FUJICO

技報「創る」
tsukuru

FUJICO Technical Report 2012

No.20

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。

赤間関　硯（あかまがせき　すずり）

横置楕円研　（横：25.5cm　縦:18.5cm　高さ：4cm）

平成21年度　第56回　日本伝統工芸展　日本工芸会会長賞受賞作品

■解説

古来より筆、墨、硯、紙の四種を「文房四宝」といい、特に硯を中心として文房具を愛蔵してきました。

山口県厚狭郡地方で採石される硯の原石、赤色頁岩（ケツ岩）で硯が作られ、これが赤間硯といわれています。鎌倉時代1327年の銘文がある硯が発見され、約八百年もの伝統があります。江戸期には、長州藩特産品で、吉田松陰もこの硯を愛用したと伝えられています。

造るに際しては、石質が堅く緻密で石眼や美しい紋様があり、しかも粘りがあるため細工がしやすく硯石として優れた条件を持っています。使うに際しては、磨墨・発墨が良く、得墨も早く、さらっとのびのよい墨汁を得ることができます。

表紙写真の作者、下関市在住の硯司・堀尾信夫氏は、平成21年には第56回日本伝統工芸展で、日本工芸会会長賞するなど名工として知られています。

『硯が石でできていることを考えてください。石は永遠につながります。大昔から彫り刻み、用具として役立ってきましたが、硯ほど石肌を親しまれ、愛されたものはないでしょう。宝石のように輝く美しさはありませんが、彫られた硯に越し方の暮らしを聞いてください。石が、硯が話しかけてくれます』と語ります。

山口県下関市南部町の店舗と工房を兼ねる「赤間関硯本家玉弘堂」で今も制作にあたっています。

（写真撮影：中野宮生）

フジコー技報

創る

No.20

2012

目　　次

巻頭言

・感染制御における KRICT の活動

NPO 法人「KRICT」理事長　産業医科大学　教授　松本 哲朗　1

随想

・好奇心と執念

公益財団法人 北九州産業学術推進機構産学連携総括センター　参与　北井 三正　4

技術解説

・多合金白鋳鉄の諸特性に及ぼすコバルトの影響

久留米高専　材料工学科　教授　笹栗 信也　6

・ステンレス鋼溶射粒子の酸化現象と皮膜特性

九州工業大学 大学院　工学研究院　物質工学研究系　教授　恵良 秀則　12

・CO_2 光還元を指向した光触媒機能材料の開発

九州工業大学 大学院　工学研究院　物質工学研究系　教授　横野 照尚　17

技術論文

・棒鋼・線材の圧延ロール用ハイス材の特性評価

園田 晃大、　木村 健治、　永吉 英昭　22

・耐摩耗複合ライナーの特性評価

花田 喜嗣、　園田 晃大、 牟田 敏克、　肖 陽　28

・重切削加工機の開発および加工効率向上

牟 用煥、寺村 敏一、友清 和夫、永吉 英昭、高巣 圭介　35

・溶射法で形成した二酸化チタン膜の気孔径および比表面積が色素増感太陽電池の性能におよぼす影響

野村 大志郎、　坂口 昇平、　増住 大地、　永吉 英昭　40

・導電性酸化亜鉛皮膜の溶射条件による影響

増住 大地、　野村 大志郎、　坂口 昇平、　藤田 和憲、 永吉 英昭　45

・光触媒溶射製品における環境浄化機能の実環境における評価

樋口 友彦、 原賀 久人、 吉永 宏、 裵 銀榮、 山本 清司　50

新製品・新技術

・高性能光触媒製品　「MaSSC」　第 3 報

梅田 陽平、　岡部 善昭　59

運営組織図　61

事業所・工場所在地　62

ホームページアドレス　http://www.kfjc.co.jp

tsukuru

Fujico Technical Report 2012

No.20

2012

CONTENTS

Foreword

Tetsuro Matsumoto 1

Memoir

Mitsumasa Kitai 4

Commentary

・Effect of Cobalt Addition on Characteristics of Multi-Component White Cast Irons

Nobuya Sasaguri 6

・Oxidation Phenomenon of Stainless Steel Particles during Thermal Spraying and Properties of Sprayed Coatings

Hidenori Era 12

・Development of photocatalysts toward photoreduction of CO_2

Teruhisa Ohno 17

Technical Paper

・Characteristic evaluation of high-speed steel for steel bar and wire rod rolling

Akio Sonoda, Kenji Kimura, Hideaki Nagayoshi 22

・Evaluation of the wear resistance characteristics of FUJICO's composite liners

Yoshitsugu Hanada, Akio Sonoda, Toshikatsu Muta, Yang Xiao 28

・Development of heavy-duty lathe for cutting work roll and efficiency improvement of machining

Yong-Hwan Mo, Toshikazu Teramura, Kazuo Tomokiyo, Hideaki Nagayoshi Keisuke Takasu 35

・Effect of pore size and specific surface area of a titanium dioxide thermal spraying film on the performance of dye-sensitized solar cells

Daishiro Nomura, Shohei Sakaguchi, Daichi Masuzumi, Hideaki Nagayoshi 40

・Influence by the spray parameters of a conductive zinc oxide

Daichi Masuzumi, Daishiro Nomura, Shohei Sakaguchi, Kazunori Fujita, Hideaki Nagayoshi 45

・Evaluation of the environmental purification function in the photocatalyst product by thermal spraying method in the applied environment

Tomohiko Higuchi, Hisato Haraga, Hiroshi Yoshinaga, Eunyoung Bae, Kiyoshi Yamamoto 50

New Products and New Technology

・High-Performance Photocatalystic Product, [MaSSC]

Youhei Umeda, Yoshiaki Okabe 59

Organization 61

Address 62

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

巻　頭　言

フジコー技報第20号によせて

感染制御におけるKRICTの活動

NPO法人「KRICT」理事長
産業医科大学　教授

松本　哲朗
Tetsuro Matsumoto

人類の歴史は、感染症との闘いであったと言っても過言ではありません。古くから伝染病により多くの人命が奪われてきました。ジェンナーの種痘に始まったワクチンと共に、フレミングによるペニシリンに始まる抗菌薬の登場は、多くの感染症から人類を救ってきました。一時的には、感染症は克服され、新しい薬剤やワクチンなどの開発は必要ないのではないかとも考えられてきました。しかしながら、一昨年の新型インフルエンザの流行や高病原性鳥インフルエンザの脅威は、人類に感染症の怖さを再認識させました。

さて、私は医師になって以来、泌尿器科医として診療にあたると共に、35 年以上もの間、感染症の研究や診療、感染症防止活動などに関わってきました。特に、抗菌薬の開発や感染制御活動は、私のライフワークの一つともなっています。その中で、感染制御の活動は、北九州地域を中心とする地域の活動として行っています。地域の感染制御活動は、ボランティア活動として行っています。NPO 法人「北九州地域感染制御ティーム（KRICT）」と称し、10 年以上の活動歴を有しています。

ところで、感染制御と言う言葉は、耳慣れない言葉と思います。感染症の防止、特に、病院や施設などでの集団感染を防止する方法の研究・実践を行う学問体系を感染制御学と言い、科学的根拠に基づいた感染防止を研究する学問です。感染制御は、学問に基づいた活動全体を指すことがと理解してよいと思います。似たような言葉として、感染管理や感染防止活動などがありますが、厳密な区別はありません。感染症の予防に取り組み、一旦、感染症が蔓延した時には、早急に解決する活動などを含んでいます。

新聞やテレビなどマスコミの報道には、多くの医療施設内での感染事例が登場しています。医療施設における医療安全対策の中での感染制御の重要性は、計り知れません。さらに、メチシリン耐性ブドウ球菌（MRSA),バンコマイシン耐性腸球菌（VRE),多剤耐性緑膿菌（MDRP）などの抗菌薬に対する耐性菌は、日増しに増加しています。ごく最近では、多剤耐性アシネトバクター・バウマニの病院内感染例の報告もありました。このような耐性菌は、一施設の活動のみでは防ぐことができず、地域全体で考えていかなければなりません。そこで、KRICT を 10 年前に立ち上げ、活動を行っています。

本年 4 月には、地域における感染制御活動についての保険点数が設定され、大幅な改定となっています。我々の長年の活動が認められた形となりました。KRICT は、平成 13 年に医師、看護師、臨床検査技師、微生物学者、薬剤師などを含んだボランティア組織として結成し、平成 15 年 12 月に NPO 法人の認可を福岡県から受けました。NPO 法人の認可にあたり、12 人の理事・監事を任命し、実働部隊の中心となりました。すべての役員がそれぞれの医療機関や研究組織に所属しているため、KRICT とし

ての主な活動は、就業時間終了後となります。現在では、理事・監事以外に、幹事と支部長などを任命し、ボランティアとして活躍して頂いています。

会員は 3 種類あり。個人会員、施設会員、賛助会員です。現在、個人会員 89 名、施設会員 109 施設となりました。個人会員は、講習会・講演会で情報を得るほか、KRICT ニュースやホームページまたはメールで情報を得ることもできます。施設会員はニュースやホームページによる情報収集の他、常時感染制御に関する質問をすることができ、回答を KRICT から速やかに受けることができます。また、ボランティアが施設へ出かけ、技術指導や施設のラウンドなどを行っています。

このような活動で最も重要な点は、施設における感染症の集団発生時の緊急対応です。施設からの依頼に応じ、緊急に対応し、問題解決を図っています。さらに、種々の施設における教育活動にも、講師や助言者として出向いています。

KRICT の特徴は、現場へ出かけて、現場の意見を聞くとともに、一緒に問題を解決する「現場主義」です。この作業には、多くの時間と労力を必要とするが、最も重要なことと感じています。この他、教育・啓発活動としての講演会・講習会の開催、ガイドブックやビデオの作成と販売、薬剤耐性菌のサーベイランス事業、行政主催の病院感染対策講習会への講師派遣や北九州感染症対策支援ネットワークへの協力などの事業を行っています。

特に、北九州市との連携による地域感染対策ネットワーク事業は、その中核を KRICT が担い、地域感染制御ネットワークの中心となっています。このように行政や色んな組織体と綿密な連携を保ちながら活動しています。

しかし、我々の独立性を維持するため、NPO 法人となりました。行政やいくつかの組織体から資金的な援助を頂いていますが、そのような組織の完全なコントロール下に入らず、自らの立場を維持していることが重要と思っております。その理由は、種々の施設から安心して相談して頂き、我々独自の考えで、会員の利益に繋がり、引いては患者さんや市民に安心して頂けるようにするためです。

地域において、全ての医療関連施設を取り込んだ地域感染制御ネットワークが必要であり、このネットワークを有効に活用することが、病院感染や種々の感染症の流行を防止する方法の一つとして、重要です。その為には、人的資源の確保、財政基盤の強化、教育活動の充実、サーベイランスの拡充とそれに基づく応用、アウトブレイクへの即時対応体制の強化など、課題も多いと思います。色んな組織との連携を図り、医療従事者のみではなく、広く一般市民にも理解を得て、市民運動として育てていきたいと考えております。

【履歴書】

まつもと　てつろう
松本　　哲朗

昭和２４年５月３日生

【学　歴】

昭和５０年３月　熊本大学医学部卒業

昭和５６年３月　九州大学大学院博士課程　修了

【略　歴】

昭和５０年６月　福岡大学医学部附属病院研修医（泌尿器科）
昭和５１年４月　九州大学医学部附属病院研修医（泌尿器科）
昭和５６年４月　九州大学医学部助手
昭和５７年４月　国立別府病院泌尿器科医員
昭和５８年４月　同上　医長
昭和５９年４月　九州大学医学部泌尿器科助手
昭和５９年１０月　　同上　講師
昭和６１年５月　ベルギー・ブリュッセル自由大学
　　ジュール・ボルデー研究所留学
昭和６２年４月　九州大学泌尿器科帰学
平成９年６月１日　産業医科大学泌尿器科教授
平成 23 年 4 月 1 日～　副学長、病院長

【兼 任】

NPO 法人「KRICT（北九州地域感染制御ティーム)」理事長
NPO 法人「CREC ネット」副理事長
NPO 法人「JASMIN」副理事長

【所属学会】

国内学会：公益社団法人日本化学療法学会（理事）日本性感染症学会（常任理事）他
国際学会：国際化学療法学会（Executive Director)、アジア UTI/STI 学会（President)、
西太平洋化学療法学会（Honorary Treasurer）他

【認定医】

日本泌尿器科学会（専門医、指導医)、日本臨床薬理学会（特別認定医)、
日本化学療法学会（臨床試験指導者)、Infection Control Doctor; ICD、日本性感染症学会（認定医）

【学会賞】

第３回日本化学療法学会研究奨励賞、第５回ヨーロッパ臨床微生物学会ベストアブストラクト賞

随　想

好奇心と執念

公益財団法人 北九州産業学術推進機構
産学連携総括センター
参与

北井　三正
Mitsumasa Kitai

今夏、九州新幹線及び鹿児島からの高速船を利用して２泊３日で屋久島を初めて訪れた。

約 20 年前（1993 年 12 月）に世界自然遺産に指定された屋久島には、屋久杉（樹齢 1000 年以上のもの）及び小杉（1000 年以下のものの呼称）が多く見られる。屋久杉の中でも「縄文杉」は推定年齢 7200 年(諸説あり、実際のところは 4000 年前後か)と言われ、その姿に圧倒され感動を覚えた。

屋久島は『月に 35 日雨の降るところ』で、国内最多の降雨量を記録している。このことが栄養分の少ない花崗岩の土質でも屋久杉が生きながらえてきた要因であり、成長の遅さが年輪のち密さ、硬さにつながり、多量の樹脂成分の防腐・抗菌・防虫効果も相まって途方もない寿命を維持してきた由である。

雨量の多さから、大きな滝も数多く、今回滝巡りでのマイナスイオン効果及び木の精に触れることで大いにリフレッシュする事が出来た。

ガイドから聴いた話で印象的だったのは、今残っている屋久杉は元来木の特性としては品質不良なもので、くせがあり、材料としては使用に適さないために、伐採されずに生き残ったとの話であり、人間社会にもある意味通じるものが有り、素直なだけでは世の中を渡っていけないこともあると身に詰まされる感じがした。

