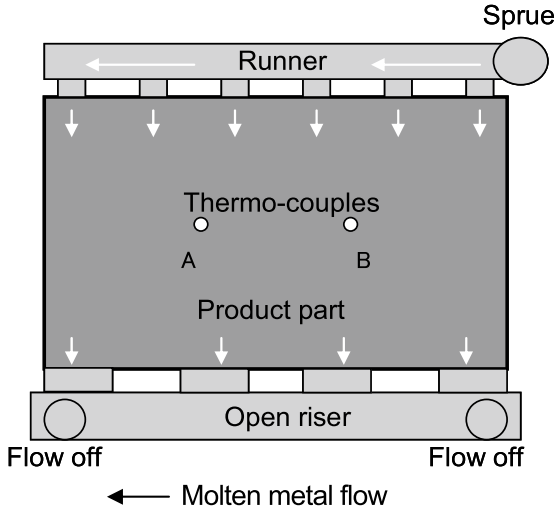


Fig.1　Schematic illustration showing molten metal flow and mold design for casting

Table 1　Experimental conditions

No	Mold removal temperature(℃)	Cooling method	Heat treatment	Size scale
A	R.T.	In mold	-	1/20
B	800	B.C.	-	1/20
C	1000	B.C.	-	1/20
D	1200	B.C.	-	1/20
E	1200	F.C.	-	1/20
F	R.T.	In mold	○	1 (conventional)
G	R.T.	In mold	○	1 (developing)

R.T.:Room Temperature, B.C.:Blower cooling, F.C.:Furnace cooling

一方、Table 1に示したサンプルFとGは現行実機サイズであり、標準比較材として扱う。特に、サンプルGは現状開発中の省エネルギー型鋳造方法により製造したライナーであり、サンプルFと同様に比較材として用いた。この２つのサンプルについては、本来の製品工程と同様に、鋳込み後に常温まで冷却した後、不安定化熱処理を施している。

2.2 特性評価

組織全体の硬度測定はロックウェル硬度計を用い、荷重150kgfで負荷時間10秒の条件で行った。5点の平均値の硬度からショア硬度に換算した。また、基地および炭化物の特定箇所別の硬度測定にはマイクロビッカース硬度計を用いた。荷重は0.2kgfとし、負荷時間15秒間の条件で行った。

続いて、Fig.2に示したエンドレスエメリー試験機を用いたアブレッシブ摩耗試験により、耐滑り摩耗性の評価を行った。試験条件をTable 2に示す。試験片サイズは50×50×10mmとして、3.1kgfの荷重下で回転速度を470m/minに設定した。連続2時間行った後、試験片の減重量を測定した。

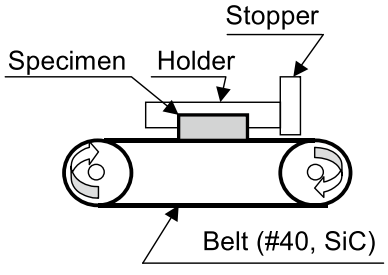


Fig.2　Schematic diagram of abrasive wear test

Table 2　Conditions of abrasive wear test

Load (kgf)	3.1
Speed (m/min)	470
Belt roughness	#40
Test time (hr)	2
Size of test piece (mm)	50×50×10

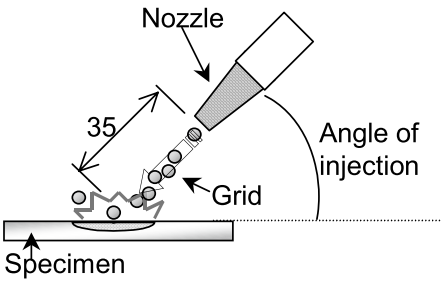


Fig.3　Schematic diagram of impact wear test

Table 3　Conditions of impact wear test

Abrasives	Martensite grid　#80
Angle of injection (°)	45
Air pressure (kgf/cm^2)	7.0
Quantity of projected materials (kg)	20
Number of tests (cycle)	5

次に、Fig.3 に示すショットブラスト機を用いてブラストエロージョン摩耗試験を行い、耐衝突摩耗性の評価を行った。試験条件を Table3 に示す。ブラスト材はマルテンショット#80 を用い、1 回の投射量を 20kg として連続 5 回の投射を行った。投射角度は 45°とした。試験後の減重量を測定し摩耗量を求め、5 回の総摩耗量で評価した。

３．実験結果

3.1 鋳物の冷却過程

Fig.4 に鋳込み直後からの鋳物内部温度の経時変化を示す。1200℃、1000℃、800℃の温度まで低下する時間は、それぞれ 8 分、25 分、90 分であった。強制空冷の場合、鋳型から鋳物を取り出し後、送風ファンにより迅速に且つ均一に風を当てながら、常温まで冷却を行った。炉冷の場合は鋳物を取り出した後、予め 850℃に保持しておいた炉に入れ込み、1 時間保持した後、炉内で 400℃まで徐冷後、大気中で放冷した。

Fig.4 の内部温度経時変化において、1240℃付近に凝固核発生による温度低下の共晶凝固域が確認された。それを踏まえて、完全凝固をした後に鋳物を取り出す必要がある。すなわち、最も早い時期として 1200℃付近が理想である。また、鋳込みから鋳物を取り出す時間が短いほど砂型中の硬化樹脂の燃焼によるガス発生量を抑えることができ [9]、作業場の環境対策にも有効である。

3.2 ミクロ組織比較

Fig.5 にそれぞれの取出し条件や冷却条件での代表的なミクロ組織写真を示す。高炭素高クロム鋳鉄であることから、凝固は初晶 M_7C_3, 共晶 $\gamma + M_7C_3$, 共晶 $\gamma + M_{23}C_6$, 共晶 $\gamma + M_3C$ の順の過程を経る。そのため、初晶状の大きな塊状や針状の M_7C_3 炭化物が多領域に渡り晶出されていることが確認でき、その隙間を埋めるように、層状の $M_{23}C_6$ 共晶炭化物が確認できる。ただし、これらの凝固組織は非常に炭化物が大きいため、観察する場所や方向によってはかなり状況が異なる。そのため、一視野のみでなく、複数の視野で観察を行った上での総合的な判断が必要である。

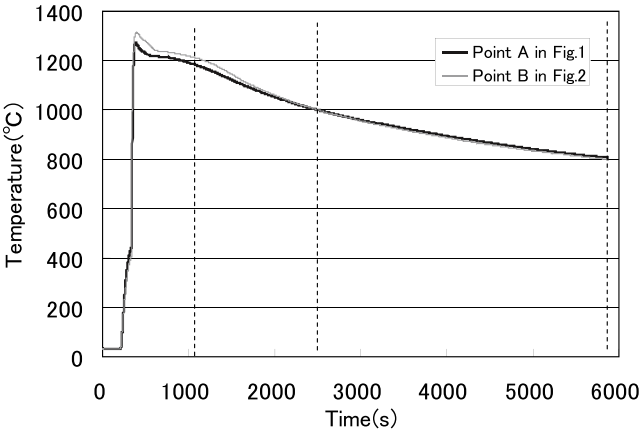


Fig. 4　Cooling rate of cast metal after pouring

大部分に見られる初晶炭化物は六角柱型であるとされ [10]、切断面によってその形状は六角形や針状に見える。幅は 40～100 μm で、長さは大きなもので 1mm ほどもあり、場合によっては肉眼でも確認できる。

基地組織については、1000℃および 1200℃で取出した C と D においてほとんど腐食されなかった。これは冷却が速すぎるため、本来凝固過程で炭化物としての生成すべき多く合金元素が、基地中に固溶した状態のままであるためと推察される。A と B にはあまり差異が見られず、腐食度合から基地は一部マルテンサイトの生成が確認できる。また、オーステナイト粒界は他条件と比較して大きいことがわかった。炉冷した E では、ほとんどパーライト組織を示した。F と G は不安定化熱処理により基地部の結晶粒径は小さくなり、また大部分がマルテンサイト化しており、さらに基地部には微細な粒状の 2 次析出炭化物が確認できる。

初晶および共晶 M_7C_3 晶出域での冷却速度により、炭化物量とオーステナイト粒内に固溶できる炭素およびクロムの元素量が変化する [5]。これを不安定化熱処理により 2 次炭化物を析出させ、基地をマルテンサイト化させることで基地硬度の上昇を図っている。また、凝固時冷却条件によるミクロ組織のバラツキに関わらず基地硬度を制御できる [8]。しかし、本件では、熱処理工程の省略を目標にしているため、凝固時の冷却条件において、基地組織を制御することで、従来の硬度や耐摩耗性を維持する必要がある。

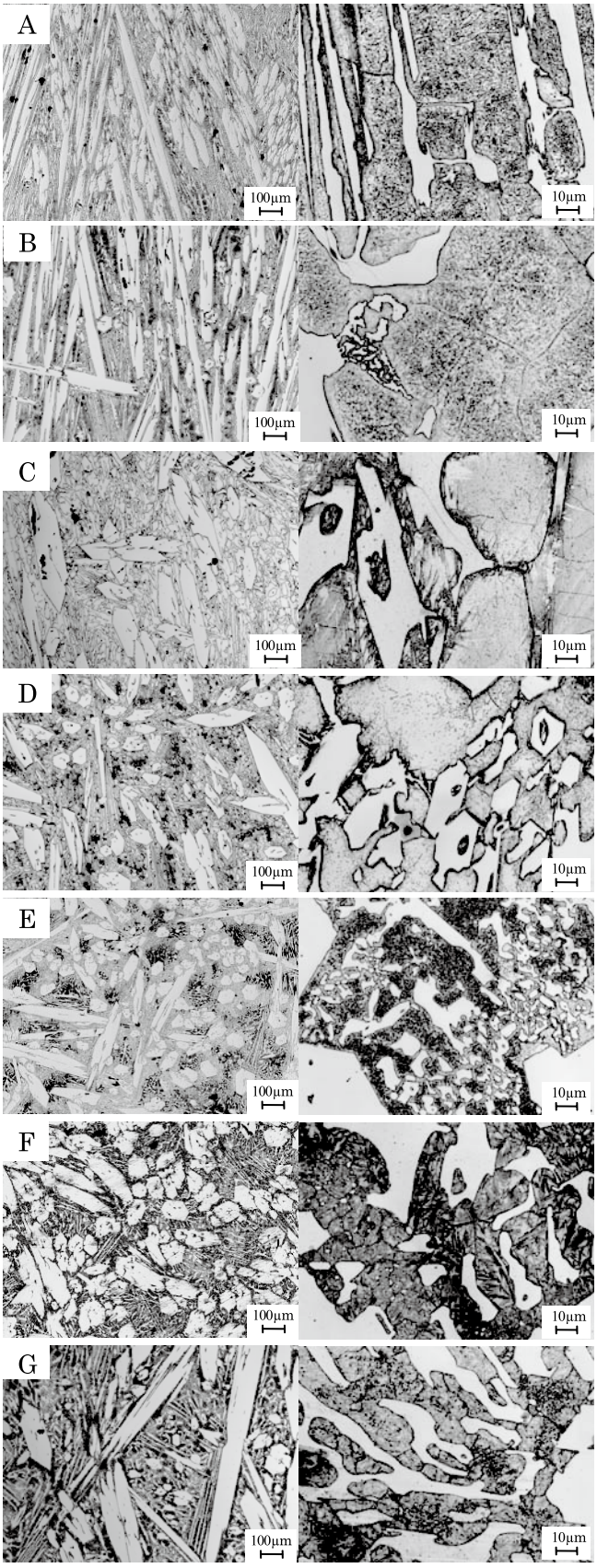


Fig.5 Microstructures of specimen for different mold removal temperatures (right photos show high magnification)

Fig.6 にミクロ写真から求めた初晶炭化物の面積率を示す。取出し温度が高いほど、初晶炭化物の成長が

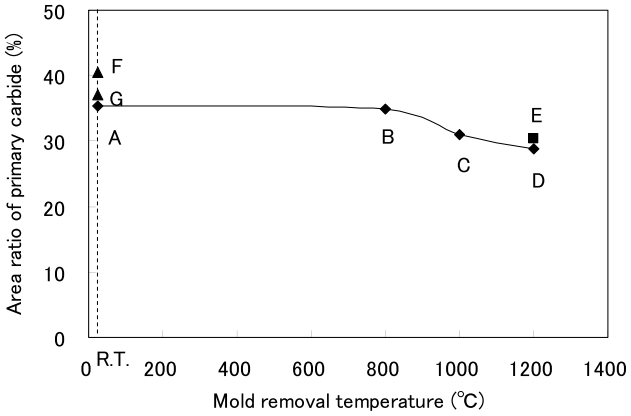


Fig.6 Effect of mold removal temperature on area ratio of primary carbide

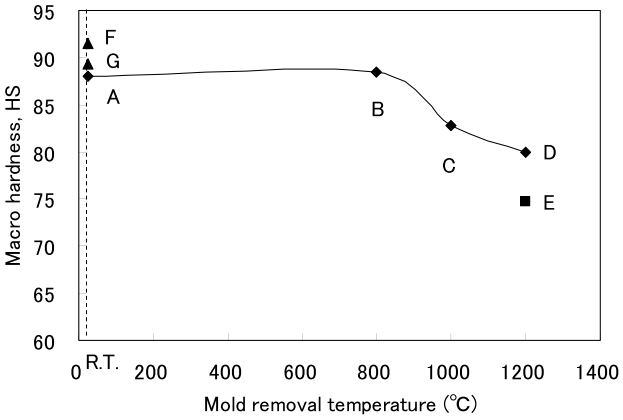


Fig.7 Effect of mold removal temperature on hardness

抑えられていることがわかり、これは組織写真で比較しても確認できる。室温取出し材では、早期取出し材よりも全体的に炭化物が多く認められ、面積率は 35～40%となった。ただし、800℃取出し材においては、室温取出しの場合とほとんど形態が変わらず、約 35%となった。1000℃以上の取出し材については炭化物の面積率は 30%を下回る結果となり、当初の 2 元状態図から予測した通りの結果となった。

3. 2 硬度および摩耗試験評価

Fig.7 に各取出し温度における硬度測定の結果を示す。既存法の F と G が最も高く HS 90、および HS 92 となった。本来、当社のライナーとしての硬度規格は、F と G が示す HS 90 以上であるため、本研究の早期取出し材の硬度目標も同等に設定した。開発材 G については、現行品 F よりも HS 2 程度の硬度低下が見られるものの、鋳型方案の差による冷却速度に起因したものと考えられる。

一方、取出し温度とマクロ硬さの関係を見てみると、早期に取出すほど、硬度は低下する結果となった。室温取出し材の硬度は同レベルであり、ミクロ組織との相関性が認められる。すなわち、マクロ硬さは炭化物

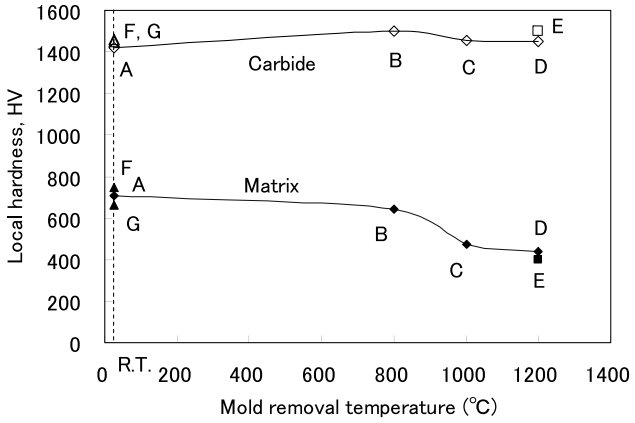


Fig.8　Effect of removal temperature on matrix hardness and carbide hardness

量に大きく依存することがわかる。

ここで、基地と炭化物を対象にしてビッカース硬度測定を行った。Fig.8 に硬度測定の結果を示す。基地部の硬度は、取出し温度が高いほど低下した。このような傾向は、炭化物量およびマクロ硬度と同様である。基地部の硬度はマルテンサイト化する度合で異なる。これはミクロ組織の観察結果からも確認できる。炭化物の硬度は予測した通り、取出し温度が高いほど低い結果を示しており、晶出炭化物への固溶元素の差によるものと考えられる。

次に、Fig.9 a)、b) にそれぞれ滑り摩耗および衝突摩耗試験結果を示す。耐摩耗性については既存法の F 材を基準として評価を行った。滑り摩耗性は炭化物と基地の硬さとの相関性は高く、取出し温度差により炭化物や基地硬さが低い高温の取出し材の方が性能は劣ることがわかった。今回調査に用いた高炭素高クロム系鋳鉄は炭化物の占める割合が非常に大きく、Fig.6 に示す炭化物の面積は 30～40%を占めることから、滑り摩耗形態に対しては炭化物の摩耗に及ぼす影響が大きい。硬さの相関性と同様に、炭化物量が多いほどの耐摩耗性は向上することがわかった。

続いて、Fig.9 b) の衝突摩耗試験の結果を見ると、取出し温度が高いほど、耐摩耗性は低下する傾向をした。しかし既存材 F を基準として見ると、低硬度にも関わらず早期取出し材の方が耐摩耗性は良好であった。衝突摩耗に関してはマクロ硬さだけでなく、炭化物を保持できる基地部の靭性に大きく影響すると考えられる。つまり、炭化物を支える基地部の硬度が高すぎると脆くなり、欠け落ち摩耗形態を示し、低すぎると基地ごと抉りとられると考えられる。したがって、使用環境の負荷によって耐久性の差が生じるため、耐摩耗性能として求められる特性を良く把握し、そのバランスを考慮することが重要である。これらの結果から、1000℃以下で取出すことで熱処理を施さなくても、十分な耐衝突摩耗性を確保できることがわかった。

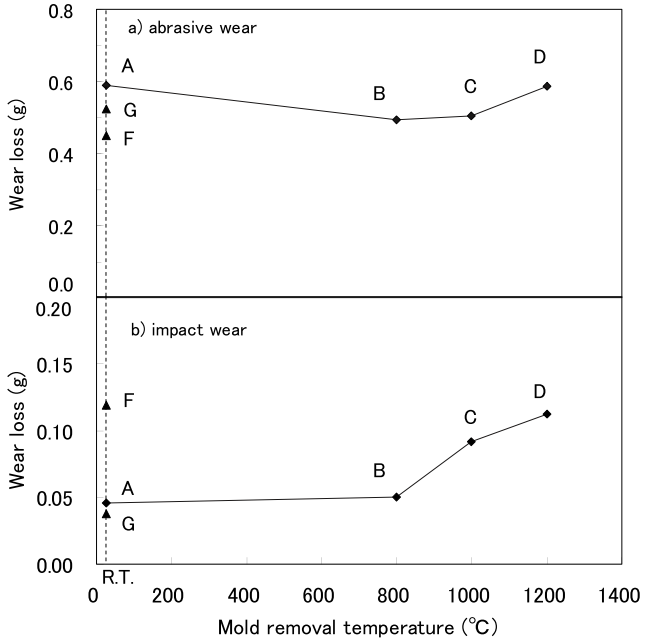


Fig.9　Effect of mold removal temperature on abrasive wear resistance and impact wear resistance

3.3　サブゼロ処理の効果

耐衝突摩耗性の評価では、早期に取出した方が結果は良好であったが、ライナーの基準となる硬度 HS 90 には到達していない。これまで、この基準に対してさまざまな設備に使用されていることから、現時点では、同等以上の品質を維持しなければならない。硬度を上げるには、基地部の残留オーステナイトをマルテンサイト化させる方法がある。この手段として焼戻し処理などが考えられるが、今回用いたのはサブゼロ処理である。短時間で効果が見られ、設備的にも安価に施工が可能である。

サブゼロ処理方法としては、ドライアイスとアルコールを用い、およそ－70℃に保持した容器内にサンプルを入れた。2 時間冷却保持した後、常温水で戻し処理を行った。

Fig.10 にマクロ硬さの測定結果を示す。マクロ硬さは全サンプルともにサブゼロ処理後の方が上昇した。いずれの条件においても残留オーステナイトが存在し、それをマルテンサイト化することで基地の硬度向上に効果が現れたといえる。しかしながら、処理前から硬度がかなり低かった 1000 ℃以上の取出し材については、処理後も HS 90 には到達できなかった。800℃以下の取出し材については、処理することで目標を上回ることができた。Fig.11 にサブゼロ処理後の基地部および炭化物の硬度測定結果を示す。炭化物は処理前後に硬度の変化はなく、処理の影響は見られない。しかしいずれの条件においても基地部の硬度は上昇する。その上昇度は高温で取り出したものほど大きくなる傾