ところで、小職は現在、(公財)北九州産業学術推進機構（ＦＡＩＳと略称）の産学連携統括Ｃで産学連携の支援を業務としており、まる８年が過ぎた所である。

前職の関係もあり、主に環境・化学・バイオ等の分野で、素材、デバイス、プロセスの開発をテーマとする案件に多く関わってきた。国プロでは、経済産業省、ＮＥＤＯ、文部科学省、ＪＳＴ関連の事業を中心として、競争的資金の獲得に向けた提案申請支援、獲得後の事業推進を行ってきた。他にも、県やＦＡＩＳ助成の事業等にも関与してきた。産学連携コーディネータの役割は、文字通り企業と大学等の研究機関との橋渡しをし、共同研究や競争的資金の獲得に向けた体制づくりを仕掛けることになる。

これまで、コーディネータとして心掛けてきたことは、自分が居なければ結びつかなかったかも知れない出会いをいくつか構築し、連携により良好な結果に繋げていきたいということであった。言わば、接着剤や糊(glue)のような役割である。

その役割を果たすためには、何よりも人と人との信頼関係がベースであり、一方的な take だけでなく、give をも心がける必要がある。当方から如何に的確な関連情報を提供できるか、また最も大事な点は、申請に関わる準備の段階から如何に本音の議論を引き出し、課題の本質を浮き彫りに出来るか、そのことによって課題解決に至るより確度の高い方法を発案できるかが、提案の採択ひいては事業化に向けた取組みにつながるものと感じている。

最初は、点と点との結びつきでの線分から始まり、線分のつながった長い線からそれぞれがつながり、面を形成し、やがては鳥の巣のようなネットワークを構築していけたらと願っている。

そのような活動の中で、㈱フジコー様とも出会った。㈱フジコー様は、北九州地域の数少ない元気のいい研究開発型企業の一つであり、なかんずく研究開発の中心的役割を担う技術開発センターの諸氏との出会いであった。その印象は、コアとなるキー

テクノロジー(鋼材の表面コーティング加工技術)の確かさをベースに、技術の積み上げが非常にうまくいっているということであった。

自ら保有する技術が活かせる世の中のシーズを的確にとらえた上で、それを達成するための課題を解決することで「どのような姿にするのか、出来るのか」という、いわば「夢の姿」を描き、その実現に向けて熱い情熱を持って取り組んでおられる姿を目にする事が多かった。充分に練りこまれた戦略目標を達成するための戦術の策定・実行に優れているとの印象を持った。今後ともこのような良き社風を維持し、社業の発展につなげていただきたく願う次第である。

ここで、前職である化学会社での仕事にふれたい。研究開発部門に所属したが、仕事内容は、タネを生み出す基礎研究部門では無く、タネをナエ更には収穫が可能となる実生産規模での生産を可能とするための研究開発の取組みであった。最近よく言われる「魔の川」「死の谷」を渡るための本当に泥臭い仕事であったと思う。そうした長年の業務の中で、先輩同僚諸氏からの啓示や自ら習得したいくつかの事がらについて触れてみたい。

先ずは、「好奇心と執念」。何事にも関心を持ち、諸々の現象に対して、「その依って来たる本当の原因は何だろうか？」「どうしてそのようなことが起こるのだろうか？」といった素朴な疑問をベースとした好奇心を持って、物事を見るくせが技術者・開発者にとって大切である。また、ある課題に取り組む場合、何としても解決を図るとの強い決意を持って、解決に至るまでは決してあきらめないとの執念が必要と認識していた。

また、常日頃から自然科学の世界で起こる現象は、一見複雑怪奇であっても、とことん突き詰めていくと案外簡単な事象・法則で起こっていることが分かることが多い。研究開発は、複雑(complicated)から単純(simple)に、現象を明確化していくことと考えていた。

諸々の現象を捉える上での理論的な裏付けとなる基本原則は、化学の分野では特に、全ての現象は、「熱力学」と「反応速度論」で語れるということであり、前者は「静的な(static)」、後者は「動的な(dynamic)」とらえ方と解釈していた。各種実験データの理論的な解析から想定可能な仮説を立て、それをまた実験によって実証していくことの繰り返しが、真実に近づく最も確実な道であるとの信念で取り組んだ。良好な実験結果を出すことも大事であるが、この条件ではうまくいかないというネガティブなデータをどれだけ多く取得しているかということも、実際の運転の際に大いに役立つことも経験的に学んだ。

最後に余談であるが、昨年秋頃ひょんなキッカケで、一生に一度フルマラソンを走ってみたいとのことで、職場内の人たちも巻き込み、「ひびきの歓走隊」なる小さなグループを結成して、定期的な練習を開始した。

その後、無謀にも還暦を過ぎた体に鞭打ち、今年３月に種子島ロケットマラソンのフルマラソンに初挑戦し、途中、両足の激痛に耐えかねてリタイア寸前なるも何とか完走することが出来た。

このことも、「フルマラソンとはどのようなものだろうか？」「いわゆる体力の限界とはどんな感じだろうか？」といった半分好奇心から始まり、目標とする大会への参加を決め、否応なく走ると決めた以上、何としてもやり遂げるとの執念にも似た思い一筋でした。

その後も継続的に練習中だが、その中で個人の想いの強さも大切であるが、チーム内のメンバー間での競争心と励ましあいといったチームワークの大切さも実感している。一人では心折れてしまう状況も、あいつには負けたくない、同じ目標に向かって頑張っている仲間がいると思うことで、苦しい練習も継続することができ、大会においても何とか目標を達成できるようになることから、こうした活動は、相応に意義深いものと感じている。また、健康面での効果も徐々に現れて来つつある。

以上、好奇心と執念を失わず、「何だろう」「なぜだろう」から始めて、「何としても」やり遂げることをモットーに、延べ３０年余り、人生のほぼ半分を過ごした北九州地域での生活の中で、お世話になった方々への恩返しの気持ちで、今後とも微力ながら皆様のお役に立つ活動が出来ればと思っている今日この頃です。

技術解説

多合金白鋳鉄の諸特性に及ぼすコバルトの影響

Effect of Cobalt Addition on Characteristics of Multi-Component White Cast Irons

久留米高専　材料工学科
教授

博士(工学)　笹栗　信也
Nobuya Sasaguri

１．はじめに

多合金白鋳鉄は、 Cr, Mo, W, V などの強い炭化物形成元素を複数含有するため、凝固時に高硬度の MC、M_2C 及び M_7C_3 炭化物を晶出するとともに、その後の熱処理により基地が２次硬化するため、良好な耐摩耗性を示す。そのため、従来の高クロム鋳鉄に代って鉄鋼熱間圧延ロールに実用化され、優れた耐摩耗性を有することが示されている[1)]。多合金白鋳鉄は多種類の合金元素を含有するため、これら合金の含有量が異なれば、諸特性が変化すると考えられ、これまで凝固組織[2)]、晶出炭化物の種類や形態[3)]、状態図[4)]、連続冷却変態特性[5)~8)]さらに機械的性質[9)~12)]などに及ぼす合金元素量の影響について調査されている。一方、本鋳鉄には、上記の炭化物形成元素以外にも基地の高温特性改善のために、Co が添加される場合がある。本鋳鉄に Co が添加された場合、Co は炭化物には固溶されず基地に固溶されるために、変態特性や酸化特性などが大きく変化すると考えられる。そこで、ここではこれまでに実施してきた本鋳鉄の諸特性に及ぼす Co の影響に関する研究成果についてまとめて紹介する。

２．炭化物の種類および形態に及ぼす Co の影響

Fe-2mass%C-5mass%Cr-5mass%Mo-5mass%W-5mass%V(以下基本合金組成と称する。)の鋳鉄に、Co を 0～10%添加したときの鋳造組織を Fig.1 に示す。いずれの試料にも粒状あるいは花弁状の MC 炭化物と、粒界に板状あるいはラメラ状の M_2C 炭化物が晶出しており、Co 量を変化させても炭化物の種類や形状は変化しない。基地組織に着目すると、Co 量の増加に伴い、炭化物周辺に黒色に見えるパーライトが増加している。このことは、Co 添加により変態挙動が変化することを示唆している。

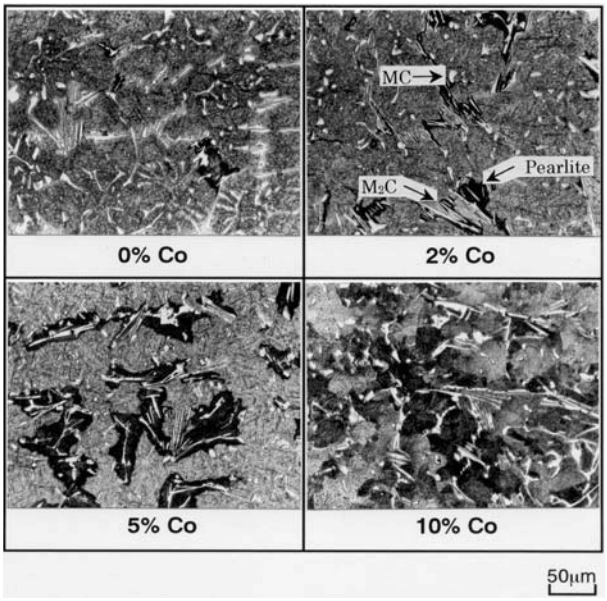


Fig.1　As-cast microstructures of multi-component white cast irons with different cobalt content.

３．連続冷却変態挙動に及ぼす Co の影響

Fig.2 に基本合金組成の多合金白鋳鉄に Co を 0～10%添加したときの連続冷却変態（CCT）曲線を示す。Co を含有しない多合金白鋳鉄の CCT 曲線は、パーライトとベイナイトが大きく分かれており、パーライトノーズはベイナイトノーズよりも長時間側にある。また、Ms 点は現れるが、Mf 点は現れない。さらに、オーステナイト(γ)化温度が高いほど、両変態は遅れ、Ms 点は低下する。Co 量が増加すると、両変態は、短時間側へ移動する。両変態ノーズ

時間及び Ms 点に及ぼすγ化温度の影響は、Co 量が変わっても同じである。Fig.3 は CCT 曲線から得られたパーライト及びベイナイト変態の臨界冷却速度と Co 量との関係を示している。両変態の臨界冷却速度は、γ化温度に関わらず Co 量が約 2%までは増加する。Co 量が 3%になるとベイナイト変態の臨界冷却速度はわずかに増加するが、パーライト変態の臨界冷却速度はいったん低下する。さらに Co 量が増加すると、両変態の臨界冷却速度は再び増加する。すなわち、両変態ノーズは Co 量の増加とともにいったん短時間側へ移動し、その後長時間側へ移動するか、あるいは停滞して、再び短時間側へ移動する。Fig.1 で示したように鋳造状態で Co 量の増加により炭化物周辺でパーライトが増加するのは、Co の増加によりパーライト変態が短時間側へ移動するためである。

Ms 点に及ぼす Co の影響を Fig.4 に示す。Ms 点はγ化温度に関わらず Co が約 2%までは Co 量の増加とともに低下するが、その後は上昇する。ただし、γ化温度が 1373K と高い場合には、Co が 10%まで増加しても Ms 点は 0%Co 試料のそれとほぼ同程度である。なお、γ化温度が高い方が、Ms 点が低くなるのは、γ中への C 量及び合金元素の固溶量が増加し、γが安定化するためである。

Co が鋼に添加された場合、パーライト及びベイナイト変態を促進させることもあれば、遅滞させることもある[12)]。Ms 点についても通常の鋼であれば、Co は Ms 点を上昇させると言われているが、高速度鋼に対しては、Ms 点を低下させると言った報告[12)]もあり、鋼に対する Co の影響は複雑である。それと同様に、本鋳鉄の変態特性に及ぼす Co の影響も複雑である。

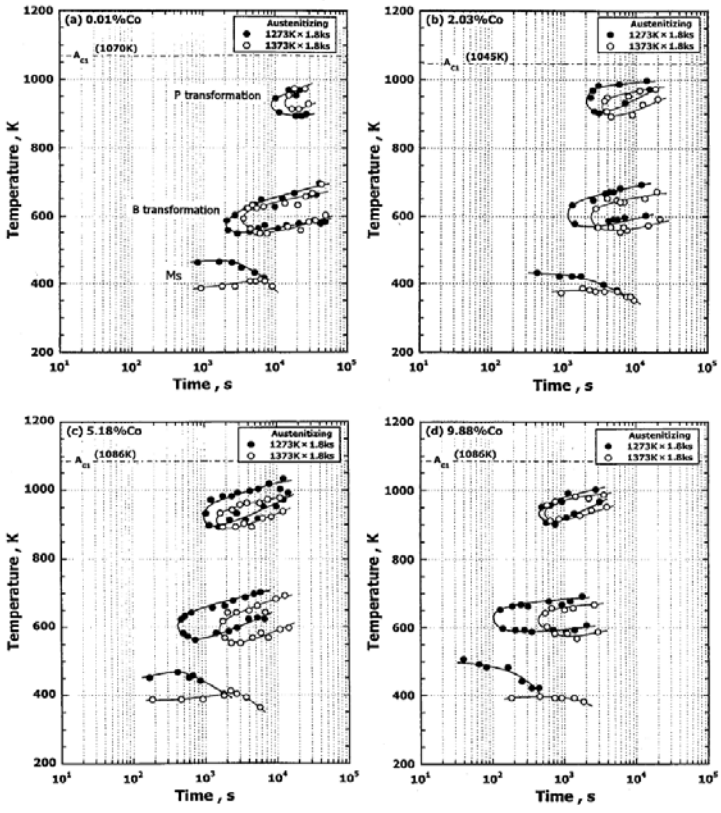


Fig.2 CCT diagrams of multi-component white cast irons with different cobalt content.