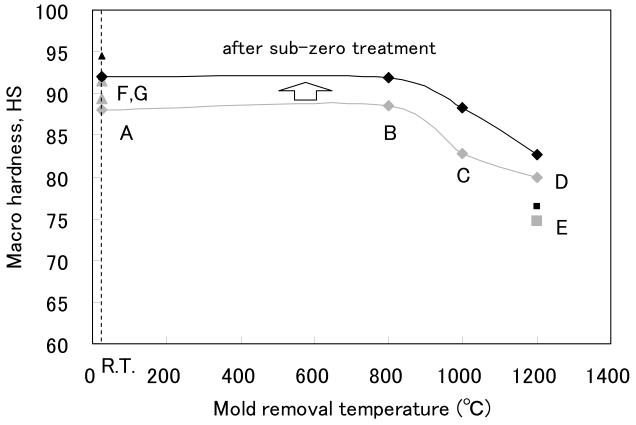


Fig. 10　Effect of sub-zero treatment on macro-hardness

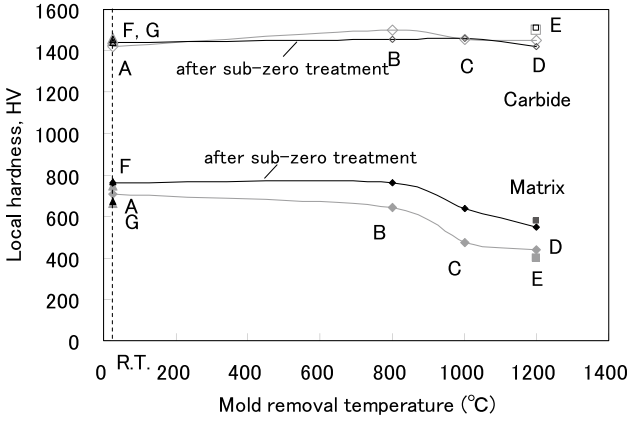


Fig.11　Effects of sub-zero treatment on matrix and carbide hardness

向を示した。これは、前述したように冷却速度の影響から、高温の取出し材ほどオーステナイト粒内での合金元素の固溶量が多くなり、それにより M_s 点および M_f 点は下降するため、マルテンサイト量は減少し、基地硬度も低下する。また、残留オーステナイト量は増大するため、サブゼロ処理による硬さ変化量は増大することになる。

続いて、耐摩耗性評価を行い、処理の効果を確認した結果を Fig.12 に示す。Fig.12 a) に示す耐滑り摩耗試験の結果からは、1000℃以上の取出し材に対して性能の向上が確認された。Fig.11 に示した基地部の硬度上昇が寄与したものと考えられる。

Fig.12 b) に耐衝突摩耗試験の結果を示す。処理前に比べて全体的に性能は低下した。特に、取出し温度が高いほど、摩耗量は増加した。サブゼロ処理はマルテンサイト化により基地部の硬度は上昇する反面、基地部の靭性低下を招き、1000℃以上の取出し材に対しては、既存材よりも摩耗量は大きくなる結果になった。しかし、800℃取出し材 B に関しては、硬度の上昇により HS 90 に到達でき、衝突摩耗性の低下も小さく、良好な性能を示した。

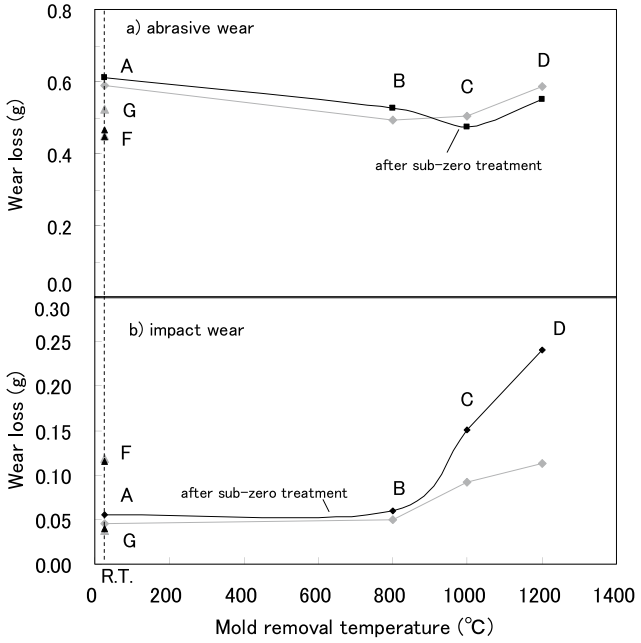


Fig.12 Effect of sub-zero treatment on abrasive and impact wear resistance

Table 4 Comparison of effects of mold removal temperature on mechanical properties

	Temperature (℃)	Treatment	Hardness	Abrasive wear	Impact wear
A	R.T.	As cast	△ (○)	× (×)	◎ (◎)
B	800	B.C.	△ (○)	△ (△)	◎ (◎)
C	1000	B.C.	× (△)	△ (△)	○ (△)
D	1200	B.C.	× (×)	△ (△)	○ (×)
E	1200	F.C.	× (×)	△ (△)	× (×)
F	R.T.	Normalizing.	○ (◎)	○ (○)	○ (○)
G	R.T.	Normalizing	○ (○)	△ (○)	○ (○)

◎:Best, ○:Better, △:Good, ×:No good
( ): After sub-zero treatment

Table 4 にこれまでの特性評価結果の一覧を示す。これらを総評して、800℃取出し材 B について、既存材と同等以上の性能であった。ただ取出し時期が早期になるほど、製造コスト効果としては有利になるが、性能を保証できないことが明らかになった。また、800℃までに鋳型の中で冷却することで、性能維持できるものの、ラボサイズで 90 分の冷却時間が必要である。これが実機サイズになると、さらにそれ以上の冷却時間を要することは明白であり、また中央部と端部の冷却速度の違いから均一な性能を引き出すためには、取出し後の冷却方法に対する工夫が必要である。

しかしながら、800℃から常温までの冷却待機時間として省略が可能になり、また後の熱処理を排除することで、全体的な工程短縮および省エネルギーの効果は大きいといえる。また、早期に取り出すことで、耐

衝突摩耗性は大幅に向上するため、これまでとは異なった環境での使用や、従来の使用箇所によってはさらなる耐用の向上に繋がる可能性が高い。

今後は、ミクロ組織と摩耗メカニズムとの関係を明確に調査すると共に、実使用環境での評価確認テストについて検討していく予定である。

４．結論

今回、得られた調査結果を要約すると、次の通りである。

1) 取出し温度条件および熱処理有無によるミクロ組織の変化を明らかにし、硬度および耐摩耗性との相関性を明確にした。
2) 800℃での早期取出し材については、耐滑り摩耗性を維持しながらも、耐衝突摩耗性を従来材と比べ、2 倍の性能向上が確認できた。
3) サブゼロ処理により基地部の硬さは向上し、耐滑り摩耗性は改善されるが、耐衝突摩耗性は低下する傾向を示した。
4) 取出し温度の適正化およびその後の冷却処理によるミクロ組織の制御により、熱処理工程の省略の可能性が確認できた。

参考文献

1) 宮崎 裕之：フジコー技報, 8 (2000), 43-51
2) 大野 京一郎, 吉永 宏, 嵩 純孝：フジコー技報, 15(2007), 47-52
3) 大野 京一郎, 野村 大志郎 : フジコー技報, 13 (2005), 60-64
4) 花田 喜嗣, 古田 博昭, 牟田 敏克, 姜 孝京, 永吉 英昭：フジコー技報, 18 (2010), 28-36
5) 佟 慶平, 鈴木 俊夫, 梅田 高照：鋳物 62(1990), 344-351
6) 桑野 正司, 大城 桂作, 沢本 章：松田 公扶：鋳物 60 (1988), 454-460
7) 田村 朗, 野見山 文博：鋳物 67 (1995), 696-701
8) 田村 朗, 新田 誠也, 苧野 兵衛：鋳物 66 (1994), 187-192
9) 鋳型の生産技術教本編集部会：鋳型の生産技術, (2002), 194-218
10) 佐藤 知雄： 鉄鋼の顕微鏡写真と解説, 丸善 (1968), 108

技　術　論　文

PTA 溶接制御システム開発　（第二報）
-溶接アーク画像処理及び溶接条件制御システムの開発について-
Development of PTA Welding Control System (Part2)
-Development of Welding Arc Image Processing and Welding Conditions Control System-



技術開発センター
商品・生産技術開発室
係長 博士(工学) 牟　用煥
Yong-Hwan Mo

山陽工場改革チーム
課長
古田　博昭
Hiroaki Furuta

技術開発センター
商品・生産技術開発室
主任 木村　健治
Kenji Kimura

山陽工場改革チーム
チームリーダー
博士(工学) 姜　孝京
Hyo-Gyoung Kang

要　旨

フジコーでは、PTA 溶接製品の更なる品質安定化と生産効率を大幅に向上することを目的に、PTA 溶接の監視制御システムの開発を行なっている。前報では、溶接条件の違いによる溶融池とアークの形状変化に関して画像化及びデータ化に成功した。さらに開発中の画像処理システムによるアーク画像解析を実施した。

今回は、前報で報告したアーク画像解析技術をベースにアーク及び溶融池を監視・管理できる画像処理ソフトウェアの開発を行うと共に溶接条件の制御装置に対する基本設計の指針について調査したので報告する。

Synopsis:

FUJICO has developing the monitoring and control system for the PTA (Plasma Transferred Arc) welding process to improve quality stability and to increase production efficiency. As reported in the previous report, we have successfully developed in imaging and data about the form change of the welding pool and arc under the difference welding conditions. Also, the image analysis was performed by using the image processing system. In this study, we report the development contents on the image processing software that can monitor and control the welding arc and pool in based on the image analysis technique that was reported in previous report.　Also, the basic design guidelines for the control device of welding conditions were investigated and discussed.

１．緒言

当社では、PTA 溶接（Plasma Transferred Arc Welding）法を用いて耐久性の高い機械部品の開発・製造を行なっている。他の溶接方法と比べ PTA 溶接法の優位な点は、合金を溶融して製造するアトマイズ粉等の粉体を使用するため、溶接ワイヤと比べ特殊な合金元素や金属間化合物(炭化物・ホウ化物等)等の添加が可能なことである。一方、従来の PTA 溶接では、作業者の技量差や、長時間作業による注意力低下等による人為的ミスの発生で、製造歩留りが低いといった課題もあり、技術的な改善・開発を行なう必要がある。具体的な解決方法は、溶接状況(アーク形状、溶融池形状、肉盛形状、温度状態)の監視システムの開発と、溶接状況に応じて適正な溶接条件(溶接電流、電圧、送り速度、予熱温度)に自動調整できるシステムの開発である。この溶接制御システムが確立できれば、溶接が困難とされる耐食性や耐摩耗性の優れる特殊合金材料でも、安定した品質で表面処理が可能となる。

前報では、可視光透過フィルターと ND フィルタ

ーを用いることで、アーク光形状の観察が可能になった。また、干渉フィルターを用いることで、溶融池形状の観察も可能になった。更に、ライブサーバに記録したアーク光及び溶融池の画像を、基準画像とリアルタイムで比較できるソフトを開発した。

本報では、更なる高付加価値材質を安定して低コストで製造するための、PTA 溶接プロセスの課題と改善へのアプローチの手法を紹介する。また、アーク画像技術を応用した溶接監視制御システムの開発状況を報告し、溶接条件の制御装置の基本設計指針を示す。

２．PTA 溶接プロセスの効率化における現状と課題

PTA 溶接の自動制御システムを構築する上で、現状の問題点を把握し、対策を検討する必要がある。ここでは、電極の消耗及び粉末供給量の変動が溶接品質などに及ぼす影響と対策について報告する。

2.1 連続溶接方法の検討

PTA 溶接ではタングステン電極を使用しており、溶接中に電極先端が徐々に摩耗するため、溶接を止め電極の手入れ・取替えが必要となる。これを怠ると電極の消耗とともに溶接条件が変化して、溶込み不足による融合不良や割れ、スポーリングが発生するため、必ず電極を交換する必要がある。従来の方法では電極交換後、溶接を再スタートする場合、クレータ処理を行い、更にグラインダーで溶接末端部を除去し割れを防止している。特に、耐摩耗性の高い特殊合金の場合は再スタート時の割れが発生し易い。再スタートで割れが発生した場合、溶接補修ができない場合が多いため、溶接つなぎによる NG 低減方法の検討が必要である。

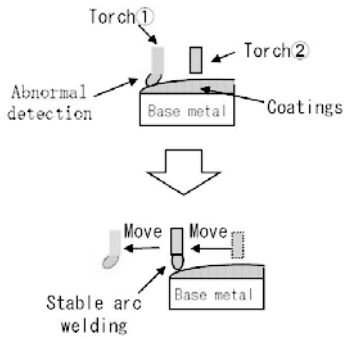


Fig.1 Schematic diagram showing torch movement system for continuous PTA welding

Fig.1 に多電極化による連続溶接方法を検討した結果を示す。図に示すように、電極を切り替えながら溶接を行なうことで､クレータ処理が不要になり、自動化が可能になる。そこで、電極の切替でごく僅かの間、アークが途切れるため、クレータ処理が不要なタイミングを調査する必要がある。また、多電極化による連続溶接のためには、つなぎ部の肉盛厚みが変動しない、切り替えのタイミングを決定する必要がある。

Table1 Effect of delay time on bead defect

Delay time (s)	2.5	3	3.5	4	4.5	5	6
Defect	○	○	○	○	○	○	×
(○:No defect,	○	○	○	○	×	×	×
×:With defect)	○	○	○	○	×	×	×
	○	○	○	○	○	○	×

Table1 に、アークリスタート間隔を 2.5～6 秒に変化させたときの欠陥の発生状況を調査した結果を示す。溶接中に一定時間アークを停止させた後、再びアークを発生させ、アークリスタート位置変化による外観及び浸透探傷検査を行い、溶接性の評価を行った。Table1 に示すように、4 秒以内であれば溶接欠陥の発生が無く良好な結果を示した。アークの停止時間 4.5 秒以上では、浸透探傷検査で欠陥が発生しやすくなることがわかった。したがって、溶接中の電極の切り替えを 4 秒以内に行なえば、つなぎレスの溶接が可能であることがわかった。

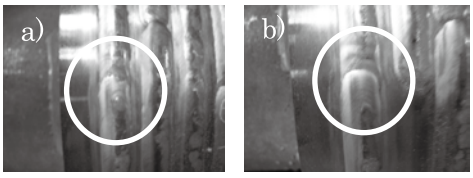


Fig.2 Photographs showing bead defect occurred by delay time : a) delay time(3s), b) delay time(6s)

Fig.2 にアーク停止時間が 3 秒と 6 秒の場合の溶接ビード外観を示す。アーク停止時間 3 秒では、溶接ビードのつなぎに欠陥の発生が無いことが確認できた。しかし、アーク停止時間 6 秒の場合は、溶接ビードのつなぎ部に欠陥が発生することが確認できた。

以上の結果より、電極切り替え時間を 4 秒以内にできる回転式を利用した方法を検討している。

2. 2 粉末供給量の変動要因と制御方法

粉末材料を使用するPTA溶接では、粉末を安定的に供給させることが重要である。粉末供給量が変動する要因としてはパウダーガス量が少ない場合、粉末供給装置の機械部品の消耗、ノズルの詰まり等が挙げられるが、大半がノズル詰まりである。このノズル詰まりは、粉末がノズルの供給口を通過するときにアークによって溶融され詰まる場合と、母材や溶接金属上の蒸気圧の高い酸化物が気化してノズルに析出して詰まる場合が考えられる[10,11]。前者は、粉末の形状、ノズル高さ、層間温度等の溶接条件の制御によりある程度は防止可能である。粉末形状は、針状粉等の異形粉、微粉末が多く含まれる場合にノズル詰まりが発生する。これは溶接前の点検で管理することができる。層間温度では、温度が高くなりすぎた場合に、ノズル詰まりが発生する。これは、温度管理することでノズル詰まりを防止することができる。ノズルの高さは、溶接中の温度の影響や多層盛り時の下地形状の変動により変化するため、アーク画像による制御方法を検討した。後者は、特殊な溶接に限定され、施工方案を工夫することで解決できる。溶接に使用したノズルの写真を Fig.3 に示す。Fig.3 の a)は、安定したアーク条件で使用したノズルの写真であり、Fig.3 の b)は、粉末の詰まりが発生したノズルの写真である。ノズルの先端に溶融した粉末が堆積していき、最後は粉末供給の不足により溶接ができない状況になる。

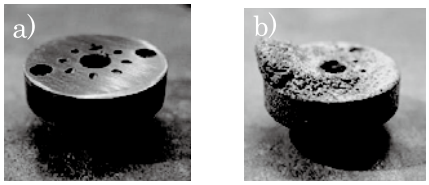


Fig.3 Photos showing example of nozzle clogging:
a) Stable arc welding conditions,
b) Adhesion of melted powder

Table2 にアーク長と溶接電流値を変化させた場合のノズル詰まり状況を確認した結果を示す。電流値が150Aの場合、アーク長を7,9,11mmに変化してもノズルの詰まりは、ほとんど発生しないことがわかった。一方、電流値200Aでは、アーク長が7mmと9mmの条件でノズルの詰まりが発生したが、11mmでは発生しないことがわかった。電流値が増加した場合には、アーク温度が全体的に高くなり、プラズマ領域がアーク径方向に拡大することで、ノズル先端で粉末が溶融し易い状況になる。さらに、アーク長が短い場合は、母材からノズルへ飛散する粉末量が増加し、ノズル先端に溶融した粉末が凝着する頻度が増すことになる。以上の結果より、アーク長及び電流の変動を制御することでノズル詰まりの発生を抑制でき、一定の粉末供給量を得られることがわかった。

Table2 Effects of arc length and electric current on nozzle clogging

Arc length (mm)	Electric current (A)	Result (○:Clogging, ×:No clogging)
7	150	○
	200	×
9	150	○
	200	×
11	150	○
	200	○

３．溶接制御システム構成

3. 1 溶接制御システムの特徴

溶融池とアークの監視制御システムの概略図を Fig.4 に示す。カメラで撮影した画像は、ライブサーバーで圧縮処理（変化点のみ更新）して PC に送信する。最高画質（VGA サイズ）データのサイズは、30 フレーム/秒の間隔で約 1.35GB/hr である。近年、数 TB の HD が安価に入手できる様になっており、1TB の容量で約 30 日分のデータが保存できる。溶接条件(溶接電流、電圧、送り速度、予熱温度、粉末流量)と溶接データは、各種センサからライブサーバーに送られ監視・制御される。従来の監視システムで使用されるライブサーバーは、画像圧縮技術と制御技術の分野が統合されておらず、ビデオシステムとセンサーシステムは別系統であったが、両システムを統合したライブサーバーを用いることで、ネットワークを通して映像を見ながらカメラや計測器の遠隔操作が可能となった。また、溶接画像と溶接データを同期して取得した情報を PC 上に映像化して監視することができる。

Table3 に溶接中の管理項目について示す。通常、作業者は、アークの監視・制御及びデータ記録を行なう必要があるが、今回の制御システムが開発でき

れば、これら全ての作業を作業者が行う必要は、無くなる。代わりにアークの監視は、CCD カメラが行ない、異常検知は画像処理ソフトにより、アークの修正は溶接制御装置が、操業データの記録はライブサーバーがそれぞれ行なうことになる。

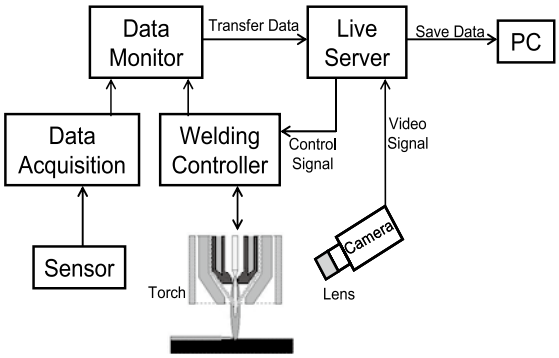


Fig.4 Schematic diagram showing real time monitoring and control system in PTA welding

Table3 Performer for welding work contents

Work Contents	Conventional	Developed system
Arc monitoring	Worker	Camera
Detection for abnormal arc	Worker	Image processing software
Arc control	Worker	Control unit
Record of work data	Worker	Live server

3. 2 アーク形状及び溶融池の監視

アーク形状及び溶融池を実時間状況で監視するための具体的な方法は、基準となる良好なアーク形状と溶接施工中に取得したアーク形状を比較し、形状のズレや異常を認識させ、修正が必要であればその状況に応じた溶接条件の調整指令をライブサーバーを通して発信するシステムである。