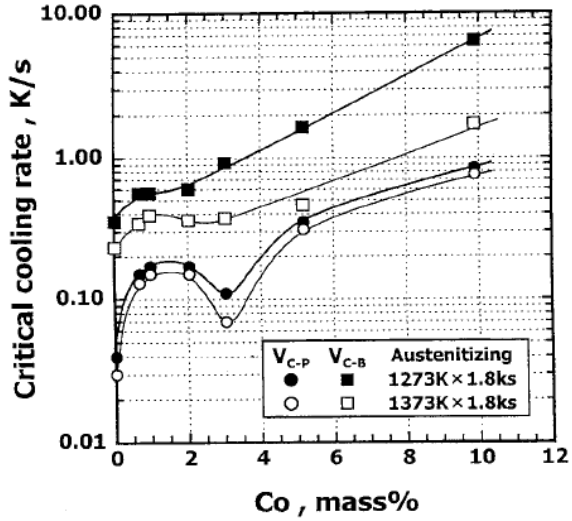


Fig.3 Influence of Co content and austenitizing temperature on critical cooling rate of multi-component white cast iron. ($V_{C\text{-}P}$: Pearlite transformation, $V_{C\text{-}B}$: Bainite transformation)

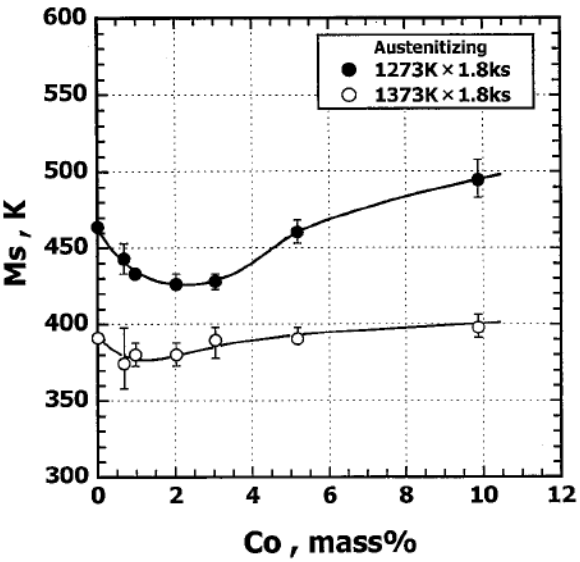


Fig.4 Influence of Co content and austenitizing temperature on Ms temperature of multi-component white cast iron.

４．熱処理特性に及ぼす Co の影響

多合金白鋳鉄は、焼入れ後の焼戻しにより大きな 2 次硬化を示す。 Fig.5 は基本合金組成の多合金白鋳鉄の焼戻し曲線に及ぼす Co の影響を示している。いずれの試料も焼戻し温度の上昇とともに硬さは上昇し、最大値を示した後低下する。同一焼戻し条件では Co 量が多いほど硬さは高く、2 次硬化で得られる最高硬さも高い。さらに最高硬さを示す温度は、Co 量の増加とともに高温側へ移動する傾向を示す。

Fig.6 は 773K で焼戻しを行ったときの基地組織を示している。Co 量の多い試料ほど微細な炭化物の析出が起こっている。Co はγ中の C の活量を増加させ、2 次炭化物を多く析出させるために、より大きな 2 次硬化を示し、最高硬さを増加させるものと考えられる。なお、焼戻しによって析出する炭化物として、MC,M_6C 及び M_7C_3 が認められている[13]。

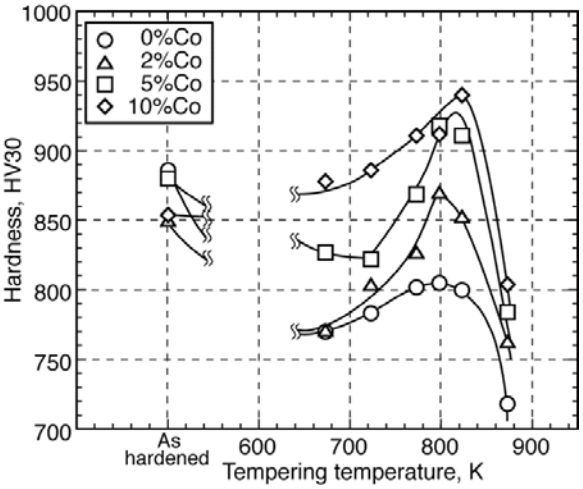


Fig.5 Relationship between tempered hardness and tempering temperature of multi-component white cast irons with different cobalt content.(Hoding time :10.8 ks)

５．高温酸化特性に及ぼす Co の影響

多合金白鋳鉄の特性を十分発揮させるには、焼入れ・焼戻し処理が不可欠である。焼入れ処理を行う場合、高温に保持されるため、部材表面は著しく酸化される。また鉄鋼熱間圧延ロールに使用される場合、使用時の温度は 823～973K[14]となる。そのため、多合金白鋳鉄の高温酸化特性を把握しておくことは重要である。そこで、基本合金組成を有する多合金白鋳鉄の大気雰囲気での高温酸化特性に及ぼす Co の影響について調査した。Fig.7 に 973K～1273K で 36ks の酸化試験での酸化量と Co 量の関係を示す。 973K での試験では、Co 量に関係なくほとんど酸化していないが、試験温度が 1073 K 及び 1173 K では、Co 量の増加とともに酸化量は低下し、Co の添加は本鋳鉄の耐酸化性を改善することが明らかである。しかし、試験温度が 1273 K の高温になると、Co を 10%まで増加させても、耐酸化性の改善にはつながらない。

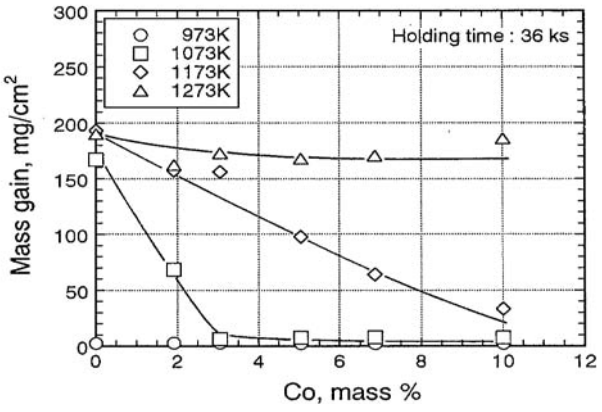


Fig.7 Influence of test temperature and Co content of multi-component white cast iron on mass gain of air- oxidation.

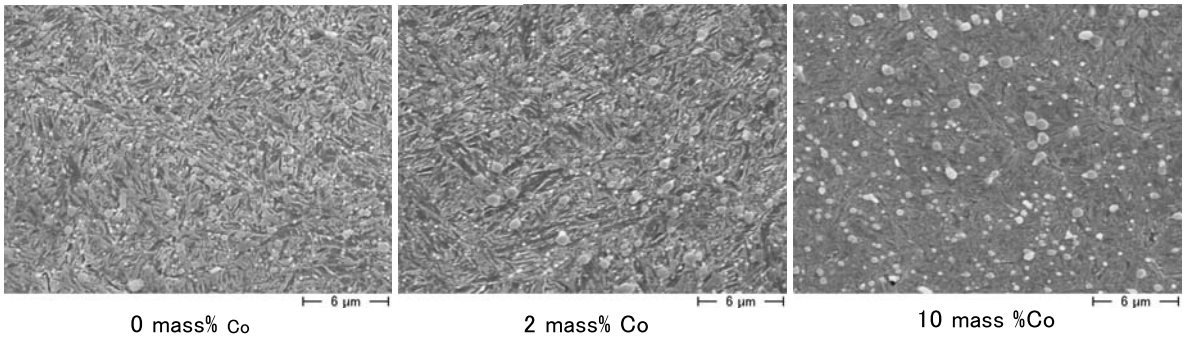


Fig.6 SEM microphotographs of tempered multi-component white cast irons with different cobalt content. (Tempered temperature: 773K)

Fig.8 に 11173 K での酸化試験後の酸化皮膜の状況を示す。Co を添加した試料では、比較的緻密な皮膜が形成されており、この緻密な皮膜の形成が、耐酸化性の向上に寄与していると考えられる。なお、皮膜の構造を調査した結果、皮膜は Co 無添加試料では主に Fe_2O_3，Co 添加試料では Fe_2O_3 および Fe_3O_4 からなり、Co 量が増加するほど Fe_3O_4 が増加する。また、Co は皮膜と母材の境界近傍に濃化して存在することが分かっている。

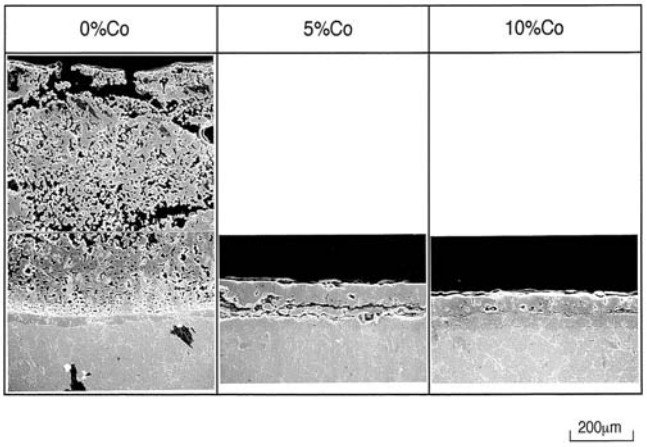


Fig.8 SEM microphotographs of oxide layers of multi-component white cast irons with different cobalt content tested in air 1173 K for 10.8 ks.

６．高温硬さに及ぼす Co の影響

多合金白鋳鉄に Co を添加する目的の一つは、基地の高温硬さを高めることにある。特に本鋳鉄を熱間圧延ロールとして使用する場合、圧延温度が 823～973K となるため、973K までの高温硬さが重要となる。

Fig.9 は基本合金組成を有する鋳鉄に Co を添加し、1373 K で焼入れ後、773 K で焼戻し処理を行った試料について、高温硬さを調査した結果を示している。Co 量に関係なく硬さは温度の上昇とともに漸次低下し、973 K を超えると硬さは急激に低下する。Co 量の影響を見ると、Co 量が多いほど室温及び高温での硬さは高い。すなわち、室温での硬さが高いものほど、高温での硬さも高いことがわかる。

なお、橋本らの結果では、7%Co を含有した多合金白鋳鉄は 973K でも 350HV と高い硬さを示し、Co の有効性が示されている[14]。

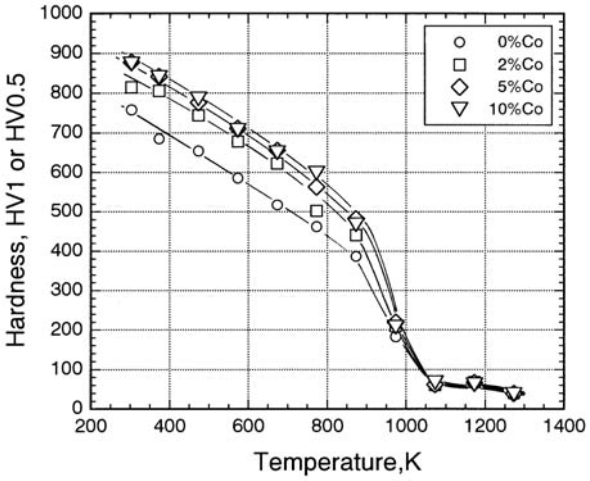


Fig.9 Influence of temperature on micro-hardness of multi-component white cast iron with different cobalt contents.

７．耐摩耗性に及ぼす Co の影響

ここでは、アブレシブ摩耗試験（スガ式摩耗試験及びラバーホイール摩耗試験）及び金属同士のすべり摩耗特性に及ぼす Co の影響について述べる。アブレシブ材として SiC(#120：粒径約 170 μm)の磨耗紙を用い、荷重 29.4N(3kgf)で実施したスガ式摩耗試験結果を Fig.10 に示す。2 次元摩耗であるスガ式摩耗試験では、耐摩耗性を表す摩耗速度（単位時間当たりの摩耗体積）は試料の硬さに比例して減少することがわかる。この結果から耐摩耗性に及ぼす Co 量の影響は認められないが、Fig.5 に示したように、同一焼入れ焼戻し材では、Co を多く含有した試料ほど硬さが高くなるため、この場合には Co 量の多い試料の方が、耐摩耗性に優れることは明らかである。

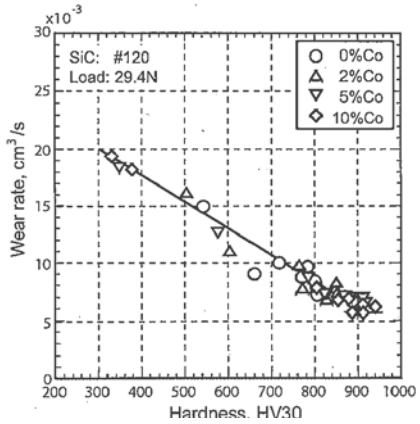


Fig.10 Relationship between wear rate by Suga type wear test and macro-hardness of multi-component white cast iron with different cobalt content.

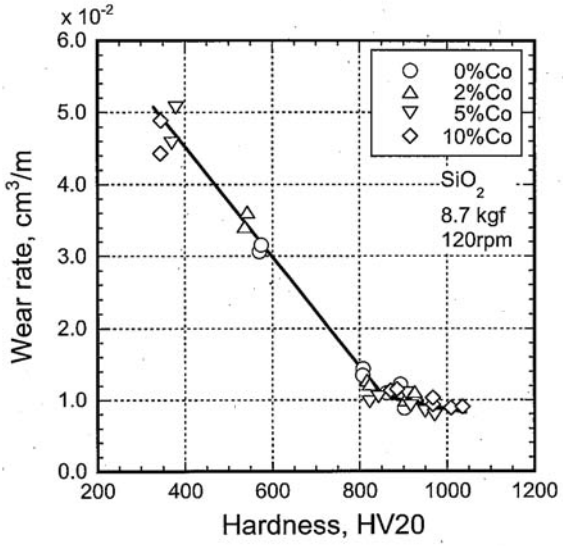
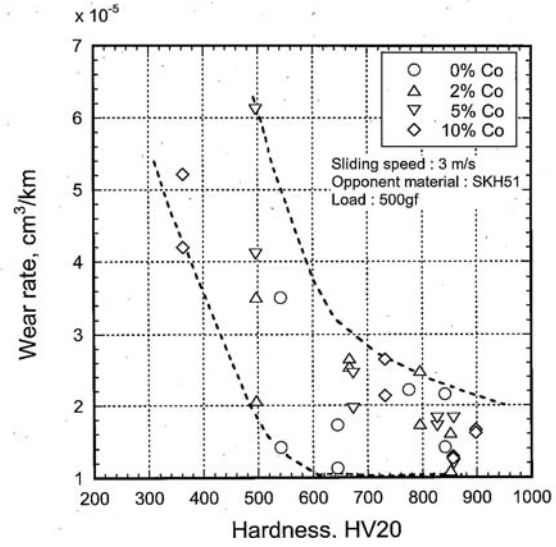


Fig.11 Relationship between wear rate by ruber wheel wear test and macro-hardness of multi-component white cast iron with different cobalt content.