カメラで撮影した溶接画像をパソコンで画像比較処理が可能なソフトを福岡県工業技術センターの協力のもとで開発した。その画像処理結果の一例を Fig.5 に示す。安定した溶接条件でのアーク光形状と実映像とを重ね合わせて比較するプログラムであり、この画像処理における差異を読み取ることで、リアルタイムに基準アーク光形状と実際のアーク光形状を比較し、アーク異常を検知する。 Fig.5 の a)に、基準アークと安定な溶接時のアークを比較した結果を示す。上の画像は、アーク形状を重ね合わせたもので、下の画像はアークのカメラ画像とアーク形状の解析結果を示す。解析結果より、検知線が垂直方向及び水平方向に安定しているため、アーク形状に歪が発生していないことが確認できる。Fig.5 の b)に、電極に粉末の詰まりが発生した場合の解析結果を示す。基準アークと比較して、外側にアークが外れており、垂直方向及び水平方向の検知線に歪が生じてアーク形状に異常が発生していることが確認できる。このように、異常を検知した時はアラームが表示され作業管理者に知らせることができる。

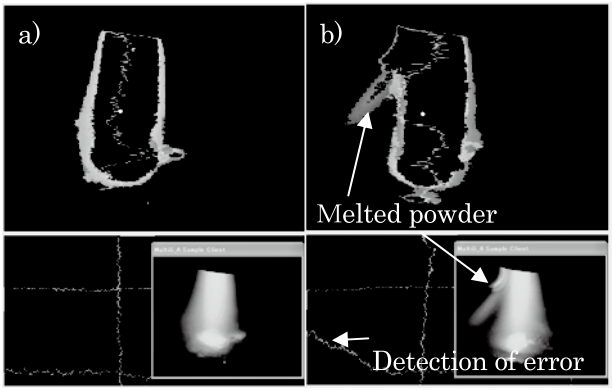


Fig.5 Welding arc images processing:
a) Stable arc welding conditions,
b) Error detection by clogging of melted powder

3. 3 溶接条件監視システムの概要

溶接条件の監視システムの概略図を Fig.6 に示す。流量センサーで粉末流量の測定、温度センサーで母材の予熱温度の測定、2 次元スケールセンサーでトーチの位置の測定をそれぞれ行うことができるシステムである

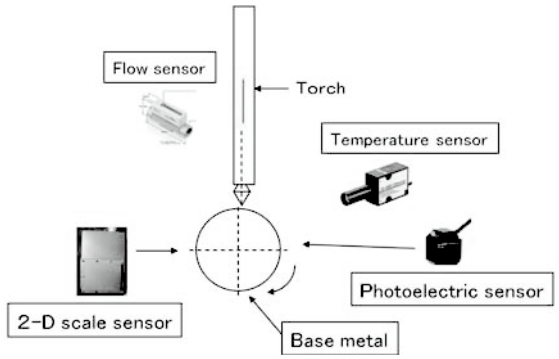


Fig.6 Schematic diagram showing temperature monitoring system for welded work piece

3. 4 母材の温度監視

肉盛溶接の欠陥対策として、予熱・層間の細かな温度管理が重要である。低温割れが発生しやすい合

金材料では、15 分毎に母材の温度記録・温度調整を行なっている。円筒形状の母材の肉盛溶接では、母材が常時回転するため、母材の温度監視には非接触型の温度センサーを適用した。温度測定データは、Fig.7 に示す制御盤内の記録計に保存され、ライブサーバーで他のデータと同期化し PC に保存できることを確認した。Fig.8 に予熱温度を 300℃に設定した場合の温度監視結果を示す。また、ライブサーバーを介して予熱の熱源であるプロパンバーナーの流量制御指令を送信することで細かな温度制御が可能と考えられる。

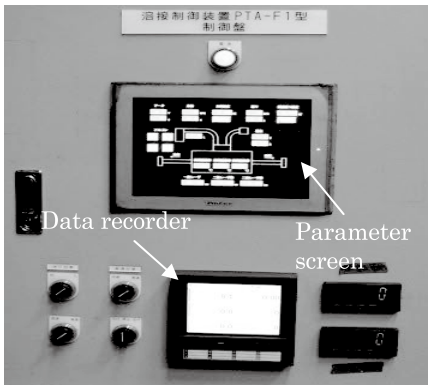


Fig.7 Photograph showing developed welding control box

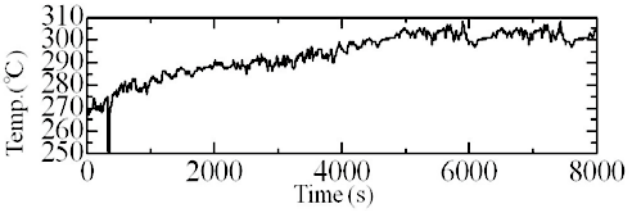


Fig.8 Result of temperature monitoring for base metal

４. 結言

PTA 溶接制御システム開発の第二報として、以下のように結果をまとめる。

1) ライブサーバーで大容量の画像データを圧縮することで、長時間の溶接状況の記録が可能になった。さらに、今回開発した新しい画像処理ソフトを用いてアーク形状の異常を検知して制御指令を出すシステムを開発した。
2) 溶接時の母材温度管理システムを完成した。
3) つなぎレス化を行なうため、多電極化を検討した結果、電極の切替タイミングを 4 秒以内で行なえば連続的に溶接が可能であることが確認できた。
4) ライブサーバーを使用することでこれらの制御が一元化でき、低コストかつ高効率的な溶接制御システム装置の基本設計指針が得られた。

本研究の最終目的である制御システム装置の完成までには至らなかったが、ライブサーバーの画像データ圧縮データを利用した長期連続施工のアーク画像データ化とその機能に応じたリアルタイムでの監視制御システムの実用化への可能性を見出した。更にソフト開発を進めることで、コンパクトで作業性に優れた監視制御システムの完成を目指す。

５．謝辞

本研究は、中小企業産学官連携研究開発事業の一環で行ったものです。ここに改めて、御支援と御協力頂いた財団法人北九州産業学術推進機構殿、九州工業大学工学部マテリアル工学科殿と福岡県工業技術センター機械電子研究所殿へ厚く御礼申し上げます。

参考文献

1) 林　千歳、篠田　剛、加藤　喜久：粉体および粉末冶金 Vol49（2002）No.5　360-366
2) 鈴木春義：最新溶接工学（改訂 2 版）, P19-20
3) 小川洋司：溶接学会誌 Vol72（2003）No6 470-473
4) 田熊昌夫、貝原裕二、山田　明弘：三菱重工技報 Vol.41 No4(2004-7),　ごみ焼却発電による地球温暖化対策への貢献　P212-P215
5) 山崎　圭、泉谷　瞬：溶接技術 Vol.58（2010）126-130
6) 井上 勝敬 ：溶接学会誌 Vol 50 (1981) 1118-1124
7) Patee, H. E. : Welding Journal Vol.52(1973) N0.5 297-308
8) 牟 用煥、古田 博昭、木村 健治、嵩 純孝、姜 孝京：フジコー技報 No.18, 2010,37-42
9）接合技術総覧編集委員会編：接合技術総覧，(株)産業技術サービスセンター，pp.258－260
10）渡辺隆行：J. Plasma Fusion Res. Vol.85, No.2 (2009)83-87
11）渡邊　之、鈴木　元昭、小嶋　敏文、平野　攻：溶接学会誌 Vol 52 (1983) 109-117

技　術　論　文

殺菌建材と空気浄化装置による高度バイオクリーン室の実証評価

Demonstration of High Effectiveness Bio-Clean Room by Photocatalyst Antibacterial Building Materials and Air Purification Equipment



技術開発センター
事業化開発室
係長　樋口 友彦
Tomohiko Higuchi

技術開発センター
光触媒技術開発
リーダー　原賀 久人
Hisato Haraga

技術開発センター
事業化開発室
室長　吉永 宏
Hiroshi Yoshinaga

技術開発センター
事業化開発室 主任
博士（工学） 裵 銀榮
Eunyoung Bae

技術開発センター
事業化開発室
山本 清司
Kiyoshi Yamamoto

要　旨

弊社は高い殺菌性能をもった光触媒成膜技術を溶射法により開発した。現在、その技術を応用し、床・壁・天井３次元空間に光触媒抗菌建材と光触媒空気浄化装置を設置したバイオクリーン室での実証試験を行っている。本報では、バイオクリーン室のプレ試験として行った、25m^3 空間での空気浄化装置によるガス、浮遊細菌、浮遊カビの除去試験に関して有効性が確認できた。また、実フィールド空間にて行った、空気浄化装置による浮遊細菌の除去効果及び殺菌床材と空気浄化装置を組み合わせた浮遊菌、付着菌の除去効果についての検証結果について報告する。

Synopsis:

FUJICO has successfully developed the photocatalyst coatings technology with the high sterilizing performance by thermal spraying method. Using this technology, we have carried out demonstration of the bio-clean room, which is installed with photocatalyst air purification equipment and photocatalyst antibacterial building materials in 3D space of floor, wall and ceiling. In this paper, it is reported that the photocatalyst air purification equipment can effectively remove VOC gas, floating bacteria and floating mold in the 25m^3 bio-clean room. In addition, we have investigated the removal effect of floating bacteria by the combination of antibacterial flooring and air purification equipment in field study.

1．緒言

現在の高度バイオクリーン室は、一方向層流方式及び HEPA フィルタによる粒子捕集能力に頼っている。その為、高額な設備投資と高頻度のフィルタ交換等が普及を妨げている。弊社は H13 年度から産学官連携研究開発事業により、溶射法による殺菌消臭光触媒成膜技術の開発に着手し、基盤を固めてきた[1)~6)]。また、近年の経済産業省の支援により短時間で殺菌及びウイルスを不活化出来る高性能の殺菌建材と空気除菌消臭装置を開発した。さらに、その技術を発展させ、Fig.1 に示した 3 次元空間に殺菌建材及び空気除菌消臭装置を最適な位置に配置し、装置での空気除菌及び乱流効果でバイオエアロゾルを殺菌建材表面に輸送し付着させ殺菌する相乗効果を狙った新しい空間システムを現在開発している。その目的は、大幅な設備投資無しで、既存設備を容易に改修でき、安価で安全な、省エネルギー型高度バイオクリーン室を幅広く普及させることである。

バイオクリーン室の開発に向けた事前試験として、25 m^3 の空間で空気浄化装置によるアセトンガスの除去試験及び黄色ブドウ球菌とアオカビのバイオエアロゾル除去試験を行った。

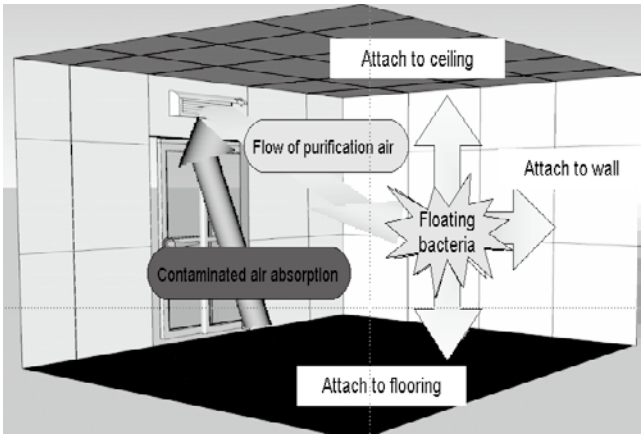


Fig.1 Schematic diagram showing the bio-clean room simulation

また、北九州市内の小学校では、空気浄化装置を用いた実フィールドでの浮遊細菌除去効果検証と、病院のリネン室で行った殺菌床タイル・空気浄化装置を用いた場合の浮遊細菌及び、付着菌調査を行った。

２．25m^{3}空間におけるガス除去能力評価

2.1 空気浄化装置のアセトンガス除去能力評価方法

ガス除去能力評価には Fig.2 に示した弊社が製造・販売を行っている空気浄化装置 MaSSC クリーン・MC-P を用いた。評価試験方法の概念図を Fig.3 に示す。



Size	W×D×H = 420×210×550mm
Electricity consumption	130W （UV lamps 75W）
Air volume	5m^3/min （Max air volume）

Fig.2 Air purification equipment（MC-P）specifications

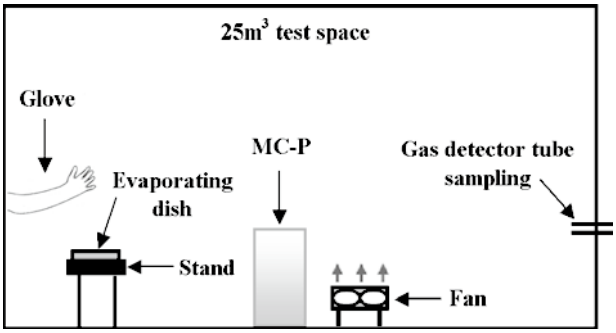


Fig.3 Schematic diagram of the experimental setup for decomposition of VOC gas by air purification equipment

空気浄化装置 MC-P は、あらかじめ試験前に清浄空気中で 12 時間空運転させる前処理を行い、試験に用いた。対象ガスはアセトンを使用し、蒸発皿上に 15 ml 滴下し、約 300 ppm になるようにアセトンガス濃度を調整した。アセトンガス濃度は 25 m^3 空間に設けたサンプリング口より、検知管にて測定を行った。MC-P は風量 5 m^3/min に設定して試験を行った。

2.2 アセトンガス除去試験結果

MC-P の 25 m^3 空間におけるアセトンガス除去試験結果を Fig.4 に示す。

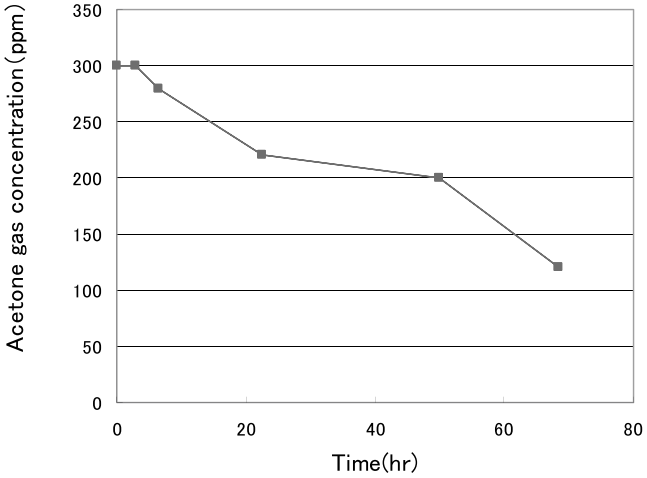


Fig.4 Acetone gas degradation in the presence of air purification equipment

アセトンガス除去試験の結果、経時変化によってアセトン濃度の減少が認められた。初期濃度より約 3 分の 1 にガス濃度が減少しており、25 m^3 という、実フィールドに近いボリュームのガス除去においても VOC ガスの軽減が可能であることが分かった。

３．25 m^{3}空間における浮遊細菌の除去能力評価

3.1 浮遊細菌の除去能力評価方法

Fig.5 に示すように 25 m^3 の試験空間内に試作空気浄化装置を設置し、空間内に菌懸濁液を噴霧、浮遊させた。初期(ゼロ分)の浮遊菌をインピンジャーで捕集後、装置の稼動を開始した。その後、経時的に空間内の浮遊菌を捕集し、菌数を測定した。また、試験対照として、装置を稼動させない条件(自然減衰)で同様に試験を行った。

試験には *Staphylococcus aureus* NBRC 12732(黄色ブドウ球菌)を用いた。冷凍保存した菌株を培養し、さらにトリプトソイ寒天培地で 35 ℃、24 時間培養した。

発育した集落をかき取り、滅菌水に懸濁し、約 10^9 CFU/ml に調整した。

菌液の噴霧は懸濁液を入れたネブライザーから空間内へ 0.2 ml/min で 15 分間噴霧して浮遊させた。

浮遊菌の捕集はチオ硫酸ナトリウム溶液 20 ml を入れたインピンジャーを用いた。5 l/min で 2 分間、空間内の空気を吸引し浮遊菌を捕集した。浮遊菌のサンプリングは 0、30、60、90、120 分後で行った。

菌数カウントは、捕集液を 10 倍段階希釈列とし、原液および希釈液を 1 ml 取り、トリプトソイ寒天培地との混釈平板にした。残液はメンブランフィルタでろ過し、トリプトソイ寒天培地表面に貼り付けた。これらの培地を 35℃で 48 時間培養後、培地上に発生したコロニーを数え、空気 10 l あたりの浮遊菌数を求めた。



Fig.5　Prototype of air purification equipment (Max air volume 6m^3/min)

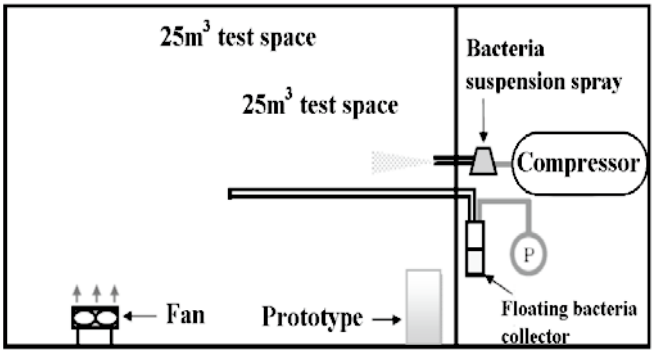


Fig.6 Schematic diagram of the experimental setup for removal of floating bacteria by air purification equipment

3. 2 浮遊細菌の除去試験結果

Table1 及び Fig.7 に空気浄化装置の浮遊細菌に対する除去試験結果を示す。

Table1 Comparison of removal effect of floating bacteria on reference and air purification equipment

(Unit : CFU/10L-air)

Test conditions	Time(min)				
	0	30	60	90	120
Natural damping(reference)	430,000	360,000	220,000	230,000	210,000
Air purification equipment	220,000	24,000	7,000	160	160

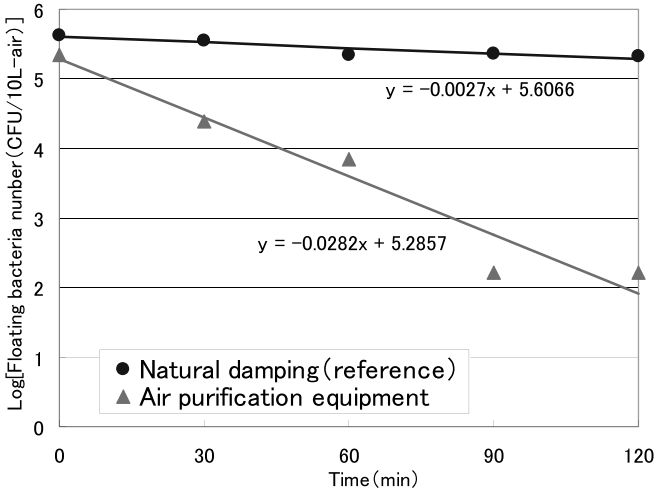


Fig.7　Removal effect of floating bacteria in the presence of air purification equipment

Fig.7 に示した浮遊菌数に関する近似式の傾きは自然減衰が-0.0027、空気浄化装置が-0.0282 であった。

初期からの浮遊菌数減少は 120 分で自然減衰が 52 %減少、(0.32 桁減)空気浄化装置が 99.95 %減少(3.38 桁減)であった。対照である自然減衰を基準として、空気浄化装置による菌数の減少率を比較すると、空気浄化装置は 120 分間の稼動で 99.91 %減少(3.06 桁減)した。(社)日本電機工業会が独自に制定している「空気清浄機の浮遊ウイルスに対する除去性能評価試験方法」では、対数減少値が2.0以上のとき、空気清浄機の浮遊ウイルスに対する除去効果があるものと判断する、となっている[7]。

浮遊ウイルスと浮遊菌では粒子サイズがかなり異なるが、本試験においては3.06の対数減少値が見られ、有効性があると考えられる。

4．25 m^3 空間における浮遊カビの除去能力評価

4. 1 浮遊カビの除去能力評価方法

浮遊細菌除去試験と同様の試験をアオカビを用いて行った。

凍結保存したカビをポテトデキストロース寒天培地に塗布し、27 ℃で2週間培養した。コロニーをかき取り、滅菌水に懸濁し、脱脂綿でろ過後、約10^8 CFU/ml に調製した。

カビ液を入れたガラス製ネブライザーで、カビ液をチャンバー内へ毎分約0.2 mlで15分間噴霧して浮遊させた。

捕集液として0.015 %チオ硫酸ナトリウム溶液20 mlを入れたインピンジャーを用いた。1 回の捕集につき、毎分5 lで2分間(＝10 l)のチャンバー内の空気を吸引し、浮遊カビを捕集した。

浮遊カビのサンプリングは0、30、60、90、120分後で行った。

浮遊カビ捕集後のインピンジャー内の捕集液を試料原液とし、エアロゾルOT添加生理食塩液で10 倍段階希釈列を作製した。その試料原液または希釈液の各1 mlをポテトデキストロース寒天培地との混釈平板とした。また、試料原液の10 mlおよび残り全量をメンブランフィルタで濾過し、フィルタをポテトデキストロース寒天培地表面に貼り付けた。これらの培地を27 ℃で1 週間培養後、培地上に発生したコロニーを数え、空気10 lあたりの浮遊カビ数を求めた。

4.2 浮遊カビの除去試験結果

Table2、及び Fig.8 に空気浄化装置の浮遊カビに対する除去試験結果を示す。

Table.2　Comparison of removal effect of floating mold with control and air purification equipment

（Unit : CFU/10L-air）

Test conditions	Time（min）				
	0	30	60	90	120
Natural damping(reference)	28,000	20,000	32,000	18,000	19,000
Air purification equipment	51,000	1,300	73	4	1

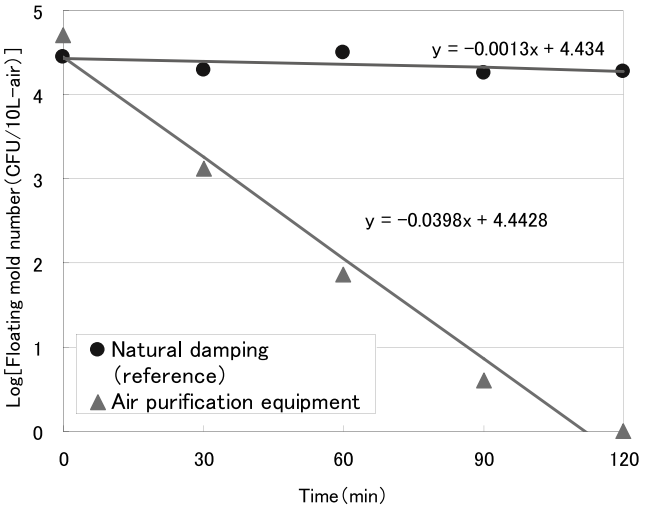


Fig.8　Removal effect of floating mold in the presence of air purification equipment

Fig.8 に示した浮遊カビ数に関する近似式の傾きは、自然減衰（対照）が-0.0013、試作空気浄化機が-0.0398であった。

初期からの浮遊カビ数の減少は、60分で自然減衰（対照）が16 %減少、（0.07桁減）試作空気浄化機が99.59 %減少（2.38桁減）であった。対照である自然減衰を基準として、試験品によるカビ数の減少率を比較すると、60分間の作用で試作型空気浄化機は99.51 %減少（2.31桁減）した。

以上より、浮遊カビに対しても浮遊細菌と同様に空気浄化装置の有用性が認められた。

５．小学校保健室における空気浄化装置による浮遊菌除去効果実証

5.1 空気浄化装置の浮遊細菌への除去効果調査方法

北九州市内の 7 つの小学校に MC-P を 2 台ずつ設置し、浮遊菌除去効果の検証を行った。代表例としてその内 2 校での結果を報告する。

浮遊微生物濃度測定は浮遊菌サンプラーで行った。浮遊微生物濃度の測定は 1 時間ごとに実施し、測定時間中に対象室内に出入する人数と室内の状況を記録した。

両小学校の保健室にて、空気浄化装置の影響が少ない部屋中央付近を選び、机上（高さ 130 cm）で測定を行った。

・使用サンプラー : BIOSAMP MBS-1000　ミドリ安全
・使用培地：一般細菌　ソイビーンカゼインダイジェスト寒天培地
　真菌　クロラムフェニコール添加ポテトデキストロース寒天培地
　黄色ブドウ球菌　卵黄加マンニット食塩寒天培地
　大腸菌群　デソキシコレート寒天培地
・捕集方法：吸引流量 100 l/min で 5 分間の捕集
・捕集間隔：1 時間毎に各培地にてサンプリング
・培養条件：一般細菌及び黄色ブドウ球菌　37℃、48 時間
　真菌　25 ℃　5 日間
　大腸菌群　37 ℃　20 時間

5.2 小学校における調査結果

各小学校において得られた結果から浮遊微生物濃度（CFU/m^3）と最大在室者数の関係をそれぞれ Fig.9、Fig.10 に示す。また、室外と室内濃度との比（I/O 比）についてもそれぞれ Fig.11、Fig.12 に示す。

B 小学校では実測中に掃除機による室内清掃が行われ、その時間帯に浮遊微生物濃度（一般細菌および真菌）の著しい上昇が一時的に見られたところが、1 時間後には濃度は清掃前の水準にほぼ戻っていることが確認された。これは、床面に付着した微生物が掃除機の運転により室内に舞い上がったため濃度が高くなったと考えられる。しかし、その後は速やかに濃度が低下したことから、空気浄化装置により捕集処理されるとともに、大きな粒子が再度床面に落下したためと考えられる。

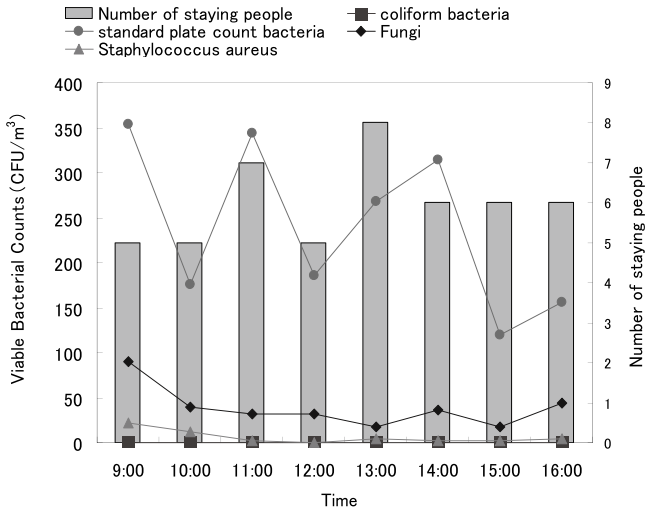


Fig.9 Correlation between floating bacteria and staying people in elementary school A

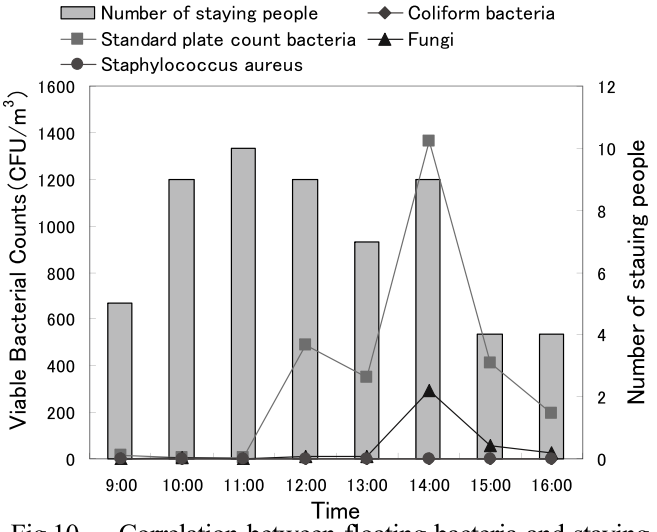


Fig.10 Correlation between floating bacteria and staying people in elementary school B

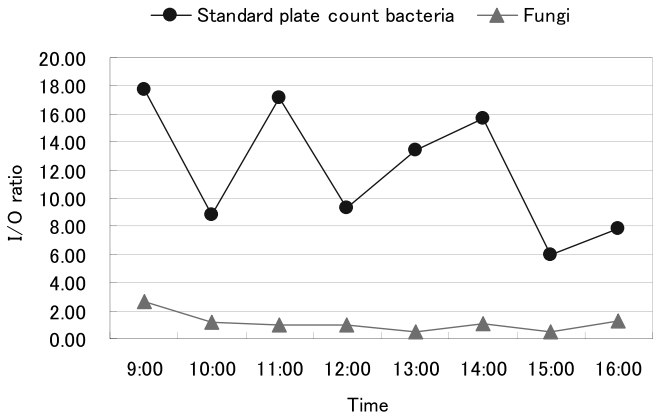


Fig.11 I/O ratio of floating bacteria in elementary school A

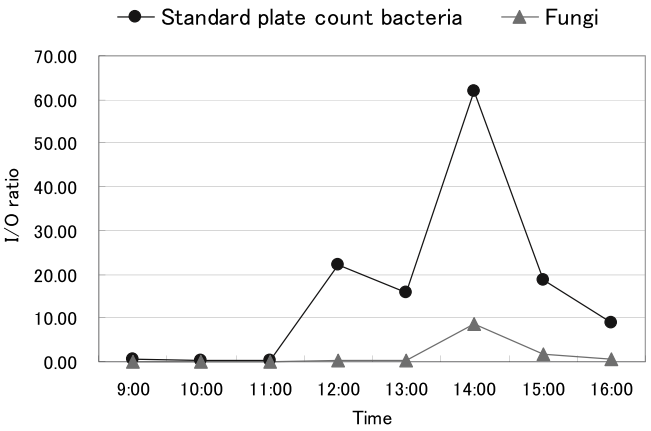


Fig.12 I/O ratio of floating bacteria in elementary school B

A 小学校では、B 小学校と比較して真菌の I/O 比が 1 前後で推移していたことと、黄色ブドウ球菌が検出されたことが特徴的なパターンであった。A 小学校では保健室に土足のまま入室できるようになっており、他の小学校とは大きく異なる点であったことから、靴に付着した汚れなどから汚染源が持ち込まれているのではないかと推察された。また、この A 小学校では廊下の真菌濃度が屋外よりも高く、保健室の濃度は廊下の汚染源の影響を受けているのではないかと思われる。

日本建築学会における「微生物による室内空気汚染に関する設計・維持管理基準」によれば、学校の浮遊微生物濃度基準値は浮遊細菌で 10,000 CFU/m^3 以下、浮遊真菌で 2,000 CFU/m^3 となっている [8]。これば教室の基準値であり、保健室の基準値ではないが、今回の実証試験結果はこれらの基準値を満足させたといえる。

６．病院リネン室における殺菌床材と空気浄化装置による菌除去効果実証

空気浄化装置 MC-P と殺菌タイル MTF-300 のリネン室における除菌効果について調査を行った。

リネン室に空気浄化装置 MC-P を 2 台設置し（強運転）、浮遊菌サンプラーによる浮遊微生物濃度測定をおこなった。調査菌種は一般細菌とした。リネン室に施工した殺菌床タイル MTF-300 タイルの付着菌測定をスワブ法によりおこなった。調査菌種は一般細菌とした。

調査結果を Fig.13 および Fig.14 に示す。空気浄化装置は常時稼動させて調査を行っている。リネン室で実施した調査結果から、毎日のスケジュールにより室内の浮遊菌数が変動していることが判明した。例えば、10:00 の布オムツ回収直後の測定と 11:00 の紙オムツ回収直後において、浮遊菌数の増加が見られる。また、オムツ回収時に上昇した浮遊菌数は 20 分未満でまた低下することが認められた。

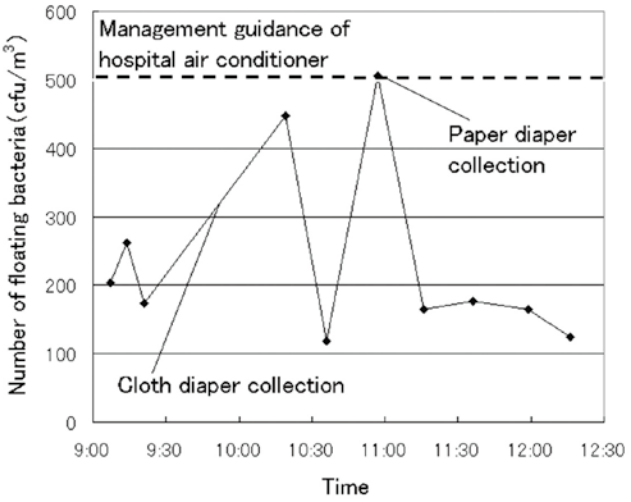


Fig.13　Monitoring the number of floating bacteria over time in linen room

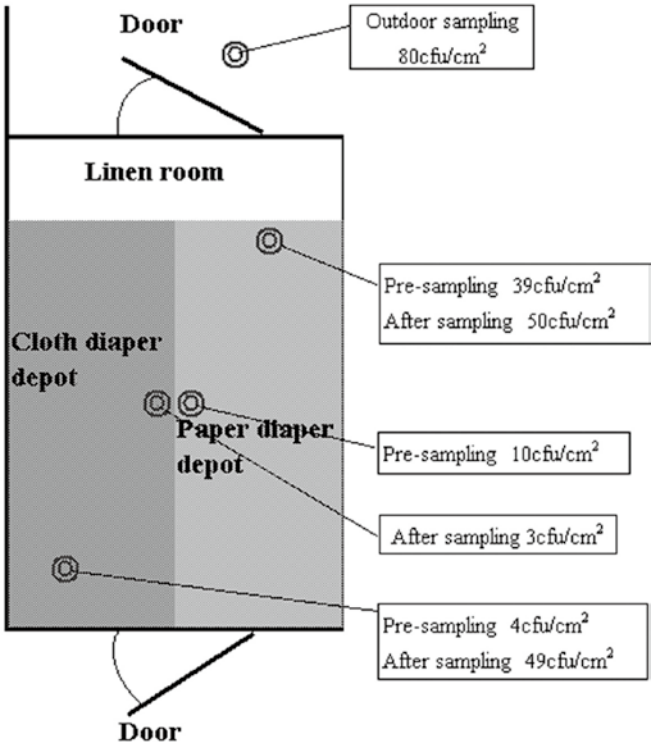


Fig.14　Findings of floating bacteria and adhesion bacteria in outdoors

日本病院設備協会規格・病院空調設備の設計・管理指針（HEAS-02-1998）では、リネン室は清浄度クラスVに分類されており、浮遊細菌濃度は 500 CFU/m^3 以下が定められている [9]。今回の調査では、管理指針を若干上回る数値が紙オムツ回収時に測定されているが、ほとんどの場合、管理指針より大幅に低い値で推移している。

床の付着菌はリネン室内で 1cm^2 当り 50 個以下となっており、非常に衛生的な環境が維持されている。リネン室外の浮遊菌と付着菌を採取すると、それぞれ 1408 CFU/m^3 と 80 CFUcm^2 となっており、意外なことにリネン室よりも細菌が存在していることが分かった。リネン室の汚染源は接した室外から来ていると考えられる。

以上のことより、空気浄化装置と床タイルの効果による細菌抑制効果が確認できた。

7．結論

殺菌建材と空気浄化装置による高度バイオクリーン室開発のための事前データの取得を目的として、25m^3 空間でのガス分解試験、空気除菌試験及び、実フィールドにおける空気浄化装置の除菌効果、殺菌床材との組み合わせによる実証試験によって、以下のことが分かった。

1）実フィールドを想定した 25m^3 空間においても光触媒空気浄化装置の VOC 除去効果は実証された。
2）空気浮遊菌および浮遊カビは外部からの供給がなければ、ガス分解と比較して、ある程度容易に除去が可能である。
3）実フィールドにおいては人の掃除などの動きに関連して、浮遊菌数が急激に増加する。床面に存在するほこりや、人の衣服に付着した菌が要因である。しかし、その粒子径は大きく、落下や空気浄化装置によって短時間で元の浮遊菌数に戻る。
4）床の付着菌数に対して浮遊菌数は、はるかに存在数が少なく、外部からの衣服などによる持込や汚染空気の流入が主な汚染源である。

参考文献

1) 樋口友彦，原賀久人，吉永宏，梅田陽平，山崎健之　フジコー技報 17（2009）49
2) 尾崎龍宏：フジコー技報 12（2004）48
3) 樋口友彦，尾崎龍宏：フジコー技報 13 (2005) 43
4) 樋口友彦，古田博昭，野村大四朗：フジコー技法 14 (2006) 37
5) 樋口友彦，原賀久人：フジコー技報 15（2007）
6) 樋口友彦，原賀久人，吉永宏，梅田陽平：フジコー技報 16（2008）54
7) (社) 日本電気工業会：「空気清浄機の浮遊ウイルスに対する除去性能評価試験方法」(社) 日本電気工業会 (2011)
8) (社) 日本建築学会：「微生物による室内空気汚染に関する設計・維持管理基準・同解説」丸善出版㈱ (2005)
9) 日本医療福祉設備協会：「病院空調設備の設計・管理指針 HEAS-02-1998」日本医療福祉設備協会 (1998)

技　術　論　文

HVOF 溶射皮膜の特性に及ぼすバレル形状の影響

Effect of Barrel Shape on Characteristics of HVOF Coatings



技術開発センター
基盤技術開発室
係長 野村 大志郎
Daishiro Nomura

技術開発センター
基盤技術開発室
主任 増住 大地
Daichi Masuzumi

技術開発センター
基盤技術開発室 主任
博士(工学) 坂口 昇平
Shohei Sakaguchi

技術開発センター
基盤技術開発室
課長 藤田 和憲
Kazunori Fujita

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

要　旨

高速フレーム溶射法は他の溶射法に比べ、熱変質の少ない緻密な膜が形成出来る。溶射ガンの内部を溶射粉末が通る構造から、バレルの長さおよび形状が皮膜の品質に与える影響は大きい。そこで本件では、バレル先端の形状が皮膜特性に及ぼす影響について調査した。末広型および、先細型のバレルを用いた溶射皮膜について気孔率、密着力、皮膜の組成を評価した。その結果 WC-12Co および SFNi5 では、バレル先端の口径に比例して、皮膜の気孔率は増加した。また、SFNi5 においては、バレル先端の口径を狭めることで密着力の低下することがわかった。

Synopsis:

High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) thermal spray method has the dense coatings with a little heat deterioration compared with the others thermal spraying methods. From the structure of spray gun which the thermal spraying powder flows along with inside of gun, the length and shape of a barrel have great influence on the coating's quality. In this paper, it is considered how the coating's characteristic would be affected by form change at the tip of a barrel. We investigated the coatings produced by the HVOF thermal spraying method using the barrel with spread tip and narrow tip. Then we evaluated the film's porosity, bonding strength, and composition by comparing with the conventional coatings. As a result, the tip form of the barrel have influence on the film's porosity and bonding strength for WC-12Co and SFNi5.