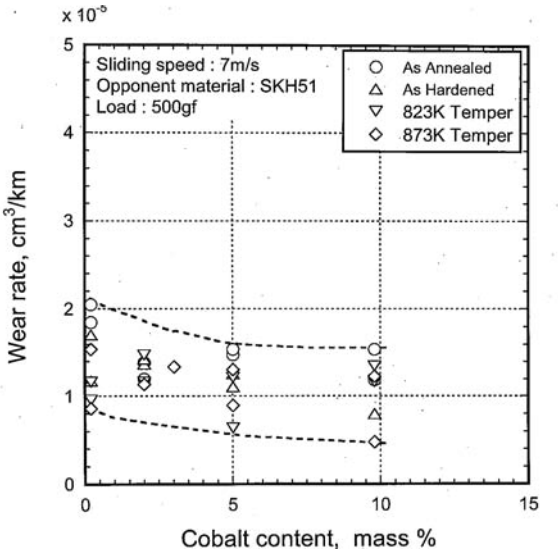
次に 3 次元摩耗であるラバーホイール摩耗試験結果を Fig.11 に示す。ラバーホイール摩耗試験とは、円盤端面にラバーを貼り、それと試験片の間に荷重を付加した状態で 6 号ケイ砂(粒径約 200 μ m)を流しながら摩耗させる試験法である。この場合も、2 次元摩耗と同様に耐摩耗性は試験片の硬さが高いものほど優れている。

次に金属同士のピンオンディスクタイプのすべり摩耗試験結果を Fig.12 に示す。試験はディスク材として SKH51(硬さ約 800HV)を用い、すべり速度を 3m/s 及び 7m/s の 2 条件で実施されている。すべり速度が 3 m/s (Fig.12(a))では、ばらつきはあるが、単位距離当たりの摩耗量は、硬さが高いほど低下しており、Co 量との関係は認められない。

一方、すべり速度が 7m/s(Fig.12(b))では、硬さの影響は認められず、ばらつきは大きいが、Co の増加とともに摩耗量が減少する傾向が認められる。すべり速度が 3m/s の場合、摩耗面には金属の摩耗粉が多く認められ、7m/s では摩耗面には酸化皮膜が形成されていた。このことから、すべり速度が 3 m/s での摩耗は硬さに依存し、7 m/s での摩耗では、Co の多い試料ほど摩耗面の温度上昇により密着性の高い緻密な酸化皮膜が形成されるために、Co の影響が現れたと考えられる。



(a) Sliding speed: 3 m/s



(b) Sliding speed: 7 m/s

Fig.12 Relationship between wear rate by sliding wear test and macro-hardness of multi-component white cast iron with different cobalt content.

7．おわりに

多合金白鋳鉄は、1990 年代に入って鉄鋼熱間圧延ロールに実用化され始めた。特に日本では CPC ロールが開発され、本鋳鉄の性能を十分発揮させることが出来るようになっている。これまで我々は、本鋳鉄について凝固組織、変態特性及び熱処理特性などの基礎的な研究を行ってきており、ここでは本鋳鉄の諸特性に及ぼす Co の影響についてまとめた。

Co はレアメタルで価格も高いことから、合金元素として多量に使用することは難しいが、本鋳鉄の諸特性に及ぼす Co の影響を把握しておくことは重要であると考え、この機会を利用してこれまでの研究データをまとめて紹介した。

参考文献

1) 橋本光生,川上保，小田高士,倉橋隆郎，保木本勝利：新日鉄技報　355(1995) 76
2) 松原安宏，笹栗信也，本田義興，武　宏強,橋本光生：鋳物　66(1994) 815
3) 武　宏強，笹栗信也，橋本光生，松原安宏：鋳造工学：鋳物　67(1995) 49
4) 武　宏強，笹栗信也，橋本光生，松原安宏：鋳物　69(1997) 917
5) 横溝雄三，笹栗信也，南條潔,松原安宏：鋳造工学 74(2002) 9
6) 横溝雄三，笹栗信也，南條潔,松原安宏：鋳造工学 74(2002) 69
7) 横溝雄三，笹栗信也，南條潔,松原安宏：鋳造工学 77(2002) 301
8) 横溝雄三，笹栗信也，山本郁,松原安宏：鋳造工学 82(2010) 8
9) 橋本光生，西山泰行，笹栗信也,松原安宏: 鋳造工学 78（2006）238
10) 橋本光生，西山泰行，笹栗信也,松原安宏：鋳造工学 79 (2007) 23
11) 橋本光生，西山泰行，山本郁，笹栗信也,松原安宏：鋳造工学 79(2007)650
12) 橋本光生，西山泰行，山本郁，笹栗信也,松原安宏：鋳造工学 79(2007)732
13) 日本学術振興製鋼第 19 委員会：鉄鋼と合金元素(上)（誠文堂新光社）(1996)255
14) 橋本光生,久保　修,笹栗信也，松原安宏：鋳造工学 76(2004) 205
15) 矢中棣二ほか：製鉄研究 308(1982) 104

技術解説

ステンレス鋼溶射粒子の酸化現象と皮膜特性

Oxidation Phenomenon of Stainless Steel Particles during Thermal Spraying and Properties of Sprayed Coatings

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　恵良 秀則
Hidenori Era

１．はじめに

材料に対する様々な特性要求の中で、強度や靭性のようなバルクの特性の他に、耐摩耗性や耐食性など表面機能を充実させた特性が益々重要になってきている。溶射法は、「加速した溶融または半溶融状態の材料粒子を基材上に積層する厚膜形成法」と定義され、厚さ数十μmを超える厚膜形成技術の中心的役割を果たしている。しかし、溶射法はその過程において皮膜中に気孔などの欠陥を含み、材料本来の特性を劣化させる傾向にある。特に、金属溶射においては、ガンから発射された高温の溶射粒子が基材に到達するまでの飛行中に酸化し、また、基材に衝突した直後にも酸化が起こり、成膜された皮膜中に酸化物が混在することになる。この酸化物は、皮膜の硬度を上昇させる場合もあるが、逆に割れの原因となることもある。また、酸化物が存在すると高い耐食性を有するステンレス鋼溶射皮膜においてもその特性を発揮できない。例えば、減圧溶射法などある種のシールドを行えば良いが、設備の導入や補修溶射などの必要性を考慮すると、金属溶射材料の合金設計がもっとも効果的であると考えられる。本稿ではステンレス鋼（SUS316L）溶射皮膜の酸化に注目し、酸化の過程について述べるとともに、酸化抑制の合金元素の役割について考察した。

２．溶射条件と酸化

前述したように、酸化物混入皮膜の形成は飛翔中の高温溶融粒子の酸化と溶射粒子が基材に衝突した直後に生じる酸化がある。これらを区別するため、まず、溶射粒子を液体窒素中に投入させ、飛翔中の酸化による酸素量を分析した。また、同条件にて溶射を行って皮膜を形成し、皮膜形成後の皮膜中の酸素量を分析した結果がFig.1である。溶射距離が長くなると、明らかに捕獲した粒子の酸素量が増加する。これは、飛翔距離が長いほど高温に曝されている時間が長く、酸化が進行した結果である。また、溶射皮膜の酸素量も溶射距離が長くなると増加し、捕獲粒子の酸素量より高い値を示す。特に、溶射距離が短いときは、皮膜と捕獲粒子の酸素量の差が大きく、逆に溶射距離が長くなるとその差は小さくなる。以上のことより、飛翔粒子は基材に衝突した後にも酸化するが、酸化の大部分は飛翔中に起こり、この酸化を抑制することが結果的に生成する皮膜の酸化物低減に繋がると言えよう。また、溶射距離を短くすれば結果的には酸化物の混入が抑制されるが、溶射距離の縮小には限界がある。

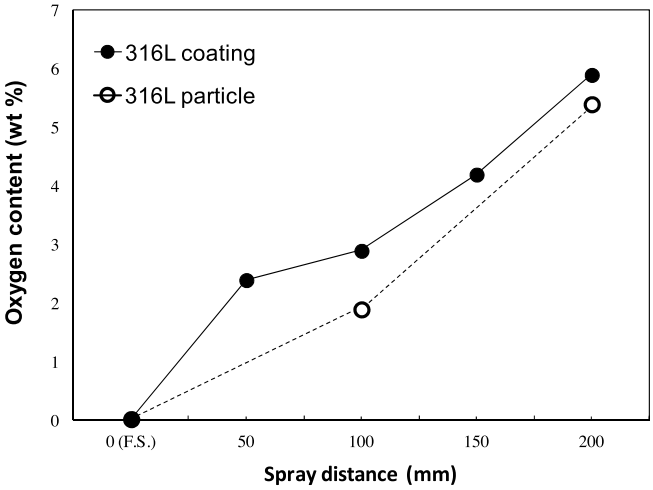


Fig.1 Effect of spraying distance on oxygen content of captured particles and sprayed coatings by APS.

溶射法に関しては、例えば高速フレーム溶射法（High-Velocity Oxy-Fuel Spray：HVOF）はプラズマ溶射法（Atmospheric Plasma Spray：APS）に比べて、粒子が高速で飛翔するものの粒子温度が低いので酸化をある程度抑制できるが、気孔の割合が増加することがある。一方、APS は一般に HVOF より高い温度での溶射になるので、金属溶射の場合、溶射粒子が十分に溶融し、気孔などの欠陥は減少するが、酸化物の多い皮膜となる。酸化は溶射材料の溶融温度と密接に関係しているので、溶射材料によって適切な溶射条件の設定や溶射法の選択が必要になる。Fig.2 はステンレス鋼の APS 溶射と HVOF 溶射皮膜の断面組織である。HVOF 溶射では、明らかに酸化物の混入が少ないことがわかる。

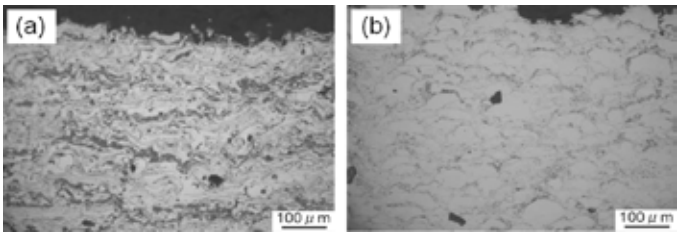


Fig.2 Cross-sectional optical microstructure of sprayed coatings by (a) APS and (b) HVOF process.

３．溶融飛翔粒子の酸化挙動

溶射ガンから発射した溶融粒子を液体窒素中で捕獲したステンレス鋼溶射粒子断面の反射電子（BSE）像を Fig.3(a)(b)に示す。溶射距離が長いと短い場合より表面の酸化層が厚く形成されており、酸化層は粒子表面に均一に生成しておらず、一方向に厚く形成されている。また粒子内部にも球状の酸化物が観察される。Fig.3(c)は、溶射距離が短いときの表面の BSE 像である。球状の溶射粒子の表面は薄い酸化物に覆われており、EDS 分析の結果（Fig.3(d)）、Cr を多く含む酸化物であることがわかる。一般に、飛翔している溶融金属粒子は空気中の酸素と反応して、粒子表面に溶融酸化物を形成する。高速で飛翔している粒子表面は空気との摩擦によりせん断力が働き、粒子移動方向と逆方向に流動を起こし、新生面を形成しながら繰り返し酸化が進むことになる（Fig.4）。流動して後方に移動した一部の酸化物は、循環する流動により粒子内部へと巻き込まれて球状の溶融酸化物となり、これらが基材に到達して結果的には溶射皮膜の金属粒子内部に酸化物が混入することになる。

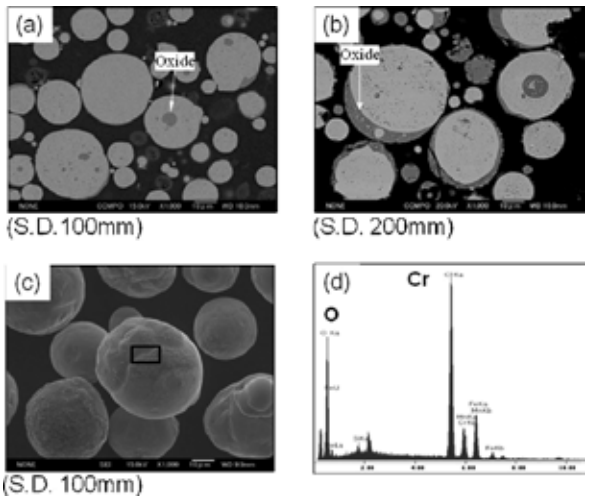


Fig.3 Back scattering electron images of captured particles. (a) and (b) cross-sectional images, (b) surface image, (d) EDS result of oxide formed on particle surface

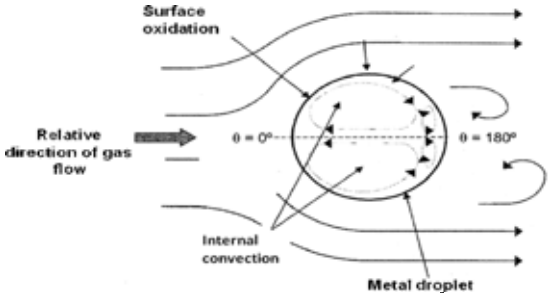


Fig.4 Schematic illustration of spray particle in flight, showing molten metal flow induced by shear stress produced by friction with air.

４．ステンレス鋼における酸化現象

一般に、合金の高温での酸化、特に溶融状態における酸化は、合金中の特定の元素の優先酸化を考慮しなければならない。Fig.5 は、溶射距離を変化させて形成させたステンレス鋼溶射皮膜および捕獲粒子の Cr 濃度を示している。溶射距離が長くなると Cr 濃度が低下していることがわかる。また、捕獲粒子と皮膜の Cr 濃度の差が小さいことから、ステンレス鋼の主要元素である Cr は、主に飛翔中に蒸発消散することを示唆している。この過程は、次式により記述できる。

$$4Cr + 3O_2 \rightarrow 2Cr_2O_3 \quad (s) \qquad (1)$$

$$2Cr_2O_3 + 3O_2 \rightarrow 4CrO_3 \quad (g) \qquad (2)$$

すなわち、ステンレス鋼中の Cr の一部がガス状酸化物となって消散するが、Cr よりも酸化されやすく消散しやすい合金元素を添加すれば、これが優先酸化を起こして消散することになるので、ステンレス鋼の重要な元素である Cr 元素の消耗はなくなるであろう。

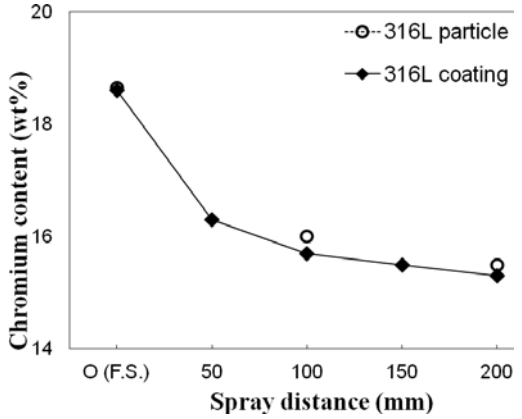


Fig.5 Effect of spray distance on chromium content of captured particles and sprayed coatings by APS process.

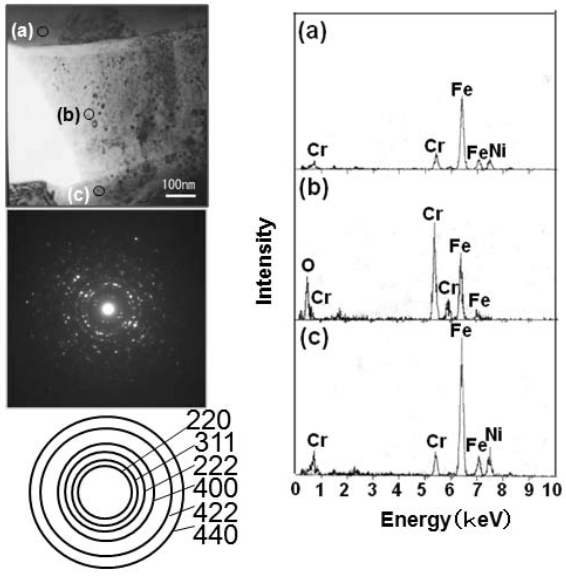


Fig.6 Transmission electron micrographs and EDS analysis of sprayed coating by APS with spraying distance of 100mm.

しかしながら、溶融酸化物は完全に消散するのではなく、飛翔粒子表面に薄皮として、また内部には球状を呈して（Fig.3）基材に衝突し皮膜内に残存するようになる。Fig.6 は、皮膜内の溶射粒子界面を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した結果である。明視野像（左上写真）における領域(a)および(c)は溶射粒子金属であり、二つの粒子に挟まれた領域(b)では白いコントラストの組織にナノレベルの微粒子が観察される。この領域から得た電子線回折図形（左中央写真）およびその解析結果（左下図）から格子定数が 0.89nm のスピネル相である。また回折図形はハローおよびリング状の小さな回折斑点から成り、この領域はアモルファス中にナノ結晶のスピネル相が結晶化した組織となっている。また、EDS 分析結果（右図中央）は、アモルファス酸化物から結晶化したナノ酸化物は Cr を含むスピネル酸化物（$FeCr_2O_4$）であることを示している。すなわち、飛翔中の溶射粒子表面に形成された Cr を主成分とする溶融酸化物が、基材に衝突して急冷凝固されてアモルファス相を生成し、後続の高温の粒子の積層によりアモルファス相が加熱されて一部結晶化を起こしアモルファスとナノ結晶の混在した酸化物となっている。いずれにせよ、酸化物の形成に伴ってステンレス鋼生地中の Cr 濃度が低下し、また酸化物近傍で局所的に Cr 欠乏領域の形成の可能性がある。

５．合金設計

以上のように、合金中の Cr の低減や酸化物近傍の Cr 元素枯渇領域の形成は、ステンレス鋼本来の特徴が発揮されないことになる。そこで、まず熱力学的に Cr よりも酸化されやすい元素の合金化を検討する必要がある。Fig.7 は酸化反応に注目したエリンガム図の一部である。図中の反応式は Fe 合金中の各元素の酸化をそのまま示しているわけではなく、いわゆる活量 1 の状態である。しかしながら、この図を用いることにより、ある程度の指針を得ることができる。Cr よりも酸化反応の自由エネルギーが低い元素の中で実用的にも十分に考慮できる元素として Si、B および C が挙げられる。

Fig.8 は、高温における溶融飛翔粒子を模式的に描いたものである。通常のステンレス鋼では、Cr 酸化物が消散するが依然として酸化物が混入する皮膜を形成する。一方、Si、B および C を含むステ

ンレス鋼を溶射すると、これらの元素は Cr より優先的に酸化して、Cr の低減を抑えるのみならず、酸化皮膜形成までも抑制する可能性がある。さらに、Fe 中で Si および B は互いに活量を高めあう効果も有しているので、これら元素はいっそうの酸素との結合効果をもたらすことが期待される。

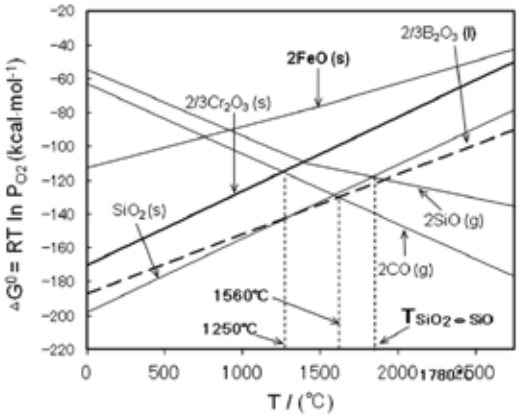


Fig.7 Ellingham diagram of several kinds of oxide.

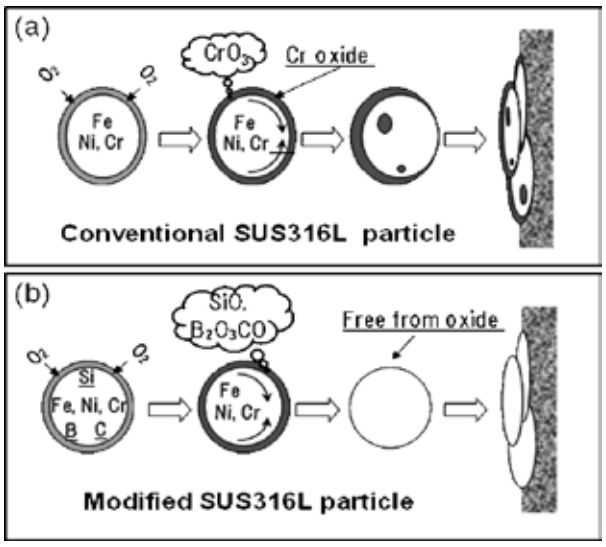


Fig.8 Schematic illustration of in-flight particles of conventional stainless steel (above) and modified one (bottom).

６．改良型ステンレス鋼溶射皮膜

著者らは、2.4mass%の Si を添加したステンレス鋼（SUS316L）を基本成分として、B を 0.52mass%（0.5B）および 1.02mass%（1.0B）それぞれ添加した合金を作製し溶射材料とした。この材料を用いて、APS および HVOF にて軟鋼基材上に溶射を行った（Table 1）。APS では、飛翔中の酸化を極力抑えるため、溶射距離を 60mm と短くした。Si および B を添加しない通常のステンレス鋼も比較材として同条件で溶射し、合計 6 種類の溶射皮膜を作製した。Fig.9 は 1.0B（HVOF）溶射皮膜の断面組織である。通常のステンレス鋼と比べても（Fig.2）、酸化物の混入が著しく低減されていることがわかる。化学分析の結果からも、Cr などの主要成分の低下がないことが確認された。Fig.10 は、HVOF 皮膜における陽極分極試験（1MH_2SO_4 水溶液）の結果である。いずれの皮膜も活性態―不働態遷移を呈し、不働態化電流密度は通常のステンレス鋼（SUS316L）が最も高く 1.0B 皮膜が最も低い値となっている。Fig.11 に塩水噴霧試験の結果を示している。試験開始から 50h 後に通常のステンレス鋼皮膜に発錆が観察されるが、0.5B 皮膜および 1.0B 皮膜には錆が見られない。120h 後には、改良型ステンレス鋼（0.5B および 1.0B）に錆が発生するが、1.0B では錆の発生割合が少ないことがわかる。

Table 1 Thermal spay condition

APS		HVOF	
Ar, q /l/min	55	Oxygen, q /l/min	265
H2, q/ l/min	5	Propylene, q /l/min	71
Current, I /A	500	Air, q /l/min	317
Voltage, E /V	57	Feed rate, q_m/g/min	60
Feed rate, q_m/g/min	60	Spray distance, L /mm	200
Spray distance, L /mm	60		

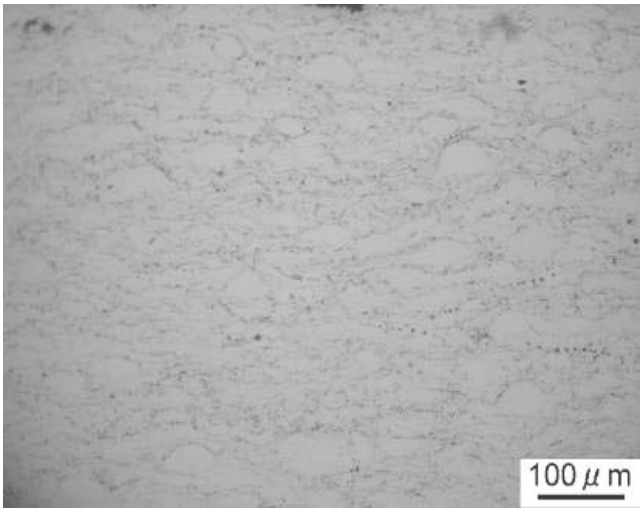


Fig.9 Cross-sectional optical microstructure of modified stainless steel (1.0B) coating by HVOF process.

以上のように、Cr よりも酸素との親和力が大きい元素（Si、B）を添加した改良型ステンレス鋼を用いれば、酸化物を著しく低減でき、また Cr の消散をなくすことができる。応用例として、耐食性も改善されることを示した。

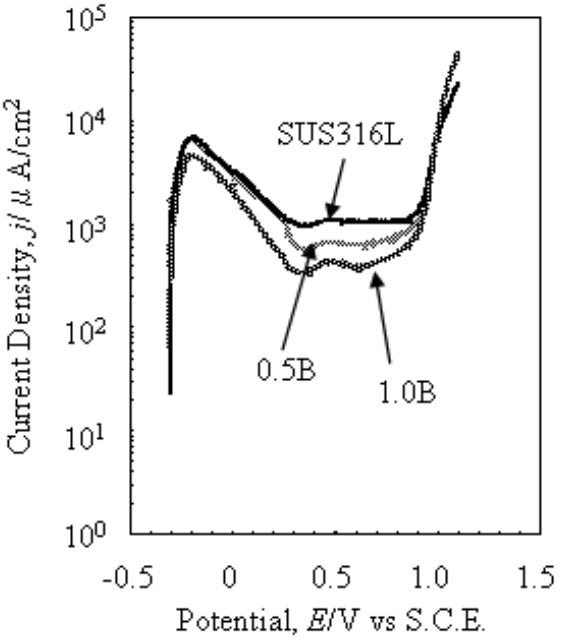


Fig.10 Anodic polarization curves of various stainless steel coatings by HVOF process.

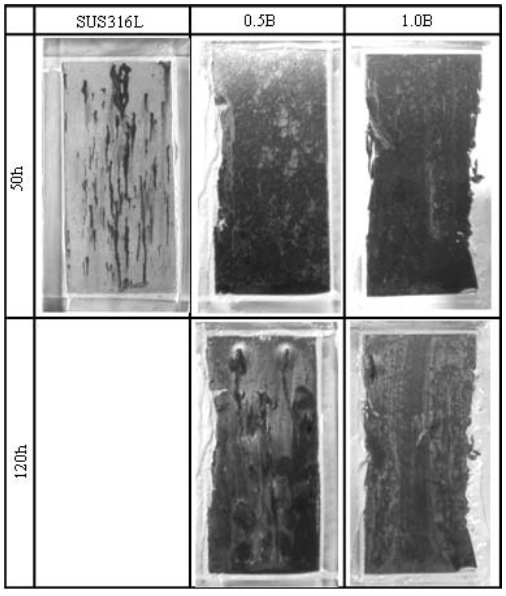


Fig.11 Surface appearances after salt spray testing of various stainless steel coatings by HVOF process.