1．緒言

1980 年代に Blowning によって開発された高速フレーム溶射(High Velocity Oxy- Fuel：以下、HVOF と記す)は航空機やガスタービン分野をはじめ製鉄、製紙分野などで耐摩耗、耐食性コーティング技術として用いられている [1)]。

HVOF の構成は Fig.1 の通りである。外部から供給された酸素および燃料は、チャンバー内で燃焼され、高温・高圧なガスを発生する。発生したガスは細いノズルで絞られ、さらにバレルを通るうちに高速のジェット噴流となる。原料粉末はこの高速のガスの流れに乗り、加熱されると同時に高速でガンから噴射され、基材に積層することで皮膜が形成される。この時、フレーム温度は 2300～2900K、粒子速度は 550～800m/s と、大きな運動エネルギーおよび適度な加熱が行われる事から、従来の溶射に無い、熱変質の少ない緻密な膜が形成出来る [2)]。

溶射ガンの内部を溶射粉末が通るプロセスから、バ

レルの長さおよび形状が皮膜の品質に与える影響は大きい。一般的にバレルを長くすれば、皮膜は緻密化しやすいが、低融点材料を用いた場合には、バレル内壁への材料付着による閉塞およびスピッティングを招きやすいという課題がある。そのため、バレルの閉塞を防止するために、バレル先端を末広型にするといった試みがなされている。また、先端が末広型のバレルを用いることで、溶射フレームジェットの膨張状態の調整を行い、皮膜の品質を向上させる試みもなされている [3),4)]。しかし、バレル先端形状の最適設計および、バレル先端形状の変更に伴う不具合点については、充分な検討がなされていない。そのため、バレル先端の形状変化により溶射皮膜の耐摩耗性の低下や、密着性の低下が引き起こされている可能性もある。よって、本研究ではバレル先端形状を変えて溶射する事によって、バレルと種々の溶射皮膜特性との関係性について考察した。溶射材料として、HVOF における代表的な溶射材料である WC-12Co、高合金系の優れた耐食性材料である NiCrMoFeCo 合金、耐摩耗性、耐高温酸化性に優れる SFNi5 を用いた。

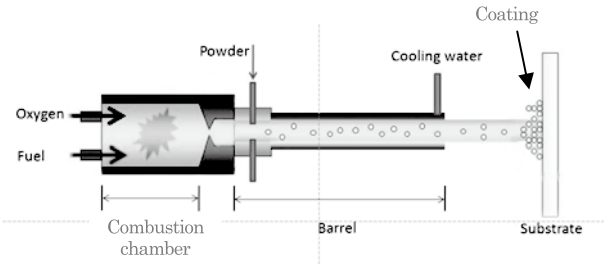


Fig.1　Schematic illustration showing structure of HVOF thermal spray gun

２．試験方法

2-1　バレル長さおよびバレル先端形状

用いたバレルの仕様を Table1 に示す。また、利用したバレルの概要図を Fig.2 に示す。Fig.2 に示したバレル a)はバレルの入側と出側の径が変わらない形状である。バレル b)はバレル入側に比べてバレル出側の径が広くなっている。バレル c)はバレル入側に比べて、バレル出側の径が狭くなっている。

2-2　溶射条件

溶射条件は使用する材料、基材の種類によって、変更するべきではあるが、今回はバレル形状の差異による皮膜特性の変化を調査する目的のために、酸素および灯油の供給量(燃焼条件)は全て一定とした。灯油量は 0.32L/min.に固定し、理論燃焼比に対して、酸素リッチになるよう酸素を供給し、燃焼室内の圧力が 0.68MPa になるように調整した。また、バレル先端と基板との距離を 380mm に調整した。

Table 1 Specification of barrel

No.	Barrel length(mm)	Barrel shape	Exit diameter(ϕ mm)
1	63.5	Straight	11.1
2	101.6	Straight	11.1
3	203.2	Straight	11.1
4	101.6	Small spread	12.9
5	101.6	Large spread	13.4
6	101.6	Narrow	10.5

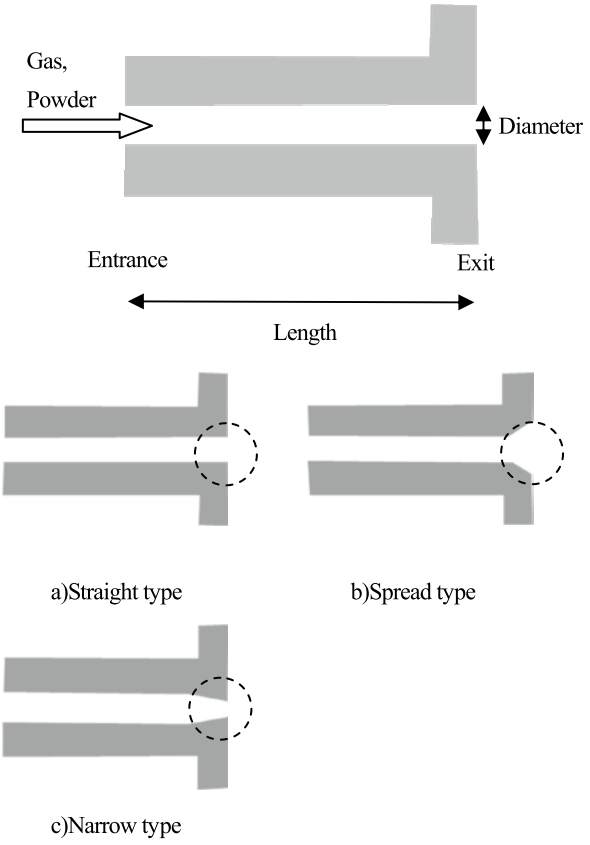


Fig.2　Schematic illustration showing HVOF thermal spray gun with barrels of three different types

2-3　評価方法

2-3-1　溶射皮膜の断面観察および気孔率測定

Table1 に示した 6 種類のバレルを用いて溶射皮膜を作製した。溶射材料は WC-12Co、NiCrMoFeCo 合金、SFNi5 を用いた。50mm×60mm×3.2mm の SS400 材を基材として、溶射皮膜の膜厚はそれぞれ 200μm とした。また、気孔率の測定については、溶射皮膜をレーザー顕微鏡(Laser Scanning Microscope：KEYENCE)を

を用いて観察した後に、断面画像を画像解析により二値化する事で、暗部面積を気孔として評価した。

2-3-2　溶射皮膜の密着性評価

溶射皮膜の密着性評価については、「JIS H 8402 溶射皮膜の引張密着強さ試験方法」に準じて行った。WC-12Co 溶射皮膜の密着強度は 12.5kgf/cm^2 以上であり [5]、接着剤の接着強度を凌駕するため、評価が困難である。そこで、溶射材料は接着剤の強度以下の密着強度である SFNi5 を用いた。バレル長さ 101.6mm、バレル出口径の異なる 4 種類のバレル(No.2, No.4, No.5, No.6)を用いて溶射皮膜を作製した。溶射サンプルは、給粉量 80g/min.と 130g/min.の 2 条件で作製した。引張密着強さ試験概要を Fig.3 に示す。片丸棒は SS400 で作製し、サイズは φ40mm×50mm に統一した。片丸棒の一片に溶射皮膜を 300μm 成膜し、別の片丸棒の一片はブラスト処理により粗面化した。加工面通しを接着する事で、試験材を作製し、Fig.3 で示したように引っ張り、皮膜が破断した時点の荷重を基に密着強さを算出した。

算出式は以下の通りである [6]。

$$F=P/A$$

ここで、F は Bonding strength(kgf/cm^2), P は Breaking load(kgf), A は Thermal spray area(cm^2)である。

接着材は 3M 社の「Scotch Weld SW2214」を用いた。評価は 3 回行い、平均値を密着強さとした。また、最高値、最低値をばらつきとして示した。

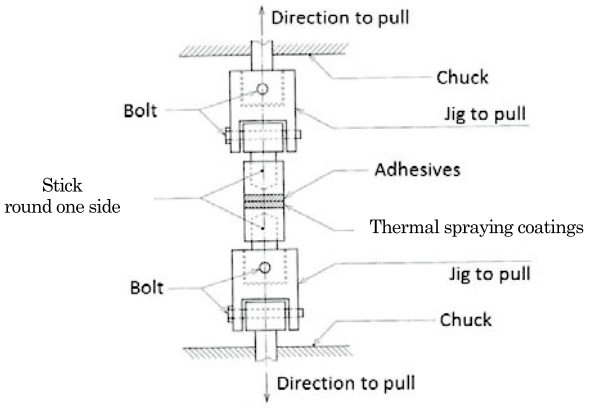


Fig.3 Outline of bonding strength measurement[7]

2-3-3　XRD による溶射皮膜の組成変化評価

Table 1 に示した No.1、No.2、No.3 バレルを用いて、SS400 基材上に溶射皮膜を 200μm 成膜した後、溶射皮膜表面を XRD により定性分析した。溶射材料としては、3 種の溶射材の中で、溶射前後で最も組成変化の起こりやすい WC-12Co を用いた。XRD は化学繊維研究所が所有する「X'Pert PRO：PANalytical」を利用した。

2-3-4　溶射皮膜の硬度評価

Table1 に示した No.2、No.4、No.5、No.6 バレルを用いて溶射皮膜を作製した。溶射材料は WC-12Co、SFNi5 を用いた。50mm×60mm×3.2mm の SS400 材を基材として、溶射皮膜の膜厚はそれぞれ 200μm とした。溶射皮膜を切断し、溶射皮膜断面を研磨後、機械電子研究所が所有する「Micro Hardness Tester：MATSUZAWA SEIKI」を利用して、マイクロビッカース硬度測定を行った。端子針の荷重は 300gf に設定した。

3.　実験結果および考察

3-1　皮膜特性に及ぼすバレル長さの影響

バレル長さを変化させて溶射した皮膜について、気孔率を測定した結果を Fig.4 に示す。WC-12Co については、バレルを長くするほど、皮膜の気孔率は低下した。SFNi5 については、バレル長さを 63.5mm から 101.6mm に変更する事で気孔率は 3.2%から 2.1%へ低下したが、101.6mm から 203.2mm へ変更しても気孔率は低下しなかった。一方 NiCrMoFeCo 合金については、バレル長さ 63.5mm においてすでに皮膜は緻密であり、バレル長さの変化による気孔率の増減は無かった。

また、作製した WC-12Co 皮膜を XRD により、定性分析した結果を Fig.5 に示す。WC の分解生成物である W_2C と WC のメインピーク(WC：35.64°,W_2C：39.80°)高さの比 W_2C/WC は、バレル長さ 63.5mm の時 0.067、101.6mm の時 0.117、203.2mm の時 0.205 であり、バレルを長くするほど分解生成物である W_2C が多く混在している事から、バレルが長くなるほど溶射材料が加熱されている事が分かる。

ここで、各材料の物性を見てみると、Co は融点 1495℃、硬度は HV250、SFNi5 は融点 1050℃、硬度 HV700、NiCrMoFeCo 合金は融点 1350℃、硬度 HV170 である [8-9]。WC-12Co については、バレルを長くするほど、Co が加熱溶融され、同時に WC の粒子速度が上昇するため、ピーニング効果により気孔率の低い皮膜が形成されるのに対し、NiCrMoFeCo 合金は Co に比べ、低融点材料であり、かつ硬度も低いため、緻密な皮膜を形成するのに、WC-12Co ほどの熱エネルギーおよび粒子速度を必要としなかった。また、SFNi5 については、低融点材料ではあるが、高硬度材料であるため、緻密な皮膜を形成するためには、粒子速度(衝突エネルギー)の増大が必要であると推測される。

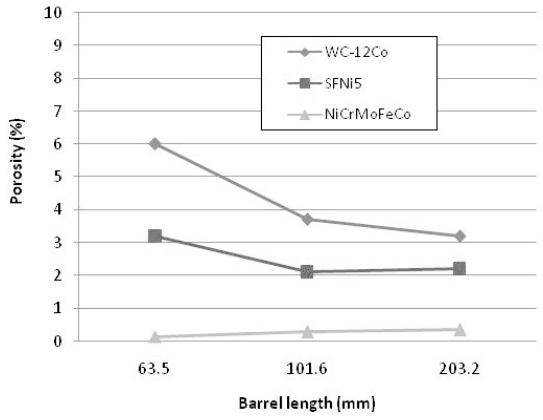


Fig.4　Effects of barrel length on coating porosity for different spraying materials

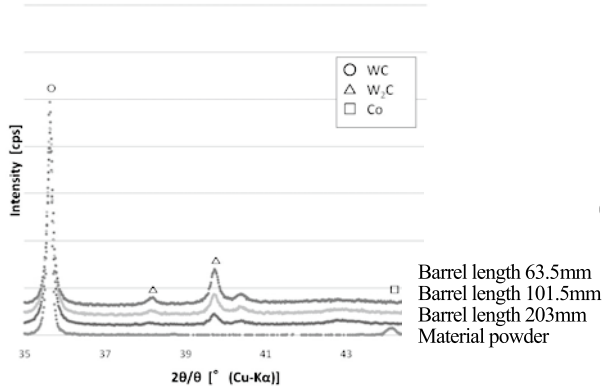


Fig.5　Result of XRD analysis showing effect of barrel length for WC-12Co thermal sprayed specimen

3-2　皮膜特性に及ぼすバレル出口形状の影響

Fig.6 にバレル出口径を変えた時の気孔率を示した。WC-12Co および SFNi5 については、バレル先端の口径を広くするほど、気孔率は増加し、口径を狭くするほど気孔率は低下した。Fig.7 に WC-12Co の断面画像を示す。一方、NiCrMoFeCo は、本溶射条件下において、容易に緻密化しており、バレル形状に対して大きな差異は見られなかった。Fig.8 に、バレル出口径を変えた時の WC-12Co および SFNi5 皮膜のビッカース硬度測定結果を示す。WC-12Co 皮膜について、バレル出口径φ10.5mm の時、HV1203、φ11.1mm の時、HV1129、φ12.9mm の時、HV1286、φ13.4mm の時、HV1149 であった。バレルの出口径がφ11.1mm であるストレートバレルを用いた時、溶射フレームジェットは不足膨張状態であり [3]、バレル出口径をφ10.4mm にすることでフレームの膨張はより過不足になる。その結果、バレル出口径をφ10.4mm にすることでフレーム温度の増大および粒子速度の低下が引き起こされ、材料が加熱溶融した結果、緻密であり、硬度の高い皮膜が形成されたと考えられる。一方、バレル出口径をφ12.9mm にすることでフレームジェットは適正膨張状態になり、フレーム温度の低下および粒子速度の増大が引き起こされた結果、材料が充分に溶融出来ず、気孔率が増大したと考えられる。また、粒子速度の増大により、WC の衝突により皮膜中の Co が塑性変形したため、皮膜中に WC 粒子が均一に分散され、皮膜硬度が増大したと考えられる。バレル出口径をφ13.4mm と更に拡大したときには、フレームジェットは適正膨張状態から過膨張状態に移行し、粒子速度の低下が引き起こされた結果、気孔率および皮膜硬度が低下したと考えられる。SFNi5 について、皮膜の気孔率と硬度の間には相関関係が見られ、皮膜の気孔率が増大するほど、硬度は低下した。

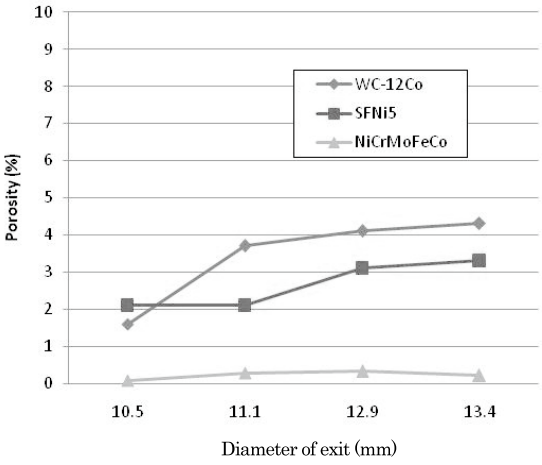
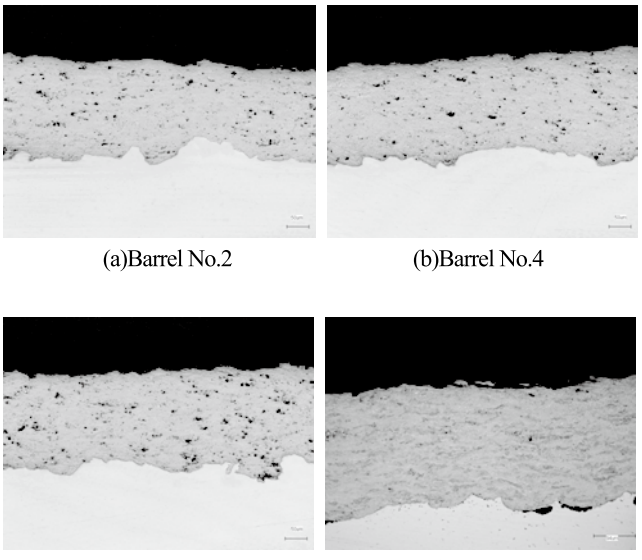


Fig.6　Effects of exit diameter on coating porosity for different spraying materials



(a)Barrel No.2　(b)Barrel No.4

(c)Barrel No.5　(d)Barrel No.6

Fig.7　Cross sectional microstructures of WC-12C thermal sprayed specimens with different barrel length

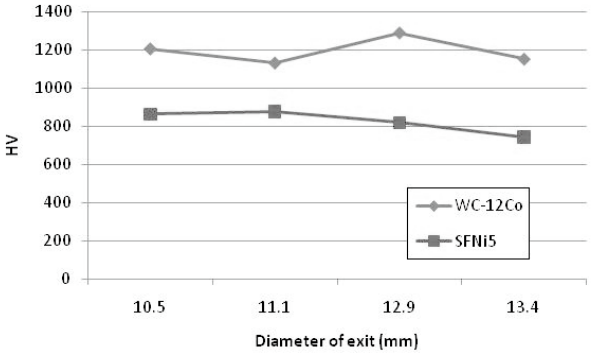


Fig.8　Result of exit diameter on vickers hardness of coatings for different spraying materials

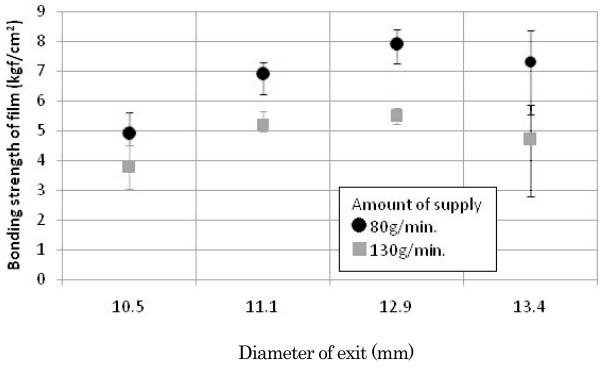


Fig.9　Effects of exit diameter and powder feed rate on bonding strength of coatings

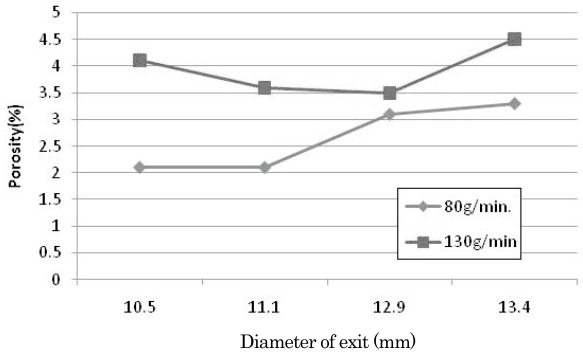


Fig.10　Effects of exit diameter and powder feed rate on coatings porosity

Fig.9 に SFNi5 を溶射材として用いた時の、バレル形状に対する皮膜の密着力を示した。給粉量 80g/min.で、皮膜の密着力はバレル出口径 φ10.5mm の時、4.9kgf/cm^2、φ11.1mm の時、6.9kgf/cm^2、φ12.9mm の時 7.9kgf/cm^2、φ13.4mm の時、7.3kgf/cm^2 であった。フレームジェットが適正膨張状態となり、粒子速度が最も速いφ12.9mm の時、密着力は最大となり、フレームジェットが不足膨張、過膨張状態になることで、粒子速度は低下し、それに伴い密着力も低下した。溶射皮膜の基材との密着力が、フレーム温度では無く、粒子速度に大きく依存していることが明らかになった。バレル出口径がφ10.5mm の時、密着力が大きく低下した原因としては、粒子速度の低下と共に、材料が加熱溶融され緻密な膜が形成されたため、皮膜中に引っ張り応力が残存したためと推測される。

給粉量を 80g/min.から、130g/min.へと増加した時、いずれのバレルを用いても、密着性の低下が顕著に見られた。皮膜の断面を観察すると、気孔率の増大が見られた事から(Fig.10)、給粉量の増加に伴い、材料の加熱温度の低下および粒子速度の低下が引き起こされたと予想される。

また、出口径がφ10.5mm、φ11.1mm、φ12.9mm のバレルを用いた時には繰り返し試験を行っても密着力のばらつきは小さかったが、φ13.4mm のバレルを用いた時は、密着力のばらつきが大きかった。バレル出口を末広型にしたことで、バレル中央部とバレル外周部との距離が広がり過ぎたため、フレーム速度の差が広がり [10]、皮膜を形成する材料粒子の溶融状態および基材とのアンカー効果の強弱が発生したため、皮膜特性が均一化されなかったと考えられる。バレル出口を広げることで粒子速度が増大した結果、皮膜の密着性は向上するが、過度に広げることは、皮膜品質の均一化を阻害する可能性がある事が示唆された。

4　結論

今回、本件により得られた結果を要約すると以下の通りである。

1) WC-12Co および SFNi5 を溶射材料として用いた時、ストレートバレルを基準として、バレル先端の口径を狭める事で、作製した溶射皮膜の気孔率は低下した。また、バレル先端の口径を広げる事で、溶射皮膜の気孔率は増加した。
2) 先端形状がφ12.9mm のバレルを用いた時、SFNi5 の密着力は最大値を示した。また、SFNi5 溶射皮膜と基材との密着力はフレーム温度よりも粒子速度に大きく依存することが明らかになった。バレル先端形状の変化は粒子速度のコントロールに効果的である。
3) 溶射材料として SFNi5 を用いた時、同溶射条件において、溶射材料の給粉量を 60%程度増加する事で、皮膜の密着力は 30%ほど、低下した。
4) バレル先端の口径を狭めた時、皮膜と基材との密着力は低下した。また、バレル先端の口径を 45%程度まで広げると、皮膜の密着性にはばらつきが見られ、バレル先端を過度に広げる事は、皮膜の品質の均一化を阻害する可能性がある事が示唆された。

参考文献

1) 和田 哲義：表面技術,59(2008),495-497
2) 上野 和夫：溶射技術入門,日本溶射協会,(2006),19
3) 玉置 和孝,榊 和彦,霜村 裕之,清水 保雄:日本機械学会,38(2001),323-324
4) 平石 聡美,北出 恵美, 榊 和彦,清水 保雄:日本機械学会,40(2003),283-284
5) 古田 博昭,花田 喜嗣,野村 大志郎:フジコー技報,15(2007),53-54
6) 上野 和夫：溶射技術入門,日本溶射協会,(2006),232
7) 日本規格協会:JISH8402 溶射皮膜の引張密着強さ試験方法,41(2009),806-808
8) 馬込 正勝,日高 謙介：溶射技術ハンドブック,日本溶射協会,(2004),208-212
9) Haynes International, Inc.: H.P., http://www.haynesintl.com/
10) K.A.Kowalsky,M.F.Smith：Thermal Spray Research and Applications,(1990),587

技　術　論　文

高速フレーム溶射二酸化チタン成膜を用いた バックコンタクト型色素増感太陽電池

Fabrication of Back Contact Type DSSC using TiO_2 Film Formed by High Velocity Frame Spraying Method



技術開発センター
基盤技術開発室 主任
博士(工学) 坂口 昇平
Shohei Sakaguchi

技術開発センター
基盤技術開発室
係長 野村 大志郎
Daishiro Nomura

技術開発センター
基盤技術開発室
主任 増住 大地
Daichi Masuzumi

技術開発センター
基盤技術開発室
課長 藤田 和憲
Kazunori Fujita

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

要　旨

色素増感太陽電池(DSSC)は低コスト太陽電池として注目されているが、より一層の低コスト化を達成するために、透明導電膜付きガラスを用いないバックコンタクト型 DSSC が報告されている。しかし、バックコンタクト型 DSSC の作製方法は複雑であり、簡易化が求められる。本稿では、高速フレーム溶射を用い、二酸化チタンを成膜した際の表面粗さがバックコンタクト型 DSSC の作製に適していることを見出したので報告する。

Synopsis:

DSSC(Dye-Sensitized solar cells) has been attracting as a low-cost solar cells. Specially, the back contact type DSSC without using transparent conduct film glass has been noted and researched to achieve more low-cost production. However, because the manufacture process for back contact type DSSC is complicated, more simple process is required. In this report, we find that titanium dioxide film formation using the high-velocity frame spraying method is suitable for the manufacture of the pours titanium electrode of back contact type DSSCs.