７．おわりに

本稿では、ステンレス鋼溶射皮膜の酸化に注目して、溶射中の酸化現象を詳細に調べ、溶射皮膜内の酸化物を明らかにし、また酸化物が混入する過程を述べた。皮膜内の酸化物混入の低減方法として金属学的立場から合金設計を行い、その応用として耐食性についても合金設計の効果が発揮されることを述べた。しかしながら、高い耐食性を示すバルク状ステンレス鋼には依然として至っていない。溶射皮膜が本来有する気孔などの欠陥も一因であろう。また、合金元素を添加したことによる金属粒子自体の相構成の変化も確認している。現在のところ、いずれが溶射皮膜の耐食性に影響を及ぼしているかは不明である。今後、さらに検討・解析が必要と考えている。

本稿の実験結果は、九州工業大学大学院生の曽珍素氏、池田朋弘氏、貞森俊希氏の博士論文、修士論文から引用した。また、本学生命体工学研究科教授、篠崎信也氏に熱力学的な考察を仰いだ。さらに、本学大学院物質工学研究系の大坪文隆氏、物質・材料研究機構の黒田聖二氏に全般的な協力を頂いた。ここに、各氏に対して深甚なる謝意を表したい。

技術解説

CO_2 光還元を指向した光触媒機能材料の開発

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　横野　照尚
Teruhisa Ohno

Development of photocatalysts toward photoreduction of CO_2

１．緒言

酸化チタン光触媒は、紫外光照射下で優れた酸化活性を有し超親水性を発現することから、殺菌・防汚・防曇・空気浄化などのさまざまな分野への製品開発が活発に進められている。

一方、水を電子ドナー・プロトン源として用い、半導体光触媒上で CO_2 を光還元する試みは、CO_2 排出問題の解決策だけではなく、太陽光を用いた次世代のエネルギー製造技術となり得ることから、非常に重要な反応である。

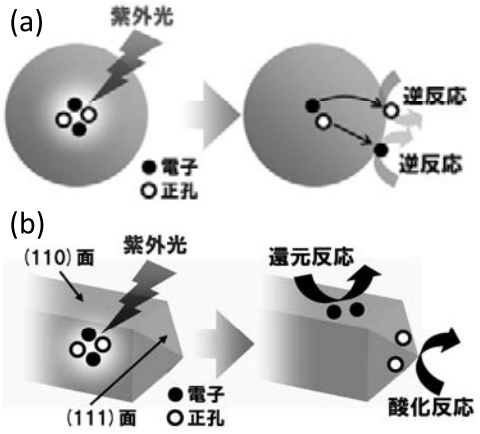


図１．(a)球状，(b)多面体形状を有する半導体粒子上における光触媒反応

これまで我々は、半導体光触媒として広く知られる酸化チタンの表面構造を制御し、特定の結晶面のみが露出した酸化チタンを調製することによって、反応効率低下の一因である再結合・逆反応を抑制した結果、優れた有機物分解性能を示すことを明らかにしている。このような表面構造が制御された粒子上では、それぞれの結晶面によって酸化・還元反応のサイトが分離し逆反応が抑制された結果、高い光触媒性能が発揮されることを明らかにしている（図１）[1]。さらにこの粒子の特性を活かし、ロッド形状を有するルチル型酸化チタンの露出結晶面の種類[2]や面積比率[3]を変化させることによる紫外光活性の向上や、面選択的な反応特性を利用した鉄（Fe）イオン（Fe^{3+}）の面選択的修飾法による可視光応答化[4]に成功している。

本研究では、近年その単相合成を容易に行えるようになったことから俄に研究が進展しつつあるブルッカイト型酸化チタンにおいて[5,6]、ロッド形状を有するナノ粒子のアスペクト比を制御することによって紫外光活性の改善を行い、さらに Fe^{3+}を結晶面選択的に修飾することによって高い有害物質分解性能を有する可視光応答型酸化チタンの開発を試みた。さらに、炭酸ガス還元用の可視光応答型光触媒材料を開発する目的でグラファイト型窒化炭素($g\text{-}C_3N_4$)と酸化タングステン(WO_3)複合光触媒の CO_2 光還元反応について検討を行った。グラファイト型窒化炭素（$g\text{-}C_3N_4$）は、非金属の可視光応答型半導体であり、新規な可視光応答型光触媒として注目されている[7,8]。$g\text{-}C_3N_4$ は、従来光触媒として主に用いられてきた酸化物半導体に比べ、卑な伝導帯電位(-0.83 V vs. SHE[8])を有しているため高い還元能力が期待できるが、一方で、その価電子帯電位は約+1.8 V vs. SHE[3]であり、高い酸化能力を期待することはできない。本研究では、$g\text{-}C_3N_4$ と可視光応答型光触媒を複合化することによる可視光応答型光触媒の高活性化について報告する。

２．実験

2.1. グリコール酸チタン錯体の調製[5]

25.0 mmol のチタン粉末に、40 mL の 30%過酸化水素水、10 mL の 25%アンモニア水、50.0 mmol のグリコール酸を加えチタン錯体溶液を調製した。この錯体溶液に、任意量（主に 50 mg）のポリビニルアルコール(PVA、 M_w = 22,000)もしくはポリビニルピロリドン(PVP、 M_w = 40,000)を加えた。その後 3 時間撹拌を行い、アンモニア水を用いて pH 10 に調整し、全容量を 50 mL とした。

2.2. 乳酸酸チタン錯体の調製[6]

5 mL の 50%チタン(IV)ビス(アンモニウムラクタト)ジヒドロキシド(TALH)溶液に、pH 調製剤として尿素を 7 mol L^{-1} の濃度となるように添加し、全容量を 50 mL とした。

2.3. チタン錯体溶液の水熱処理

2.1.もしくは 2.2 で調製した錯体溶液をテフロン製容器に移し換えてステンレス製容器に封入し、オーブンを用いてグリコール酸錯体の場合は 200 度、乳酸錯体の場合は 230 度で 48 時間加熱することによって、水熱処理を行った。その後、オーブンから反応容器を取り出し室温まで冷却した後、テフロン製容器内の沈殿物を回収した。得られた沈殿物は遠心分離機にかけて上澄み液を回収することにより洗浄を繰り返した。

2.4. g-C_3N_4 の調製

30 g のメラミンをアルミナるつぼに入れ、蓋をして 500～700℃で 4 時間熱処理を行った。熱処理後、得られた試料はメノウ乳鉢で粉砕し試料を得た。

2.5. 複合型光触媒の調製

メラミンを 550 度で熱処理することにより得られた g-C_3N_4 と市販の WO_3（高純度化学）を、三種の混合方法（混練法・超音波混合法・遊星ミル混合法）を用い任意重量比で混合することにより複合試料を調製した。(1)混練法は、任意比率に秤量した粉末を、メノウ乳鉢を用いて約 15 分間混練を行った。(2)含浸法は、任意比率に秤量した粉末をイオン交換水に分散させ、超音波照射を 30 分、撹拌を 3 時間行うことで複合化を行った。(3)遊星ミルを用いた混合法では、任意比率に秤量した粉末をイオン交換水に分散させ、ジルコニアビーズとともにメノウ容器に入れ 750 rpm で 10 分間混合処理を行った。

2.6. アセトアルデヒドの気相酸化分解反応による光触媒活性の評価

試料をシャーレに均一に広げ、テドラーバック内に封入した。真空排気後、500 ppm のアセトアルデヒド/空気の混合気体をテドラーバック内に注入した。吸着平衡後光照射を開始し、二酸化炭素生成量をメタナイザー付き GC-FID で観測した。照射光源は中心波長 455 nm(5 mW cm^{-2})の LED と 500 W キセノンランプを用い、キセノンランプの場合は色ガラスフィルタ(AGC テクノグラス、L-42)を取り付けることで、波長が約 420 nm 以上の光(12 mW cm^{-2})を試料に照射した。

2.7. 炭酸ガス還元反応による光触媒活性評価

任意量の光触媒材料をイオン交換水5mL に超音波分散させ、1 時間窒素バブリング後、炭酸ガスを 3 時間流して飽和させた。紫外光照射に於いては、365 nm (0.3mW/cm^2)の波長と強度の LED を用いて照射した。また、可視光照射においては、435 nm (0.3mW/cm^2)の波長と強度の LED を用いて照射した。生成物解析は、ガスクロマトグラフ、イオンクマトグラフにより行った。

３．実験

3.1. アスペクト比制御による紫外光活性の向上

XRD 測定結果より得られた粒子の結晶構造はいずれもブルッカイト型酸化チタン単相であった。

SEM 像より、得られた粒子は 20 nm×30～100 nm のロッド形状を有しており、調製条件を変化させることによって、ロッド長軸の長さが大きく変化していることが確認できた（図２）。また、TEM・SAED 解析結果より露出結晶面は主に{210}側面と{212}、{001}先端面であった。

得られたロッド形状粒子の酸化・還元反応場を光電着法により同定した。白金(Ⅳ)イオン（Pt^{4+}）もしくは鉛(Ⅱ)イオン（Pb^{2+}）存在下において、光電着を行った試料の TEM 像を図３に示す。Pt^{4+}存在下において光電着を行った試料においては、ロッド側面に粒子の析出が見られた。エネルギー分散型 X 線（EDX）分析を行ったところ、微粒子上においてのみ Pt が検出されたことより、主に側面で還元反応が進行したものと考えられる（$Pt^{4+} + 4e^- \rightarrow Pt$）。

一方で、Pb^{2+}存在下で光電着を行った試料では、ロッド先端面に比較的大きな凝集体の析出が見られた。EDX 分析より、凝集体上において Pb が検出

されたことより、先端面においては、主に酸化反応が進行したものと考えられる（$Pb^{2+} + O_2 + 2h^+ \rightarrow PbO_2$）。以上より、ブルッカイトロッド上では{210}側面において還元反応が、先端面において酸化反応が優先的に進行すると考えられる。

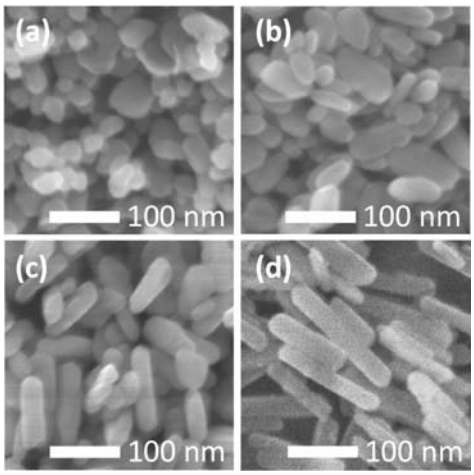


図2. グリコール酸錯体に(a) PVA 添加, (b) PVP 添加, (c) 無添加した前駆体および(d) 乳酸錯体を水熱処理することにより得られた試料の SEM 像

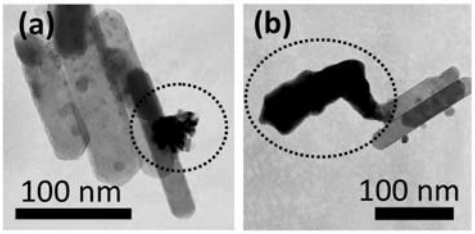


図3. (a) Pt^{4+}もしくは(b) Pb^{2+}存在下で光電着を行った試料の TEM 像

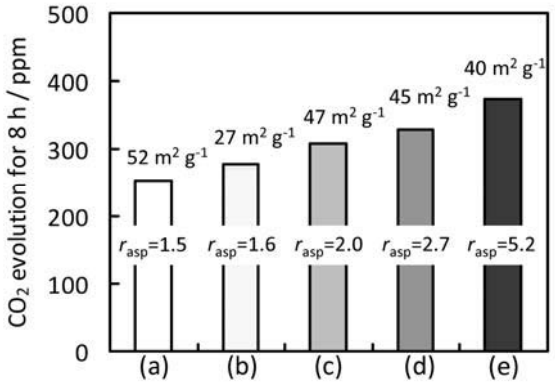


図4. 紫外光(λ = ca. 365 nm, 0.1 mW cm^{-2})照射下におけるトルエン(100 ppm)分解活性. (a) 市販のブルッカイト試料, グリコール酸錯体に(b) PVA 添加, (c) PVP 添加, (d) 無添加した前駆体および(e) 乳酸錯体を水熱処理することにより得られた試料. 図中の数値はアスペクト比(r_{asp})と比表面積

異なるアスペクト比を有するブルッカイト粒子の紫外光照射下におけるトルエン気相分解活性を図４に示す。調製されたロッド形状粒子は市販の球状ブルッカイト粒子（高純度化学）よりも高い活性を示した。このことは、前述の光電着実験より示唆された面選択的な反応特性により反応場が分離され励起子が有効に利用されたためであると考えられる。さらに、ロッド粒子のアスペクト比の増大に伴い、その光触媒活性が向上した。これは、酸化チタンのバンド構造と酸化還元反応の酸化還元電位の関係によって説明することが可能である。 酸化チタンを用いた場合、酸素還元電位と伝導帯下端のエネルギーオフセットは、トルエンの酸化電位と価電子帯上端のそれより小さいため、還元反応が律速に陥りやすい。高アスペクト比を有する酸化チタンは広い還元反応面を有しているため、還元反応の律速を補償し、酸化還元反応面の面積比率が最適化されたことが高い光触媒活性に繋がったと考えられる。

3.2. 面選択的 Fe^{3+}修飾によるブルッカイト型酸化チタンの可視光応答化

反応場分離型光触媒の特徴を活かし、Fe^{3+}修飾を結晶面選択的に行うことによって、反応場分離型可視光応答光触媒の開発を行った。鉄イオンの酸化チタンにする吸着においては、三価の鉄イオン(Fe^{3+})は吸着しやすく、二価の鉄イオン(Fe^{2+})は吸着しにくい特性を有することが知られている。したがって、励起光照射下において鉄イオンの吸着を行うことにより、酸化反応面のみに Fe^{3+}を吸着させることが可能であり、鉄イオンを面選択的に修飾することができる(図5)。本手法を、上記のアスペクト比の異なるブルッカイトロッドに適用した。

Fe^{3+}を修飾することにより可視光照射下での光触媒活性の発現が確認でき、ほとんどの試料において面非選択的に Fe^{3+}を修飾した試料は、非選択的に Fe^{3+}が修飾された試料よりも高い光触媒活性を示した。異なるアスペクト比を有するブルッカイト酸化チタンの結晶面に Fe^{3+}を選択的に修飾した試料の可視光下におけるアセトアルデヒド気相酸化分解活性を図6に示す。アスペクト比が向上することによってその光触媒活性は向

上する傾向は見られたものの、その最適アスペクト比は紫外光活性の結果とは異なり、2.7～5.2であった。これは、Fe^{3+}修飾酸化チタンの可視光反応機構は、紫外光下におけるそれとは異なることに起因する。つまり、Fe^{3+}修飾サイトでのみ光吸収がおこり励起子が発生するため、高アスペクト比を有するブルッカイトロッドでは、酸化反応面が減少しFe^{3+}の修飾量の減少することによる可視光吸収量の低下、もしくは、ロッド長が電子拡散長より大きくなることによる還元反応面の利用効率の低下により、アスペクト比の最適値が異なったと考えられる。

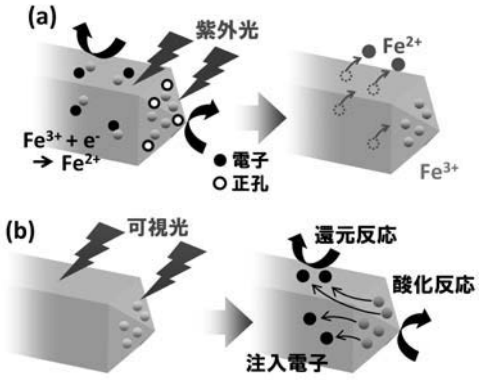


図５．(a)結晶面選択的Fe^{3+}修飾法，(b) 結晶面選択的にFe^{3+}が修飾された粒子の可視光下での光触媒反応

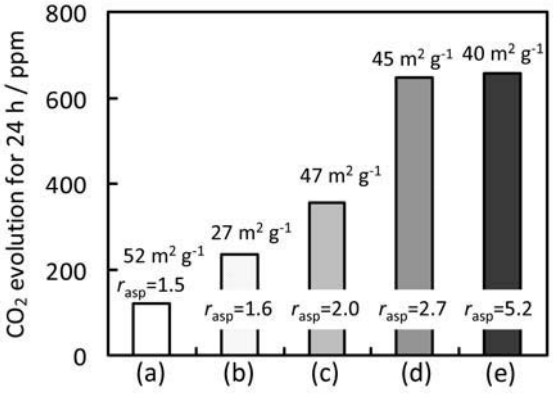


図6．可視光(λ = ca. 455 nm, 1.0 mW cm^{-2})照射下におけるアセトアルデヒド(500 ppm)分解活性．(a)市販のブルッカイト試料にFe^{3+}修飾した試料．グリコール酸錯体に(b) PVA 添加，(c) PVP 添加，(d)無添加した前駆体および(e) 乳酸錯体を水熱処理することにより得られた試料に結晶面選択的にFe^{3+}修飾した試料．図中の数値はアスペクト比(r_{asp})と比表面積

3.3. ブルッカイト型酸化チタンロッドにおける炭酸ガス還元反応

ブルッカイト型酸化チタンは、既報のグリコール酸チタン錯体にポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ジメチルアミンを添加しpH 10もしくは11.6に調整したものを水熱合成することにより調製した(試料名をそれぞれ No Additive、PVA、PVP、DMA、DMA(pH 11.6)と表記する)。また、乳酸のチタン錯体を水熱合成することにより得られる試料(TALH と表記する)も調製した。XRD 解析結果より、いずれの試料の結晶構造もブルッカイト単相であった。得られた試料の SEM 像を図7に示す。試料の粒子形態は大まかに特定の露出結晶面を有するロッド形状であったが、添加剤や前駆体錯体を変化させることによりそのアスペクト比は大きく変化した。露出結晶面は TEM･SAED 解析より{210}側面と{212}先端面といくつかのマイナー成分であった。

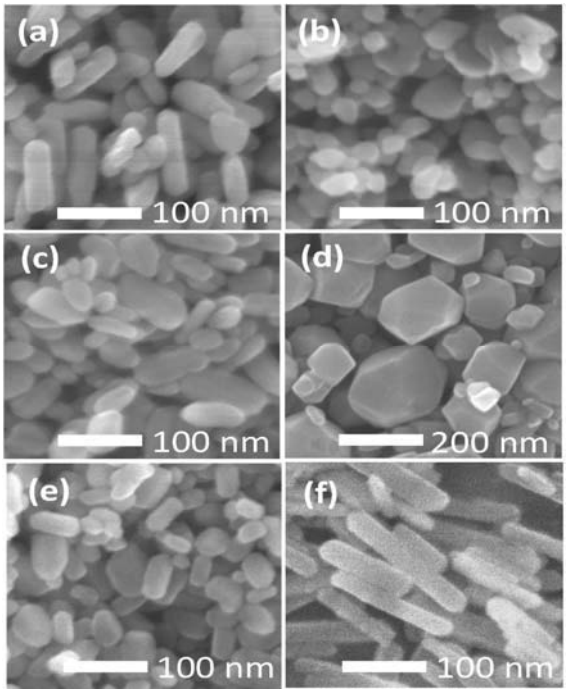


図7．調製したブルッカイト型酸化チタン試料の SEM 像．(a) No Additive, (b) PVA, (c) PVP, (d) DMA, (e) DMA(pH 11.6), (f) TALH

光触媒反応は、5 mg の酸化チタン粉末を 5 mL の$KHCO_3$(0.2 mol L^{-1})水溶液に分散しCO_2バブリングを行った後、撹拌しながら24時間紫外光照射(365 nm、0.3 mW cm^{-2})することによって行った。反応後、気相および溶液成分をGC-FIDにより定量した。調製したアナターゼ試料による CO_2 還元反応結果を図8に示す。ブルッカイトを用いた場合でも主生成物は液相中のCH_3OH であった。しかし、試料によってその生成量は

異なっていた。光触の反応特性が粒子の露出結晶面によって大きく変化することからも、この生成量の変化は粒子のアスペクト比（先端・側面の露出結晶面の面積比）やマイナー成分である露出結晶面などの表面形態されには比表面積が寄与したものと考えられる。

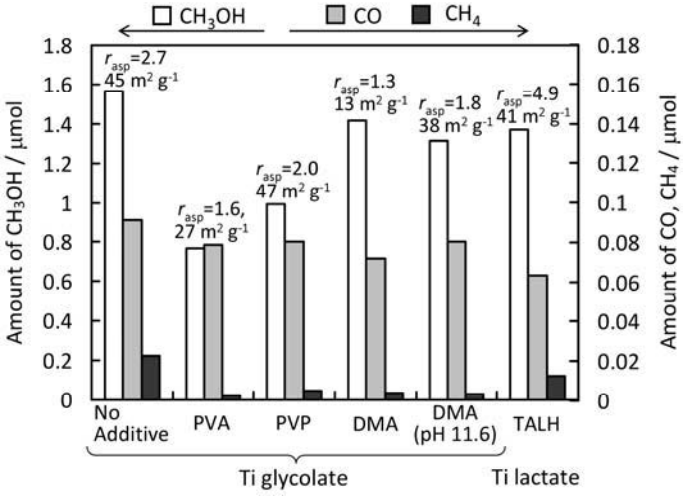


図8. 調製したブルッカイト型酸化チタン試料の CO_2 還元反応評価結果. 図中の数値はアスペクト比(r_{asp})と比表面積

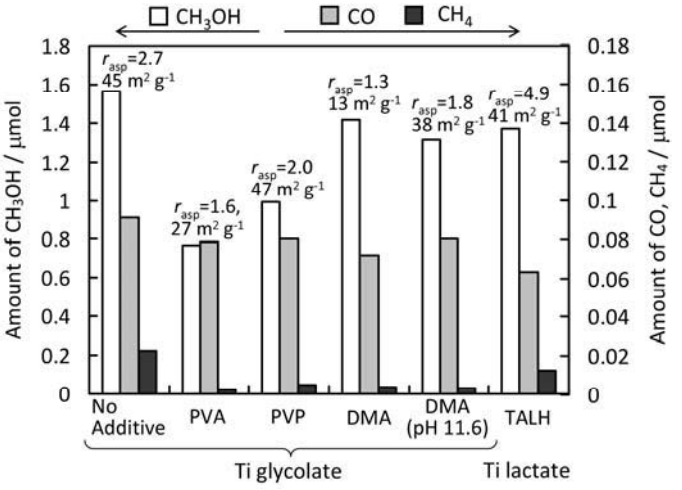


図9. 調製したブルッカイト型酸化チタン試料の CO_2 還元反応評価結果. 図中の数値はアスペクト比(r_{asp})と比表面積

3.4. 可視光下での炭酸ガス還元反応を指向した複合光触媒の開発に向けて

光触媒反応は、3 mg の複合光触媒粉末を 5 mL のイオン交換水溶液に分散し CO_2 バブリングを行った後、撹拌しながら 24 時間可視光(435 nm、3 mW cm^{-2}))することによって行った。反応後、気相および溶液成分をGC-FID により定量した（図9）。

複合試料の CH_3OH 生成量はそれぞれ単体の生成量よりも多く、最適条件（g-C_3N_4 : WO_3 = 1 : 2、遊星ミルによる複合）における CH_3OH 生成量は 1.4 ・mol であった。これは、Z スキーム型の電励起が行われ、還元・酸化反応がそれぞれ g-C_3N_4 と WO_3 上で行われることにより、g-C_3N_4 の高い還元能と WO_3 の高い酸化能を有することができたためと考えられる（図10）。

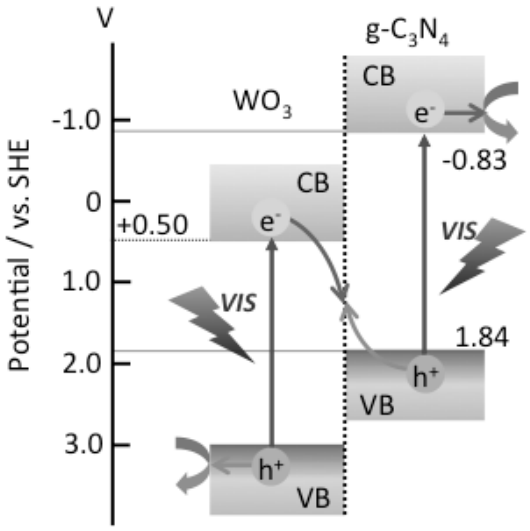


図 10. WO_3 とg-C_3N_4 を用いたハイブリッド型光触媒による炭酸ガスの還元反応における Z-スキーム型電子励起の反応機構

参考文献

[1] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, *New. J. Chem.*, 26 (2002) 1167–1170.

[2] E. Bae, N. Murakami, M. Nakamura, T. Ohno, *Appl. Catal. A: Gen.*, 380 (2010) 48–54.

[3] N. Murakami, S. Katayama, M. Nakamura, T. Tsubota, T. Ohno, *J. Phys. Chem. C*, 115, (2011) 419–424.

[4] N. Murakami, A. Ono, M. Nakamura, T. Tsubota, T. Ohno, *Appl. Catal. B: Environ.*, 97 (2010)115–119

[5] M. Kobayashi, K. Tomita, V. Petrykin, M. Yoshimura, M. Kakihana, *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 2158–62.

[6] T.A. Kandiel, A. Feldhoff, L. Robben, R. Dillert, D.W. Bahnemann, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 2050–2060.

[7] D. Mitoraj, H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9975-9978 (2008)

[8] J. Zhang, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 441-444 (2010)

技　術　論　文

棒鋼・線材の圧延ロール用ハイス材の特性評価

Characteristic evaluation of high-speed steel for steel bar and wire rod rolling

技術開発センター
商品・生産技術開発室
室長 博士（工学） 園田　晃大
Akio Sonoda

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
センター長
博士（工学） 永吉 英昭
Hideaki Nagayoshi

要　旨

当社では CPC プロセスによって棒鋼・線材工場の圧延用ハイスロールの製造を行っている。高品質で低コストな材料開発として、本稿では、含有される V、Cr、Mo、W 等の特殊元素を調整して作製した新たなハイス材の評価方法と結果について紹介する。新たに作成したハイス材は従来材と同等以上の鋳造性、熱処理性、耐摩耗性を示した。新たに作成したハイス材は高品質で耐用に優れた圧延用ロールとしての適用が期待できる。

Synopsis:

FUJICO has produced a new type of high-speed steel roll for steel bar and wire rod rolling through the CPC process. With regard to the development of this high-quality and low-cost material, this paper presents the evaluation method and results of the new high-speed steel material, the high-speed steel composed of special elements such as V, Cr, Mo and W are adjusted. The castability, thermal processability, and wear resistance of the new high-speed steel are found to be equal to or higher than those of conventional materials. Thus, new high-speed steel is of the expected high quality and wear resistance required in rolling mill rolls.

1．緒言

当社の CPC（Continuous Pouring process for Cladding）法によって製造された、棒鋼・線材の熱間圧延用ロールでは、高温、高圧下での使用条件に対応するために、ロール表面に硬質で高温強度に優れたハイス層をクラッドしている[1)]。さらに、適用する圧延スタンドの使用条件によって、CPC でクラッドするハイス層における V、Cr、Mo、W 等の特殊元素量を調整し、圧延条件に最適な材質を選定している。

特殊元素の配合比率により、ハイス材の特性は異なるが、それに加えてロール製造原価にかかわる材料費への影響も大きい。ハイス材の特殊元素量を増加させれば、一般に耐摩耗性は向上する傾向にあるが、製造原価が高くなるデメリットもある。これに対して、当社では、特殊元素の配合比率の適正化を行い、耐摩耗性を損なわないような材質の研究開発にも取り組んできた。

本稿では、さらなる当社のハイス材のラインナップ強化のため、上記の特殊元素の配合比率の適正化を行った材質の改善として、新たなハイス材を作成し、特性評価を行った結果を紹介する。

2．実験方法

2.1 供試材及び試験方法

供試材を作成するために、C、V、Cr、Mo、W 等の添加元素の調整を行い、Ar ガス雰囲気の高周波誘導炉

で溶解した。溶湯温度 1680℃で溶解した後、10 分間保持後に砂型モールド（200×200×150mm）および金型モールド（内径 φ90×400mm）に鋳造した。鋳造時にはカントバック用の試料を採取して、添加元素の成分分析を行った。

供試材についての組成の特徴と基地中への固溶C を表す C_{bal} を整理して Table 1 に示す。A 材と B 材は従来のハイス材であり、A 材の方が B 材と比べて、特殊元素の含有量が多い材料である。C 材～I 材は今回新たに設計した材料であり、製造原価の観点から特殊元素の含有量を B 材と同等として、材料費も同等となるような成分系にしている。

供試材は鋳造後に 850℃で焼鈍を行い、焼き入れと焼き戻し処理を行った。その後、所定の試験片形状へ加工して特性評価を行った。

材料の評価は、まず、①CPC におけるハイス層の鋳造性に大きく関わる凝固特性について行った。次に、②熱処理特性に影響するマルテンサイト変態の開始温度 Ms 点の測定を行った。Ms 点の温度によっては、熱処理後の残留オーステナイト(γ)量も変わってくる。残留γが多いほど熱処理後の金属組織は不安定であり、硬度にバラツキが出てくるなど、製造性おいても悪影響となる。また、実使用においても、残留γを含む金属組織は耐摩耗性に悪影響となるため [2]、残留γは少ない方が望ましい。

これら①、②の評価を先行して行うことで、CPC での鋳造性や、後工程である熱処理性、さらに実機適用時の影響を評価して、供試材の選定を行った。選定した供試材については、さらに追加の物性評価を継続して行った。なお、本稿では、新たに作成した C 材～I 材が、①、②の評価において従来材である B 材よりも改善し、追加の物性評価についても同等以上となることを指標としている。