1. 背景

色素増感太陽電池(Dye Sensitized Solar Cells ,以下 DSSC と記す)は 1991 年にスイス工科大のグレッツェル教授が報告 [1]したことからグレッツェル太陽電池とも呼ばれる。DSSC は透明導電膜付きガラス、二酸化チタン、電解液、増感色素 [2-6]から構成されている。DSSC の構造はアノード電極には透明導電膜付きガラス上に二酸化チタンを成膜し、増感色素を二酸化チタン界面に単層吸着したものを用いる。DSSC に用いられる酸化物半導体は他にも酸化亜鉛、酸化錫等が報告されているが、本開発では、太陽電池の性能が最も優れている二酸化チタンを用いた [7-15]。カソード電極には透明導電膜付きガラスに白金やカーボンといった触媒活性な材料を塗布したものを用いる。これら 2 つの電極の間に電解液を挟み込む構造で電池が形成されている。また、DSSC はシリコン系太陽電池と比べ真空装置等の大型設備を使用しないことから低コストで作製でき、近年盛んに研究開発が行われている [16-20]。DSSC の材料コストは Kroon らが算出したところ、年 4MWp の色素増感太陽電池を製造した場合、透明導電膜付きガラスは 30%、色素は 27%と、これらの材料が大きく材料コストを占めている [21]。そこで、より一層の低コスト化を図るため透明導電膜を用いないバックコンタクト型色素増感太陽電池が注目されている [22]。また、バックコンタクト型 DSSC は低コストで作製できることに加え、透明導電膜を用いないため高い透過率のガラスを使用できることや、バックコンタ

クト電極に高い導電性を持つ金属を選択できるといった利点があるため発電効率の向上も期待できる。Fig. 1 に従来の DSSC の構造とバックコンタクト型 DSSC の構造を示す。

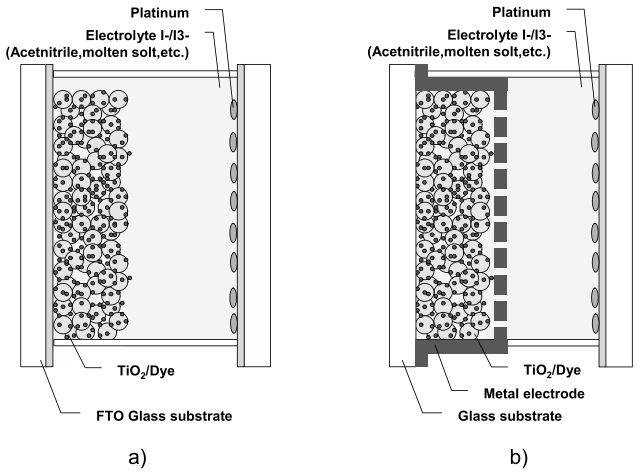


Fig.1 Structure of dye sensitized solar cell.
a)conventional type ,b)back contact type

バックコンタクト金属電極は電気伝導性が高く、電解液で腐食しないものを選択しなければならない。また、バックコンタクト金属電極の構造は電解液の拡散を阻害しないためにポーラスな膜を形成しなければならない。そのため、従来報告されているバックコンタクト型 DSSC の作製方法は基板にチタニア膜を成膜後、犠牲層である酸化亜鉛ウィスカを成膜しチタンスパッタを行う。その後、酸化亜鉛をエッチングすることにより、チタンポーラス膜を形成している [2)]。本稿では、溶射成膜された表面凹凸の大きい二酸化チタン膜の特性を用い、犠牲層を用いないバックコンタクト電極の作製方法を提案する。また、高速フレーム溶射を行う際、フレーム温度は通常 1000℃を超える。しかし、DSSC に用いる二酸化チタンは通常アナターゼ型を用いるため、900℃以上の温度を加えるとルチル型に変移する。この変移を抑制するためには温度制御が必要不可欠となる。我々は低温溶射技術を開発し、2003 年に「温度可変型の高速溶射装置」として特許 [23)] を取得しており、本稿では、上記のバックコンタクト電極の作成に併せて溶射後の二酸化チタン薄膜の成分分析、溶射時の温度分析についても報告する。

2. バックコンタクト型色素増感太陽電池の発電メカニズム

Fig.2 にバックコンタクト型 DSSC の発電メカニズムを示す。ガラス基板を透過して入射した太陽光は二酸化チタンに吸着している色素に吸収される。光を吸収した色素は基底状態から励起状態になり、電子が色素から二酸化チタンに注入される。効率的に電子注入を起こすためには、ルテニウム色素の最低空準位(LUMO)は二酸化チタンの伝導帯より負（電子エネルギー準位が高い）でなければならない。二酸化チタンに注入された電子は二酸化チタン内の電子トラップ（電子を捕獲する欠陥部）をホッピングしながら拡散し、バックコンタクト金属電極に到達する。バックコンタクト金属電極は電解液中のイオン拡散を考慮しポーラス膜にしなければならない。また、電気伝導をあわせて考慮することにより膜厚が決定する。バックコンタクト金属電極に到達した電子は外部回路を通り対極近傍にある I_3^- に電子を渡す。この際、触媒として白金薄膜がよく用いられる。電子を受け取った I_3^- は I^- となり電解液中をイオン拡散しバックコンタクト金属電極を通過し、色素に電子を戻す。

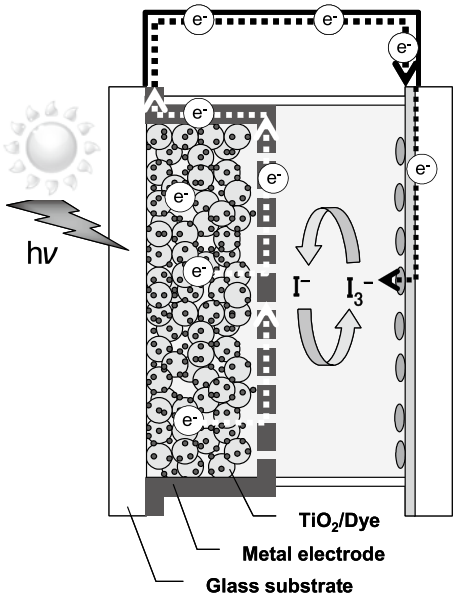


Fig.2 Schematic illustrating showing working principle for back contact type DSSC

3. 実験方法

Fig.3 に高速フレーム溶射を用いたバックコンタクト型 DSSC の作製方法を示す。二酸化チタンを純水に 20wt%加えたものをスラリーとして用いた。スラリーを厚さ 3mm のガラス基板（日本板硝子(株)）に高速フレーム溶射法を用い成膜を行い 10μm 程度

の二酸化チタン膜を形成した。その後、ハイレートスパッタリング装置を用い二酸化チタン上にチタン薄膜を成膜し、バックコンタクト金属電極を形成した。高速フレーム溶射とスパッタリングにより形成された電極を t-ブチルアルコールとアセトニトリル混合溶液（体積比 1：1）に色素を 3×10^{-4}M 溶解させた溶液に一晩浸漬させ二酸化チタン界面に色素を吸着させた。色素溶液から基板を取り出した後、基板を t-ブチルアルコールとアセトニトリル混合溶液（体積比 1：1）で十分に洗浄した。カウンター電極はハイレートスパッタリング装置を用い白金を基板上に成膜した。作用極と対極間にスペーサーを挿入し約 100℃で熱圧着した。電解液は毛細管現象によりスペーサーの隙間から注入した。電解液にはアセトニトリルにヨウ化リチウム(500mM)、t-ブチルピリジン(580mM)、ヨウ素(50mM)、イオン液体(600mM)を添加したものを用いた。エポキシ樹脂で封止を行い、バックコンタクト型 DSSC を作製した。

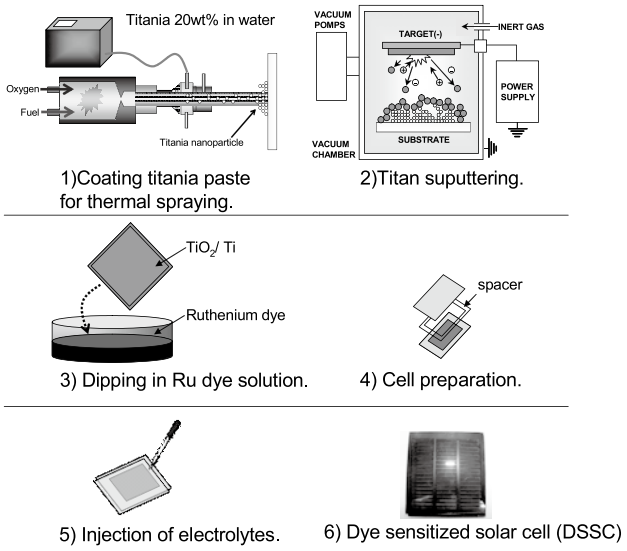


Fig.3 Schematic image showing fabrication process of back contact type dye sensitized solar cell made by high velocity frame spraying method.

高速フレーム溶射を用い成膜した二酸化チタン多孔質膜に成膜したバックコンタクト電極表面と従来の塗布法により成膜した二酸化チタン多孔質膜に成膜したバックコンタクト電極表面の様子を走査型電子顕微鏡(SEM:JEOL JSM-700FSK)を用い観察した。また、膜の表面粗さを model JSPM 5200 /JEOL Datum を用い測定した。膜の定性、定量分析は XRD(JEOL JDX-3500K)を用い測定を行った。溶射成膜時のガラスの表面温度は NEC/Avio Advanced Thermo TVS-500EX を用い測定を行った。太陽電池特性については分光計器社製分光感度測定装置 KHP-1 型を用いて測定し、100mW/cm²、AM1.5 の擬似太陽光照射下で評価した。セル面積は 0.25cm² (0.5cm ×0.5cm) とした。

4. 結果及び考察

本開発ではフレーム温度が上がらない溶射条件で DSSC に用いる二酸化チタン膜を成膜した。その結果、二酸化チタンの溶射成膜された箇所は最低温度が 190.2℃、最高温度が 257.5℃であることを確認し、成膜された基板温度は酸化チタンのルチル型への変移温度まで達していないことを確認した。

塗布後焼成した二酸化チタン膜と溶射成膜した二酸化チタン膜を比較するため定性、定量分析を行った。Fig.4 に溶射原料である二酸化チタン粉体の XRD 測定結果、Fig.5 に溶射成膜された二酸化チタンの XRD 測定結果を示す。その結果、溶射成膜後も二酸化チタンの変態は見られないことを確認した。

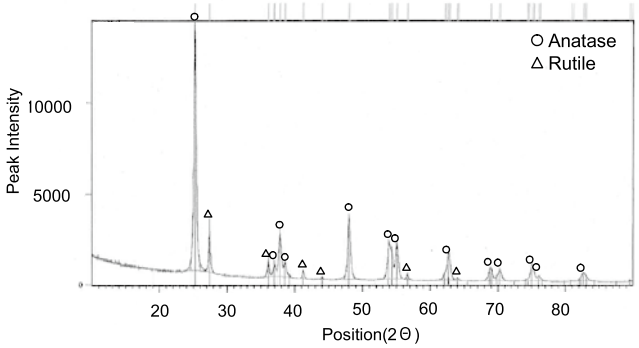


Fig.4 X-ray diffraction pattern of TiO_2 powder.

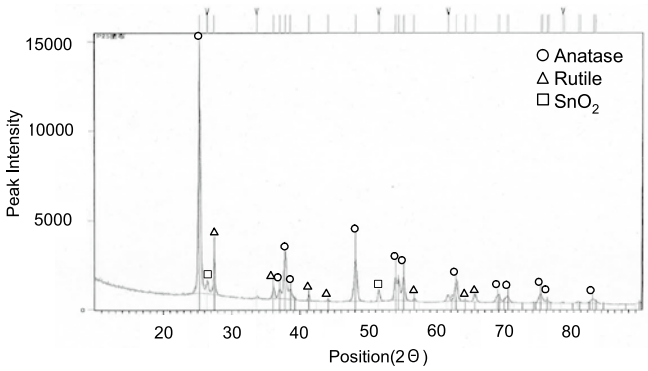


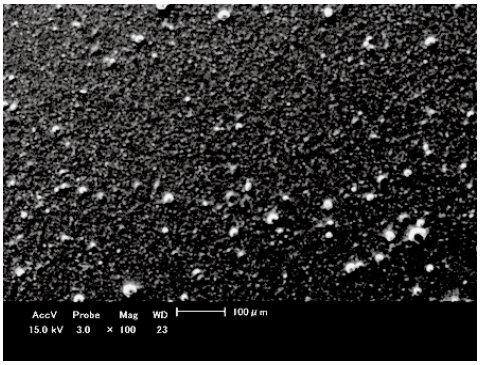
Fig.5 X-ray diffraction pattern of TiO_2 coating.

また、定性、定量分析の結果から式(1)より、アナターゼとルチルの存在比率を求めた。 f はアナターゼとルチルの存在比率、I_R はルチル最強線強度、I_A はアナターゼ最強線強度を示す。

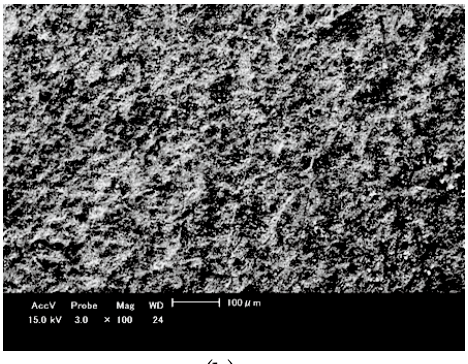
$$f = \left[\frac{1}{1 + 1.265 \times \left(I_R / I_A \right)} \right] \times 100 \quad \cdots (1)$$

その結果、塗布で成膜後に 450℃で焼成した二酸化チタン膜のアナターゼ率は 76%、溶射成膜した二酸化チタン膜のアナターゼ率は 74%と同程度であることを確認した。また、我々は高速フレーム溶射を用いて二酸化チタン薄膜を成膜する事で、開放電圧、短絡電流共に塗布法と同程度の性能を示すことを報告している [23]。

また、Fig.6(a)に塗布後焼成した二酸化チタン膜の上にバックコンタクト電極を形成した時の SEM 画像と Fig.6(b)に溶射成膜した二酸化チタン膜の上にバックコンタクト電極を形成した時の SEM 画像を示す。



(a)



(b)

Fig.6 SEM images of back contact electrode on TiO_2 coating (a)after printing (b)by thermal spraying.

塗布後焼成した膜の上に形成した電極に比べ溶射膜上に形成した電極は表面に凹凸が多いことが観察された。これは、二酸化チタンの表面粗さが塗布後焼成した膜の平均粗さは 20nm 程度に対し、溶射膜の平均粗さは 50nm 程度となっていることに起因する。

Fig.7 に塗布後焼成した二酸化チタン膜にバックコンタクト電極を形成した電池と溶射成膜した二酸化チタン膜を用い、バックコンタクト電極を形成した電池の太陽電池特性を示す。その結果、塗布膜を用いたバックコンタクト型 DSSC は短絡電流 1.76mA/cm²、開放電圧 0.64V、効率 0.70%となり、溶射膜を用いたバックコンタクト型 DSSC は短絡電流 10.08mA/cm²、開放電圧 0.73V、効率 4.75%となった。電池特性はバックコンタクト電極の膜厚や二酸化チタンの表面粗さのコントロールにより更なる向上が見込める。

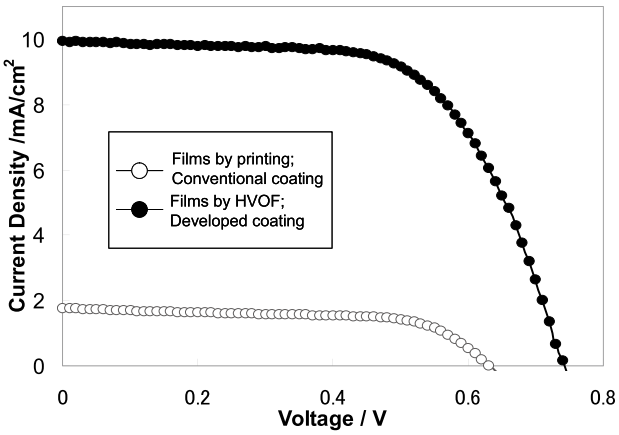


Fig.7 IV-curves for conventional coating and developed coating.

塗布膜を用いバックコンタクト金属電極を形成した電池が大きく太陽電池特性が低下した理由は表面粗さが低いため、スパッタを行った際にバックコンタクト金属電極が二酸化チタン表面をすべて覆ってしまい、二酸化チタンへの色素吸着、電解質のイオン拡散が行われていないことが考えられる。一方、溶射法により成膜された二酸化チタン膜を用い、バックコンタクト電極を形成した電池は二酸化チタン膜表面の表面粗さが大きいため凸部が多数存在する。そのため、スパッタでバックコンタクト金属電極を成膜した際、表面の凸部がパッシベーションされず二酸化チタン膜深部までイオン拡散が行われたものと考えられる。また、従来報告されている犠牲層を

用いずに作製できたことで作製時間の大幅な短縮が期待できる。加えて、バックコンタクト電極を溶射成膜することで二酸化チタンとバックコンタクト電極との密着性が向上し、性能の向上も期待できる。また、実用化に向けて今後はフィールドによる耐久性試験を行う予定である。

5. 結言

本稿では高速フレーム溶射を用いることで形成される粗い二酸化チタン表面を利用することで、犠牲層である酸化亜鉛ウィスカを用いずに、イオン拡散が行われるバックコンタクト電極を形成することができた。また、溶射を用い二酸化チタンを成膜する時の基板の表面温度は最低温度が 190.2℃、最高温度が 257.5℃であり成分分析の結果、太陽電池性能低下の起因となるルチルへの変体は確認されなかった。

6. 謝辞

本研究は九州工業大学生命体工学研究科　早瀬修二教授のご支援とご協力の下に行われたもので、厚く御礼申し上げます。並びに、早瀬研究室の皆様方に御礼申し上げます。

参考文献

1) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353, 737 (1991).
2) Md. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, Christian-H. Fischer, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 38, 6298 (1999).
3) Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 107, 8981 (2003).
4) K. Hara, T. Nishikawa, K. Sayama, K. Aika, H. Arakawa, *Chem. Lett*., 37, 1014 (2003).
5) T. Horiuchi , H. Miura, S. Uchida, *J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry*, 164, 29 (2004).
6) T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *Chem. Comm*., 24, 3036 (2003).
7) J. B. Baxter, E. S. Aydil, *Appl. Phys. Lett*., 86, 053114 (2005).
8) P. Guo, M. A. Aegerter, *Thin Solid Films*, 351, 290 (1999).
9)G. Redmond, D. Fitzmaurice, M. Grätzel, *Chem.Mater*., 6, 686（1994）.
10) P. Hoyer, H. Weller,*J. Phys. Chem*., 99, 14096 (1995).
11) I. Bedja, S. Hotchandani, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, 98, 4133 (1994).
12) J. Moser, K. Brooks, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B,* 103, 9328 (1999).
13) K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Chem. Mater*., 10, 3825 (1998).
14) I. Shiyanovskaya, M. Hepel, *J. Electrochem. Soc.,* 146, 243 (1999).
15) K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Solar Energy Materials & Solar Cells,* 64, 115 (2000).
16) A. Hagfelt, M. Grätzel, *Acc. Chem.Res*., 33, 269 (2000).
17) M. K. Nazeeruddin, P. Pecky, M. Grätzel, *Chem .Commum*., 18, 1705 (1997).
18) A. Hagffeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev*., 95, 49 (1995).
19) M. Grätzel, *Cattech,* 3, 4 (1999).
20) 荒川 祐則, 色素増感太陽電池の最新技術, シーエムシー, 2001年5月
21)J.M.Kroon et al, *Prog. Photovolt*: Res.Appl.2007;15, 1–18
22) Yohei Kashiwa, Yorikazu Yoshida Shuzi Hayase, Appl. *Phys. Lett.*, 92(3), 033308(1)-033308(3) (2008)
23)特許第 3978512 号、特願 2003-209398
24) Terumi Nishimura, Daishiro Nomura, Shohei Sakaguchi, Hideaki Nagayoshi Shuzi Hayase, *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*; Volume: 50 Issue: 2 Pages 0265011-0265014(2011).

技　術　論　文

溶射法により作製した酸化物系熱電変換素子の特性

Characteristics of Oxide System Thermoelectric Conversion Elements Made by Thermal Spraying Method



技術開発センター 基盤技術開発室 主任　増住　大地 Daichi Masuzumi	技術開発センター 基盤技術開発室 係長　野村　大志郎 Daishiro Nomura	技術開発センター 基盤技術開発室 主任 博士（工学）坂口　昇平 Shohei Sakaguchi	技術開発センター 基盤技術開発室 課長 藤田 和憲 Kazunori Fujita	技術開発センター センター長 博士（工学）永吉 英昭 Hideaki Nagayoshi

要　旨

廃熱から電気を作り出すことが可能な熱電変換発電素子は、騒音・振動・排出物を伴わないクリーンなエネルギー源として火力発電所やごみ焼却場などでの利用が進んでいる。本研究では、熱電変換素子の新しい作製法として、高速フレーム溶射法による素子の作製を試みた。その結果、p 型および n 型熱電変換素子について、バルク体と同組成の熱電素子の作製に成功した。これにより、従来法であるバルク体を接合して作製されるモジュールとは異なった熱電変換素子モジュールの作製法における知見を得たので報告する。

Synopsis:

The thermoelectric generator module which can make electricity from exhausted heat is expected to use at thermal power plant as clean energy source. We have tried to the new manufacturing method for thermoelectric generator module by using thermal spraying method. As the result, the p and n type thermoelectric conversion modules with the same composition as the bulk were successfully manufactured by applying the new process. In this paper, we will report the difference of the developed manufacturing method and conventional method with jointing process of bulk body.

1．緒言

日本の発電電力量の 70%以上を占める火力発電において[1)]、発生熱の大半が廃熱として捨てられている発電効率の問題[2)]が存在する。

廃熱の問題として、火力発電所のみならず、ごみ焼却場や自動車のエンジンからガス給湯器に至るまで熱量の大小を問わず、発生した熱の大部分が有効に活用できずに排出されている。このような利用されていない熱を回収して有効利用する技術の一つとして、熱電変換技術が近年注目されている[3)]。

本件で取り上げる熱電変換素子は、ゼーベック効果を利用して熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換するものである[4)]。この素子は稼動部を持たず小型であるため、無騒音、無振動、長寿命、設置の容易さの他に、さらには老廃物を排出しないといった多くの利点がある。そこで、熱電変換素子を用いれば、外部に放出されている熱エネルギーを電力に作り出すことができるため、発電効率の向上につながる。

一般的な熱電変換モジュールは Fig.1 に示すように、p 型と n 型半導体材料を焼結法により焼成後、数 mm サイズの角柱状に切断したバルク体を電極板で直列になるように接合するπ型接合と呼ばれる方法で作製している。また、実際にはそれらの熱

電材料をセラミックス板に挟まるように固定する工程が必要である。しかし、この接合法で作製するモジュールは以下に挙げるような問題点がある。

1)素子の焼結、電極の接合に時間が掛かる。
2)素子及び電極の熱膨張係数の差により、素子と電極間に発生する熱応力、熱ひずみによるモジュールの劣化や破損の問題がある[5)]。
3)素子及び電極の非柔軟性のため、機械的な衝撃に弱く、電極の剥離や素子の破損の問題があり、破損の際には修復が困難である。
4)モジュールは非柔軟性のため、水管のような曲面への設置が困難である。
5)素子のサイズが小型であり、かつ製造工程の自動化が困難であるため生産性が劣ると共に、大面積への設置が困難である。

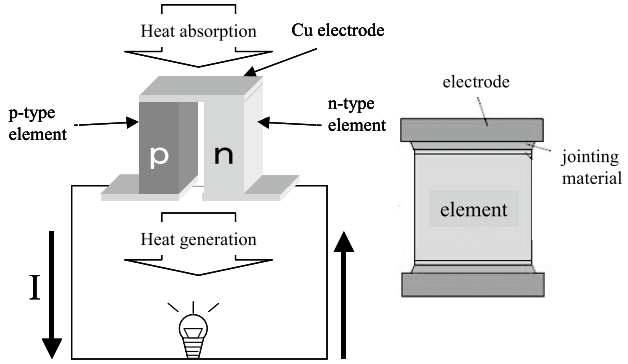


Fig.1　Schematic illustration showing structure of thermoelectric generator module by applying conventional method

一方、Fig.2 に示すように当社の溶射技術を用いたモジュール作製法は、溶射の特性上、上で挙げた問題点に対して以下の特徴を持つ[6)]。

1)素子および電極の施工が短時間で可能であり、接合の際に接合材を必要としない。
2)溶射条件を制御することで、素子および電極への熱応力、熱ひずみの緩和が可能である。
3)物理的な衝撃に強く、剥離や破損の際には修復が容易である。
4)加工形状、材質の選択範囲が広く、水管のような曲面への加工が容易である。
5)溶射加工寸法に制限がなく、製造工程の自動化が容易なため製造コストが低く、大面積への設置が容易である。

さらに、溶射皮膜はバルク体に比べて熱伝導性が低いことが明らかにされている[7)]。熱電変換素子の発電量は素子間の温度差の大小に影響するため、熱伝導性が低いと温度差がつき易く、バルク体以上の発電性能が期待できる。以上の点より、溶射法はπ型接合よりも有利な面が多い作製法といえる。

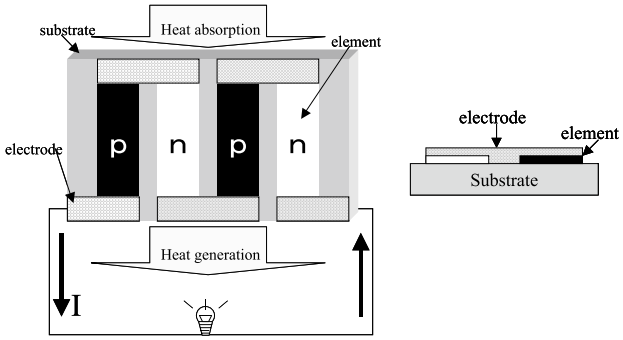


Fig.2　Schematic illustration showing structure of thermoelectric generator module by applying thermal spraying method

本研究では、p 型および n 型素子を、溶射法により作製し、溶射前後の組成変化を調査した。また、電極として銅を溶射し、熱電変換モジュールを作製し、発電効果を確認すると共に既存の製造方法との比較を行なった。

2．実験方法

2.1 供試材及び試験方法

火力発電所やごみ焼却場のような大面積かつ高温条件下での利用を想定した場合、素子に用いる熱電変換材料は 850℃を超える高温条件下[8)]でも使用可能であり、かつ希少金属を含まず大量に用いても安価な酸化物系材料を選択する必要がある。

本研究では、酸化物系材料の中でも高温安定性と熱電特性に優れた材料として、p 型半導体には $Ca_9Co_{12}O_{28}$ を、n 型半導体には Al ドープ ZnO を選定した[9)]。$Ca_9Co_{12}O_{28}$ 粉体は Co_3O_4 と $CaCO_3$ を出発原料とし、固相反応法で合成を行った[9)]。合成した粉体を純水中に混合・分散させスラリー状にし、高速フレーム溶射法により成膜を行った。成膜後に 920℃で焼成を行い、p 型素子を作製した。

Al ドープ ZnO は導電性酸化亜鉛（ハクスイテック社）を純水中に混合・分散させスラリー状にし、高速フレーム溶射法により素子を作製した。また、X 線回折装置（X'Pert PRO MPD：パナリティカル社）を用いて 5°～90° の範囲で Cu ターゲットを用いて定性分析を行い、溶射原料との組成比較を行なった。また、レーザー顕微鏡（VK-9710：キーエンス社）を用いて、表面組織の比較を行った。

2.2 モジュール作製と評価方法

溶射法を適用して作製した素子を用いてモジュールを作製した。溶射基板として、絶縁性と低熱伝導性を持つアルミナ板を選定した。p 型、n 型材料粉体をそれぞれ 10㎜×70㎜ の範囲で交互に並ぶように溶射し、素子を作製した。電極として Cu 微粉

末を用い、p 型素子と n 型素子を接続するように溶射を行った。最終的に、Fig.2 で示した形状のモジュールを作製した。

発電性能の評価は当社で作製した簡易測定装置（Fig.3）を用いて行なった。片面はヒーターによる加熱、その反対面は水冷による冷却を行う方法でモジュールに温度差を加えた。高温側の温度はヒーターのコントローラーにより制御を行い、低温側の温度測定は接触式温度計を用いて計測した。発電量の測定はテスター（kaise 社, KT-2011）を用いて行い、素子のサイズより単位面積あたりの発電密度を算出した。

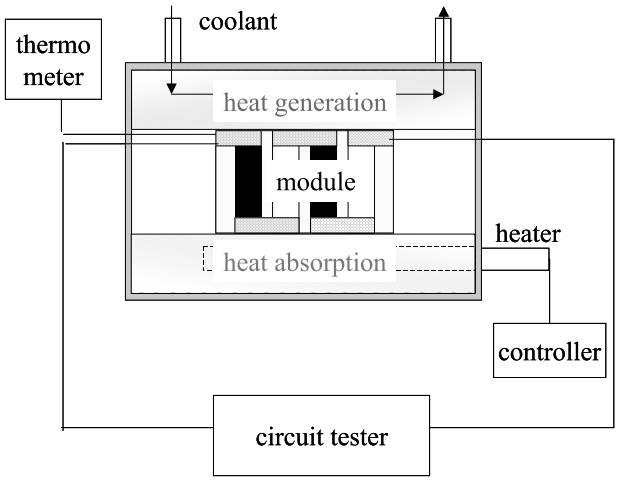


Fig.3　Schematic illustration showing structure of simple equipment for power generation evaluation

３．実験結果

3.1 $Ca_9Co_{12}O_{28}$ 溶射素子の組成解析及び表面観察

溶射前後及び焼結前後の素子について出発原料である溶射材料と比較しての組成変化を調査するため、XRD 定性分析を行った。Fig.4 の a),b),c)にそれぞれ $Ca_9Co_{12}O_{28}$ 粉体、$Ca_9Co_{12}O_{28}$ の溶射膜、さらに溶射膜を 920℃で焼成形成させた素子についての XRD 定性分析の結果を示す。Fig.4b)に示す溶射膜のピークは $Ca_3Co_2O_6$ や Co_3O_4 が確認されており、原料粉体とは異なった組成であることが分かった。Fig.5 の CaO-CoO の平衡状態図（CoO=64%）より、$Ca_9Co_{12}O_{28}$ は 893~926℃で生成され、それ以上の温度では $Ca_3Co_2O_6$ が生成される。高速フレーム溶射のフレーム温度はおよそ 2100～2600℃[6]であるため、溶射フレームの熱影響により $Ca_9Co_{12}O_{28}$ の分解反応が起こり、$Ca_3Co_2O_6$ が生成されたものと推察される。920℃で焼成処理を行った皮膜のピークは $Ca_9Co_{12}O_{28}$ を示し、溶射後の $Ca_3Co_2O_6$ からの相変化により、$Ca_9Co_{12}O_{28}$ の生成が確認できた。このように溶射法では原料組成からの相変化を伴うが、焼成処理により $Ca_9Co_{12}O_{28}$ 再生成が可能である。$Ca_3Co_2O_6$ より $Ca_9Co_{12}O_{28}$ は発電効率が高いため、必ず焼成処理は必須となる。

次に、Fig.6 にレーザー顕微鏡による焼成前後の皮膜表面の観察結果を示す。溶融した球状の粒子が見られる焼成前と異なり、焼成後は Co 系酸化物の特徴である平板状の粒子が見られ、焼結処理による $Ca_9Co_{12}O_{28}$ の再生成が確認された。

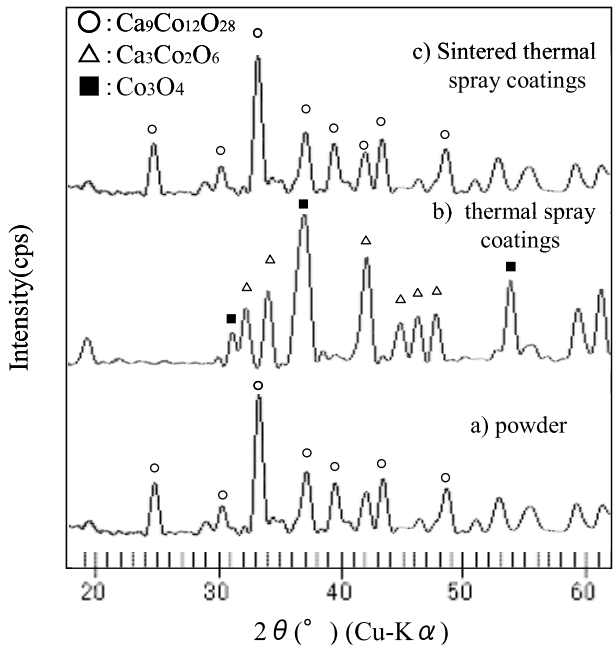


Fig.4　XRD patterns of $Ca_9Co_{12}O_{28}$ powder, thermal spray coatings, and sintered thermal spray coatings

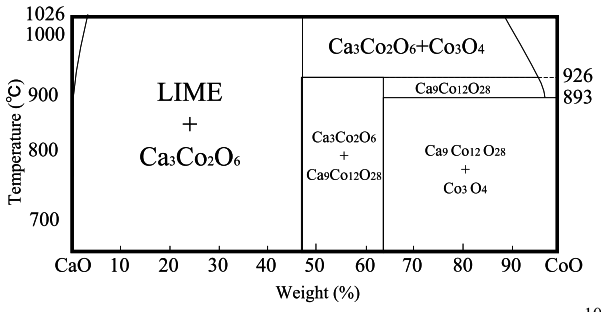


Fig.5 Phase equilibrium diagram of CaO-CoO in air [10]

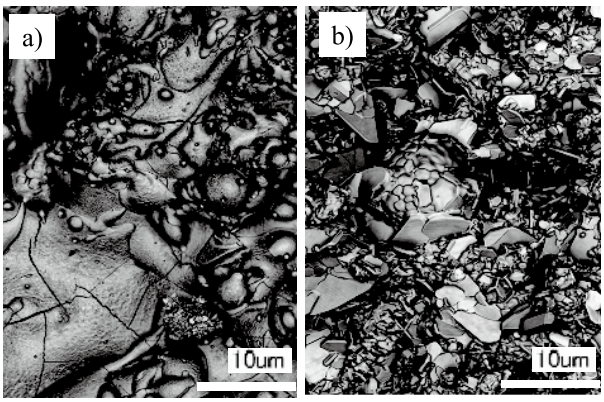


Fig.6　Microstructure of surface before and after sintering for $Ca_9Co_{12}O_{28}$ thermal spray coatings ; a) before sintering ,b) after sintering

3.2 Al ドープ ZnO 素子の相解析及び表面観察

Al ドープ ZnO 粉体の溶射皮膜の XRD 定性分析結果を Fig.7 に示す。溶射皮膜のメインピークは原料粉体と同じ傾向を示した。溶射前後による粉体の結晶構造の変化は見られないことから、溶射による熱影響は認められなかった。

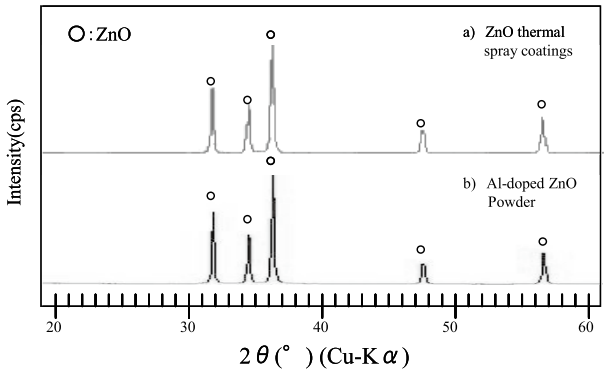


Fig.7　XRD patterns of ZnO powder and thermal sprayed coatings

Al ドープ ZnO 溶射皮膜の表面画像を Fig.8 に、バルク体の表面画像を Fig.9 にそれぞれ示す。バルク体とは異なり、溶射皮膜には溶射基板のブラスト面による凹凸のほかに、皮膜表面にき裂が認められた。セラミックは塑性変形しにくいため、溶射条件によってはヒートクラックが生じる [6]。ヒートクラックについては当社で特許権を取得した「温度可変型の高速溶射装置」による低温溶射技術 [11]と溶射条件の制御により、ヒートクラックを克服し緻密な皮膜の作製が可能である。

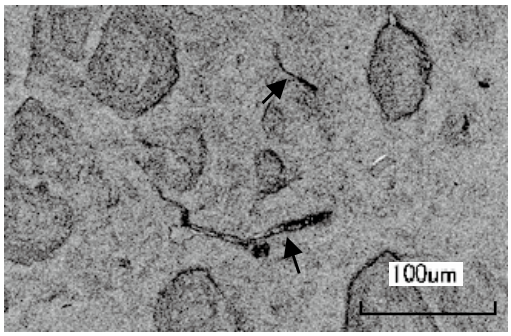


Fig.8　Microstructure of specimen of ZnO thermal sprayed coatings (arrows show crack)

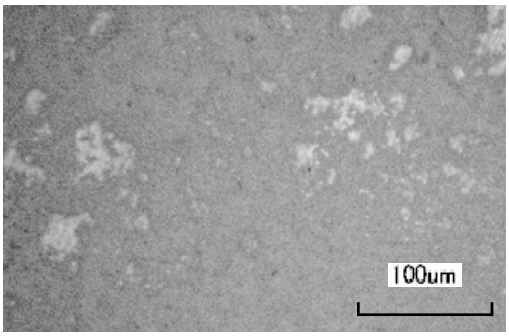


Fig.9　Microstructure of speciment of ZnO bulk

3.3 熱電変換モジュール作製と性能比較

Fig.10 に溶射法により作製した熱電変換モジュールの写真を示す。素子のサイズは 10mm×70mm×0.1mmt 、電極のサイズは 25mm×10mm×0.05mmt、p・n４対型のモジュールである。

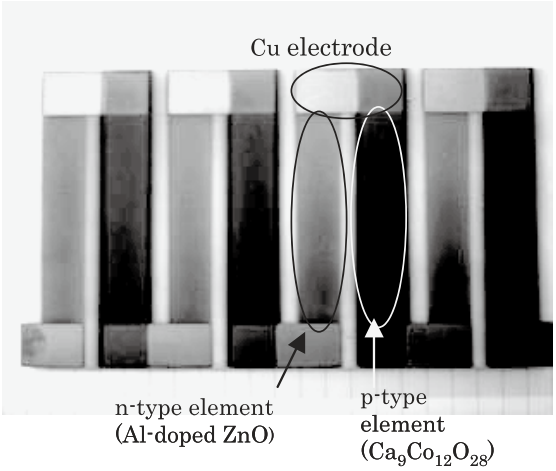


Fig.10　Photograph showing thermoelectrical module made by thermal spraying method

Fig.10 のモジュールを用いて 700℃の温度差をかけて発電性能を確認した。今回の溶射法により作製したモジュールの発電密度は 2.5μW/cm^3 レベルであることが確認できた。これにより、溶射法を用いた熱電変換モジュール作成が可能であることが検証できた。しかし、市販されているレベルの熱電変換モジュールの発電密度は 1W/cm^3 以上のレベルである。また、Souma らの研究結果 [12]によると、同様の酸化物系材料のバルク体で作成されたモジュールの発電密度はおよそ 9mW/cm^3 であり、今回のモジュールはそれらバルク体のモジュールより低い発電性能を示した。今回のモジュールの電気抵抗は皮膜のき裂のためにバルク体より高く、発電性能の低下に大きく影響したと考えられる [4]。

４．まとめ

これまでに得られた調査内容を要約すると、次の通りである。

1)　高速フレーム溶射法を適用した熱電素子の作製に成功した。
2)　溶射法により作製した素子を用いて熱電変換モジュールを作製し、実際に発電が可能なことを確認した。
3)　ｐ型素子の場合、溶射のフレーム温度により材料粉体の相変化が見られた。再加熱処理を行なうことで、バルク体と同様の組成の素子を作製することができた。
4)　ｎ型素子の場合、バルク体と同様の組成を持つ素子を作製ができた。

今後は、当社の特許技術である低温溶射技術を適用した溶射条件の適正化や後処理工程の制御による溶射素子の導電性の向上を図り、既存のモジュール以上の性能を持つ熱電変換モジュールの作製を目指す。

５．謝辞

本研究は、九州工業大学の宮崎研究室、松本研究室、並びに九州大学の大瀧研究室のご指導とご支援により行われました。ここに改めて、関係各位様へ厚く御礼申し上げます。

参考文献

1) 資源エネルギー庁 : 平成２２年度　エネルギーに関する年次報告 (2010)
2) 日本エネルギー経済研究所計量分析ユニット編：EDMC/エネルギー・経済統計要覧（2009年版） (2009)
3) 野澤哲夫 : 廃熱や振動からの発電技術が実用期へ　日径エレクトロニクス2008/12/15号 p.97, (2008)
4) （社）日本セラミックス協会・日本熱電学会編：熱電変換材料,日刊工業新聞社 (2005)
5) 豊田丈紫ほか：石川県工業試験場報告No.54, p.37 (2004)
6) 沖　幸男監修：溶射技術入門,日本溶射協会 (2006)
7) 上野和夫、袖岡賢ほか：Journal of Japan Thermal Spraying Society 37(2), 53-60 (2000)
8) 厚生省：ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン (1997)
9) 野村大志郎：フジコー技報No.16 p.61 (2008)
10) E. Woermann, A. Muan : Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry (1970), Vol32: 1455
11) 特許第3978512号、特願2003-209398
12) Souma, T ; Ohtaki, M. ; Shigeno, M. ; Ohba, Y. ; Nakamura, N. ; Shimozaki, T. : Proc. 25th Int. Conf. Thermoelectrics, pp.603-606 (2006)

熱延巻取りロール、　CPC FKS-KC5

１．はじめに

熱延鋼板の圧延設備に用いられる熱延プロセス用ロールは、多くの場合、高温での腐食環境下にあります。特に、鋼板の巻取りロールには耐摩耗性 、耐焼付き性、耐肌荒れあるいは耐光輝バンド性などに、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おります。これらのニーズに応えるものとして、弊社では、CPC プロセスにより新材質 FKS-KC5 を開発しましたので以下に紹介します。

２．CPC　FKS-KC5 の特長

上記の巻取りロールにおける諸性能を向上させるためには、特に耐腐食性を改善することが重要です。そこで弊社では、CPC FKS-KC5 の耐腐食性を重視して検討を行いました。

３．CPC FKS-KC5 の耐腐食性

１）　複合サイクル試験

複合サイクル試験法を用いて開発した FKS-KC5 および比較材として、従来の FKS-KC5 に対して複合サイクル試験を行いましたので、その条件を表１、結果を表２にそれぞれ示します。

表１．試験条件

試験片サイズ	50×50×20mmt
腐食液	塩水　PH6.5
試験サイクル	塩水噴霧 35℃×2hrs →　乾燥 60℃×4hrs →　湿潤 50℃ 95%×2hrs
サイクル数	6 サイクル (48hrs)
噴霧量	1.5ml/80cm^2/hr

表２．試験結果

試験材		腐食減量	
		g	比
開発材	FKS-KC5	0.0049	1
従来材	FKS-412	0.02	4.08

表２から開発材 FKS-KC5 は従来材 FKS-412 材に比して約４倍以上の耐腐食性を有することが確認できました。

２）　高温酸化試験

前項と同様に開発材 FKS-KC5 材および比較材 FKS-412 材に対して高温酸化試験を実施しましたので、試験条件を表３に、試験結果を表４に示します。表４より FKS-KC5 材は FKS-412 材に対し 24 倍の耐高温酸化性を有することが確認できました。

表３．試験条件

試験機	熱処理炉
試験片サイズ	50×50×20mmt
試験条件	900℃×24hrs
試験雰囲気	大気

表４．試験結果

試験材		酸化増量	
		g/m^2・hr	比
開発材	FKS-KC5	2.18	1
従来材	FKS-412	52.22	24

３）　熱間焼付き試験

同様に両材質 に対して熱間焼付き試験を実施しました。試験条件を表５に、試験結果を表６に示します。FKS-KC5材の耐熱間焼付き性はFKS-412材よりも優れていることが確認できました。

表５．試験条件

試験材質	試験片	FKS-KC5　　FKS-412
	相手材	SUS430
試験温度	試験片	500℃
	相手材	850℃
試験荷重		50kgf
試験片速度		12.6 m/min
冷却水		600ml/min
すべり率		30～70 %
試験時間		1min

表６．試験結果

すべり率 (%)	FKS-KC5	FKS-412
30%	○	○
40%	○	×
50%	○	×
60%	△	×
70%	△	－

４） 熱間摩耗試験

前項と同様に開発材 FKS-KC5 材および比較材 FKS-412 材に対して熱間摩耗試験を実施しました。試験条件を表７に、試験結果を表８に示します。表８より FKS-KC5 材は FKS-412 材に対し 5 倍以上の熱間での摩耗性を有することが確認できました。

表７．試験条件

相手材	材質	S45C
	サイズ	φ100×φ35×15mmt
	回転数	500rpm
	温度	600℃
試験材	材質	FKS-KC5　　FKS-412
	サイズ	φ80×φ35×10mmt
試験荷重		10kg
すべり率		5%
試験時間		2hrs
冷却条件		水冷 (600ml/min)

表８．試験結果

試験材質	FKS-KC5	FKS-412
摩耗減量(mg)	55	284
比	1	5.15

４．使用実績

開発材 FKS-KC5 を実際の熱延工場でのラッパーロールに適用した。その適用状況を表９に示す。また、図 1～2 に使用中のロール外観写真を示します。従来材に対し、約 2.5 倍の寿命延長が得られております。

表９．適用状況

材質	使用期間 (day)	摩耗量 (φmm)	摩耗速度 (φmm/M)
FKS-KC5	161	0.7	0.13
FKS-412	178	1.9	0.32

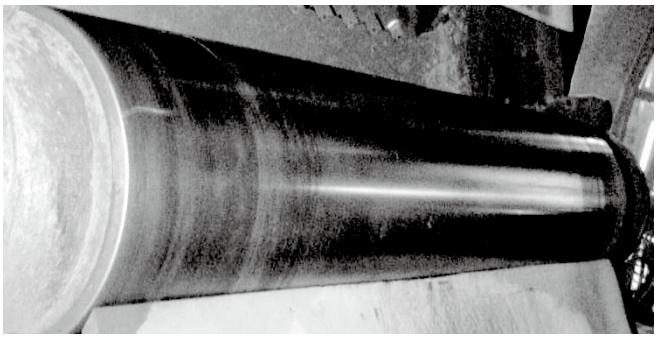


図１．　FKS-KC5

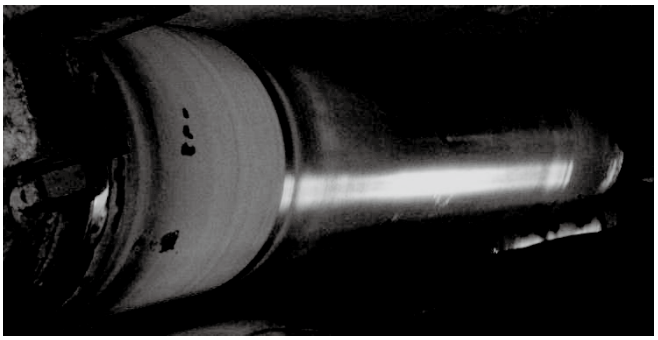


図２．　FKS-412

問い合わせ先
本社　商品技術室
担当：宮崎　裕之
TEL　093－871－3724
FAX　093－884－0009

山陽工場　改革チーム
担当：姜　孝京
TEL　0865－44－5151
FAX　0865－44－5154

新　製　品	新　技　術

高性能光触媒製品　「MaSSC」　第２報

１．MaSSC の商品紹介

MaSSC とは、高性能のハイブリット光触媒を弊社独自の溶射技術により被膜化し、その結果、高い殺菌を発揮する材料という意味を表します。販売商材のカテゴリーにおいては、MaSSC シールドタイル（消臭殺菌タイル）、MaSSC クリーン（空気消臭殺菌装置）をラインアップしています。





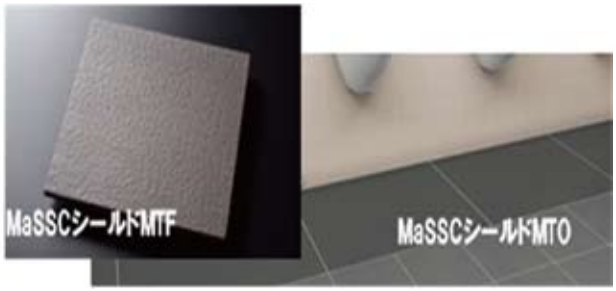


図１．商品ラインアップ

２．MaSSC の特徴・機能

光触媒・抗菌金属のハイブリッド溶射により高殺菌・高分解・高消臭性能を実現しました。

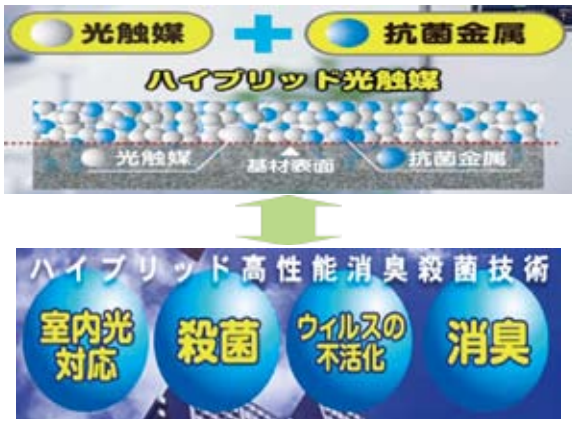


図２．MaSSC の特徴

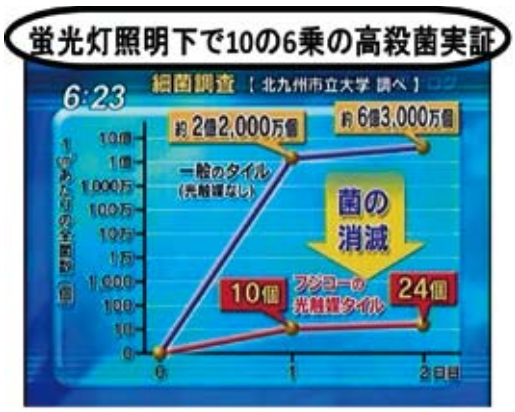


図３．MaSSC の機能①
（北九州モノレール平和通駅：実証結果）



図４．MaSSC の機能②

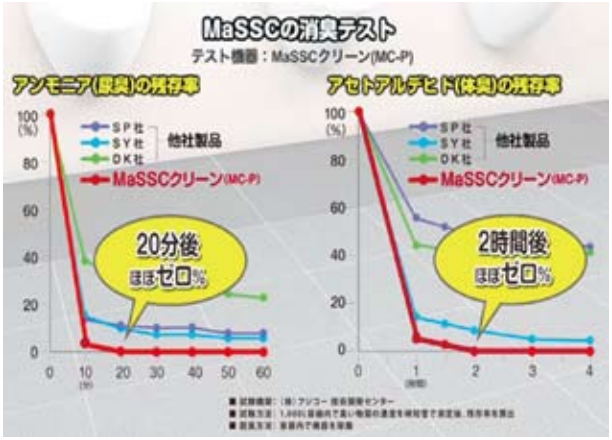


図５．MaSSC の機能③

３．MaSSC の適用分野

複光触媒は光が照射されることにより活性酸素が生み出され、この活性酸素が様々な有機物を分解します。この分解機能が様々な生活環境の場所において殺菌・分解・消臭といった機能を発揮致します。

適用分野として、病院・介護施設・教育機関・交通機関・公共施設・娯楽施設・飲食店・宿泊施設・工場等があります。

４．導入・施工事例



図６．某介護施設のトイレと談話室

５．株式会社マスクフジコーとしての展開

光触媒技術を活かした商品販売展開につき２０１１年５月に販売部門を株式会社マスクフジコーとして独立分社化し本店を北九州市小倉北区に構えました。

これまで光触媒製品の機能検証を行うべく駅構内トイレや介護施設、病院、小中学校、ネイルサロン等に導入を図り様々な環境改善に成果を出しており、これら商品の販売に特化した部門として発足し活動を開始しました。また、これまでの拡販から実証評価・アフターサービスを行っていくなかで様々なニーズがあり、そのニーズを商品化への展開も併行して図っています。

空気消臭殺菌装置においては、高齢者施設や病院において可搬式の仕様に加えて壁掛け式のニーズがあり新たに壁掛け兼用(図７)の商品開発を進めております。また、タイルについては従来の硬質タイルに加え軟質材タイル(図８)の商品開発に成功致しました。このように現在進行形で様々なニーズへの商品展開から問題解決へ日々邁進していく所存です。



図７．中型空気消臭殺菌装置　MC-M

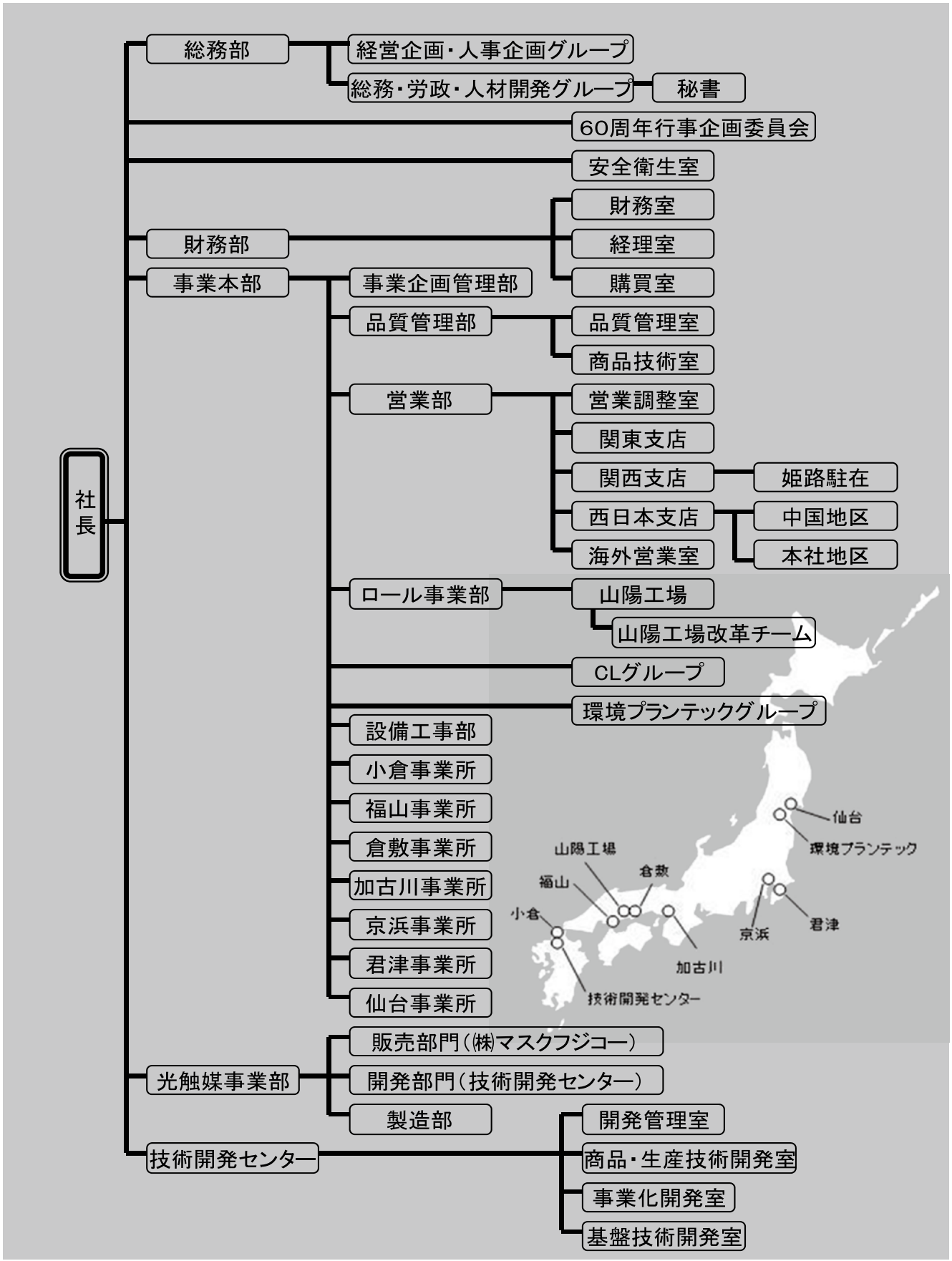


図８．軟質材タイル

問い合わせ先
本社　株式会社マスクフジコー
担当　梅田　陽平・岡部　善昭
TEL　093-513-2450
FAX　093-513-2453

FUJICO　運営組織図

平成23年11月1日現在



FUJICO 事業所・工場所在地

平成 23 年 11 月 1 日現在

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

□東京本社事務所
〒103-0027 東京都中央区日本橋 1 丁目 20-8
三木共栄ビル別館
☎ 03-3548-0881　FAX 03-3548-0882

□技術開発センター
〒804-0054 福岡県北九州市戸畑区牧山新町 4-31
☎ 093-871-0761　FAX 093-882-0522

□光触媒事業部製造部
〒804-0054 福岡県北九州市戸畑区牧山新町 4-31
☎ 093-873-6065　FAX 093-882-0522

■工　場
□仙台工場
〒989-2421 宮城県岩沼市下野郷字新南長沼 87-1
☎ 0223-24-2450　FAX 0223-29-2084

□山陽工場
〒719-0253 岡山県浅口市鴨方町鳩ヶ丘 1-1298
☎ 0865-44-5151　FAX 0865-44-5154

■事業所
□仙台事業所
〒983-0001 宮城県仙台市宮城野区港 1 丁目 6-1
JFE 条鋼(株) 仙台製造所内
☎ 022-258-4182　FAX 022-258-4183

□君津事業所
〒299-1141 千葉県君津市君津 1 番地
新日本製鐵(株)君津製鐵所
構内協力会社転炉サブセンター
☎ 0439-52-0497　FAX 0439-52-0498

□京浜事業所
〒210-0868 神奈川県川崎市川崎区扇島 1－1
JFE スチール(株)東日本製鉄所
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
☎ 079-435-0393　FAX 079-435-9641

□倉敷事業所
〒712-8074 岡山県倉敷市水島川崎通 1 丁目
JFE スチール(株)西日本製鉄所
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
☎ 084-941-0924　FAX 084-941-0937

□小倉事業所
〒803-0803 福岡県北九州市小倉北区許斐町 1 番地
(株)住友金属小倉構内
☎ 093-561-2081　FAX 093-561-2083

■営業部・支店
□西日本支店　本社地区
〒804-0011 福岡県北九州市戸畑区中原西２丁目 18-12
☎ 093-871-3724　FAX 093-884-0009/884-0048

□西日本支店　中国地区（倉敷・福山各事業所内）
・倉敷事業所内
☎ 086-448-3035　FAX 086-448-3037
・福山事業所内
☎ 084-941-0924　FAX 084-941-0937

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

□関西支店 姫路駐在
〒670-0948 兵庫県姫路市北条宮の町 287-6
島根ﾋﾞﾙ 6F
☎ 079-226-1717　FAX 079-226-1718

□関東支店
〒103-0027 東京都中央区日本橋 1 丁目 20-8
三木共栄ビル別館
☎ 03-3548-0881　FAX 03-3548-0882

■関連会社
□株式会社　アソートフジ
〒804-0011 福岡県北九州市戸畑区中原西２丁目 18-12
☎ 093-873-8770　FAX 093-873-8771

□株式会社　フジケア
〒803-0826 福岡県北九州市小倉北区高峰町 3 番 3 号
☎ 093-562-1112　FAX 093-562-1175

□株式会社　マスクフジコー
〒803-0826 福岡県北九州市小倉北区馬借 1 丁目 5 番 18 号ランドスペース馬借 2F
☎ 093-513-2450　FAX 093-513-2453

□大新 METALLIZING 株式会社
大韓民国浦項市南区長興洞 140-5
☎ 001-82-54-285-7021　FAX 001-82-54-285-5275

フジコー技報ーtsukuru No.19　平成23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。

独創的技術と信頼で世界に拡がる

FUJICO

本社　福岡県北九州市戸畑区中原西２丁目１８－１２
PHONE 093(871)3724(代) FAX 093(884)0009