Table 1　Chemical composition of sample materials

	No.	Composition	C_{bal}
Conventional	A	high alloy(High cost)	-0.25
	B	low alloy(Low cost)	0.2
Developed (Low cost)	C	Cr increase compared to B	0.01
	D	Cr increase compared to B	-0.19
	E	Mo,V,W adjustment compared to B	0.018
	F	Mo,V,W adjustment compared to B	-0.18
	G	Mo,V,W adjustment compared to B	-0.18
	H	Cr increase compared to B	0.02
	I	Cr increase compared to B	-0.1

2.2　凝固特性の評価方法

供試材を砂型モールド鋳造時に、凝固までの温度測定を行った。その際、材料の相変態温度を確認することで、液相線(LL)から固相線(SL)の凝固温度範囲（以下ΔT と記す）を求めた。

また、同様に供試材のΔT を求めるために、示差熱分析でも相変態温度の測定を行った [3]。φ5×5 の試験片を Ar 雰囲気中で 5℃/min で 1500℃まで加熱して、その後冷却した。冷却中の供試材と基準物質との温度差を測定して供試材の相変態時の反応を確認した。

2.3　熱処理特性の評価方法

評価には高周波誘導加熱方式を熱源とした金属材料の変態測定装置であるフォーマスター試験機を用いた [4]。φ3×10 の円柱状試験片にφ2 で深さ 3mm の熱電対溶着用の穴を空けた試験片を 1050℃から冷却し、熱膨張率の変化を測定することで Ms 点を求めた。測定は冷却速度を 3℃/min と 6℃/min の 2 通りで行った。

2.4　物性評価方法

供試材の金属組織観察は、3 次元レーザー顕微鏡を用いて行った。さらに画像解析により炭化物の面積率を計算した。

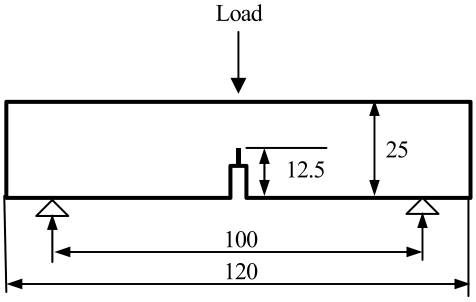
熱間摩耗試験は当社が開発した熱間摩耗試験機 [5]を用いて Table 2 の試験条件にて行った。

引張試験は JIS 4 号試験片を用いて万能試験機を用いて測定を行った。

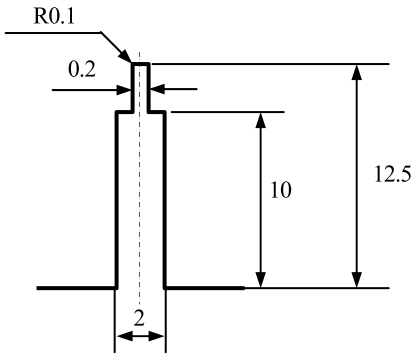
破壊靭性値(K_{IC})の測定は、Fig.1 の試験片を用いた 3 点曲げ試験によって行った。

Table 2　Experimental conditions of wet rolling-sliding wear test at high temperature

Counterpart material	S45C
Size of counterpart piece	φ100×15mmt
Size of test piece	φ80×10mmt
Load	10kg
Rolling velocity	600rpm
Sliding ratio	5%
Temperature of counterpart material	600℃&800℃
Cooling conditions	Water cooling, 600mℓ/min
Test time	50min&15min



(a) 3-point bending test piece



(b) details of notched department

Fig.1 Dimensions of specimen for measurement of the fracture toughness value

３．実験結果及び考察

3.1 凝固特性の評価

各供試材とも砂型への鋳造を行い、凝固までの温度変化を測定したが、その一例として今回新たに作成したC材の測定結果をFig.2に示す。測定開始温度は約1500℃からであり、まず1360℃で温度の降下が緩やかとなり、次に1170℃において降温のカーブが変化していることがわかる。これは、それぞれの温度において相変態が起こっているためである。本合金系の凝固においては、初晶オーステナイトに続き、MC炭化物、その後共晶のM_2CおよびM_7C_3炭化物が晶出した後、凝固が完了するが[6]、Fig.2では、まず1360℃において凝固が開始(LL)して、1170℃で凝固が完了(SL)したと考えられる。すなわち、ΔTは190℃ということになる。

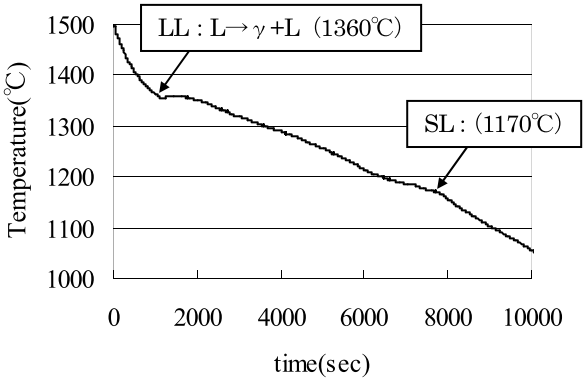


Fig.2 Result of solidification temperature analysis

さらに、示差熱分析を実施した一例としてC材の測定結果をFig.3に示す。発熱の反応を示すピークがいくつか現れており、温度が高い方から順番に、L→L+γ、L→γ+MC、L→γ+M_2C、L→γ+M_7C_3の反応を示すピークであると考えられる。Fig.3においては、LLは1330℃でSLは1138℃であった。すなわち、ΔTは192℃ということになる。

同様に各供試材についても、砂型による鋳造での凝固温度の測定と、示差熱分析で読み取ったΔTの結果をまとめてTable 3に示す。

鋳造においては、液相線(LL)と固相線(SL)間の凝固温度範囲ΔTが大きいほど、最終凝固部に液相が残存したままとなり、引け巣欠陥が出来やすく、ΔTが小さいほど鋳造性が良いといえる。ここでは、ΔTを比較することで、大まかにではあるが、各供試材の鋳造性を評価した。

今回作成したハイス材には、従来材であるB材よりもΔTを小さくし、鋳造性を改善するという指標がある。そのため、C材、H材、I材を改善候補材として、続いての熱処理特性の評価を継続して行うようにした。その他のサンプルD材、E材、F材、G材については、ΔTの改善がみられなかったため、これ以上の評価は打ち切った。

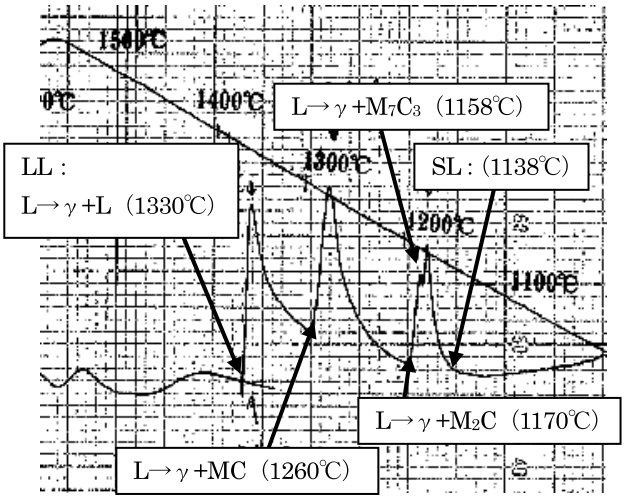


Fig.3 Result of differential thermal analysis

Table 3 Result of ΔT analysis

	No.	ΔT(℃)	
		Thermometry	Differential thermal analysis
Conventional	A	123	153
	B	223	210
Developed	C	190	192
	D	210	no data
	E	214	no data
	F	295	no data
	G	248	no data
	H	180	228
	I	no data	180

3.2　熱処理特性の評価

フォーマスター試験機により、Ms 点を測定した結果を Table 4 に示す。

C 材、H 材、I 材いずれの供試材でも従来材である B 材よりも Ms 点の上昇がみられた。C 材、H 材、I 材については、従来材の B 材よりも Cr を調整して増量している。李らの報告 [7]による高クロム系鋳鉄の Ms 点の計算式（1）からは、Cr の増量は Ms 点を上昇する効果が期待でき、今回の測定結果とも一致する。

$$Ms(℃)=19.36\times(\%Cr/\%C)+112.4 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

従来材の B 材よりも Ms 点が上昇すると、焼き入れと焼き戻し熱処理時の残留γの量は、従来材の B 材と比較しても C 材、H 材、I 材では少なくなると推定される。その結果、基地が軟質と硬質の複層組織となる傾向が小さくなり、耐摩耗性の改善も期待できる。

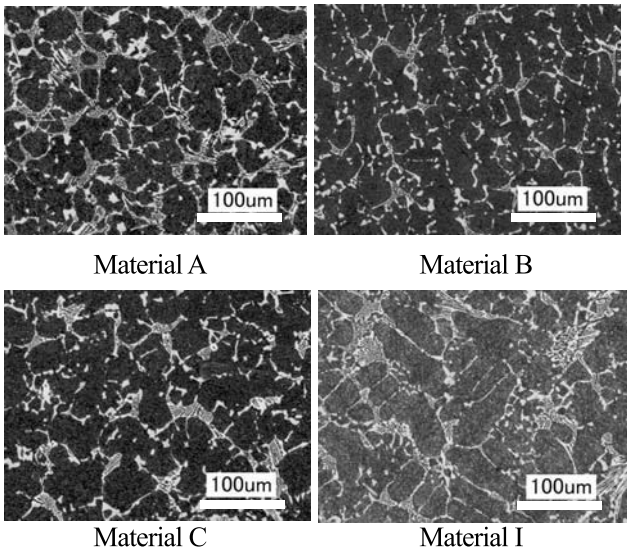
追加の物性評価については、前項の凝固特性の評価結果と合わせて考慮した結果、C 材と I 材については継続し、H 材の評価は打ち切った。

Table 4　Result of Ms temperature analysis

	No.	Ms point (℃)	
		-3℃/min	-6℃/min
Conventional	A	216	250
	B	160	173
Developed	C	210	210
	H	233	254
	I	266	266

3.3　物性評価

3.3.1　ミクロ組織



Material A　Material B

Material C　Material I

Fig.4　Typical microstructure of sample materials

Fig.4 に A 材、B 材、C 材、I 材のレーザー顕微鏡組織写真を示す。また、Table 5 にそれぞれの供試材の炭化物面積率を算出した結果を示す。従来材の A 材は V、Cr、Mo、W 等の炭化物を生成する特殊元素の含有量が多いため、全炭化物の量は他と比較しても多くなっている。また、今回作成の C 材、I 材については、従来材である B 材よりも Cr 量を増加させているため、ネットワーク状の M_7C_3 炭化物の増量が確認された（Table 5 では MC 以外の炭化物として記載している）。さらに、C 材と I 材とでは、I 材の方が Cr 量は多いため、M_7C_3 炭化物の増加傾向もより顕著である。

Table 5　Image analysis result of microstructure

	No.	Carbide area (%)		
		All carbide	MC	Except for MC
Conventional	A	25.2	7.0	18.3
	B	18.9	10.8	8.0
Developed	C	22.7	10.1	12.5
	I	27.0	9.6	17.4

3.3.2　熱間摩耗試験

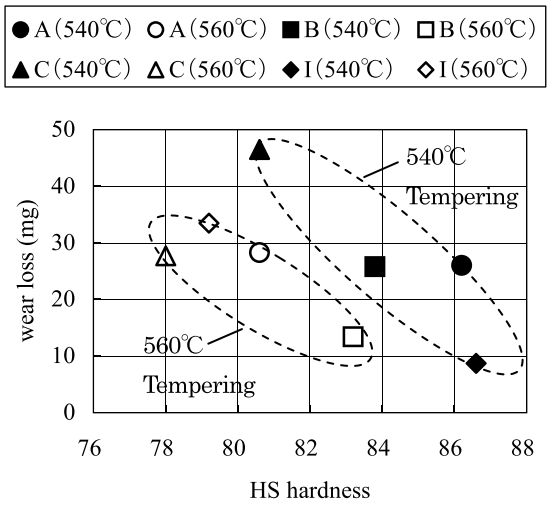
熱間摩耗試験は相手材の温度を 600℃と 800℃で行った。なお、試験は A 材、B 材、C 材、I 材で行い、それぞれの供試材では焼き戻し温度を 540℃と 560℃の 2 種類に変化させ、高硬度と低硬度に調整した試験片を用いている。摩耗量と供試材の硬度の関係を整理した結果を Fig.5 に示す。

600℃の試験では硬度に比例して耐磨耗性は向上する傾向がみられた。一般に、耐摩耗性は材料の硬度に比例する傾向がみられるが [2]、この試験結果も同様であるといえる。

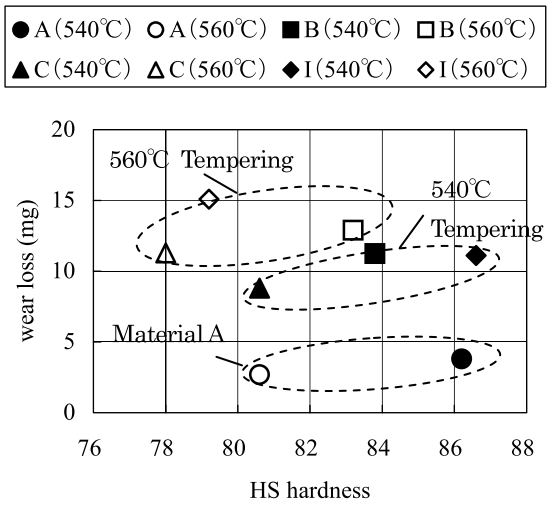
ただし、800℃の試験では、600℃の試験と違い、硬度と耐摩耗性の関連性は少なく、従来材 A が最も少ない摩耗量を示した。これは、従来材である A 材が高合金材料であるため、基地の高温特性を強化する元素であり、炭化物を生成する元素でもある Mo、W 等を多く含む影響が考えられる。固溶 Mo(W)は高温での転位の消滅を抑制し、基地の軟化を防ぐ効果があるため [8]、高温での耐摩耗性に有効に作用するためである。

また、一般には炭化物量が増加するほど耐摩耗性も上昇すると考えられるが [9]、Table 5 に示したように、従来材である A 材と今回作成の I 材との比較では、炭化物量は I 材の方が多いにも関わらず、800℃の試験の耐摩耗性は A 材の方が優れているという結果が得られている。ハイス材のように炭化物を含有する材料の高温での摩耗現象においては、単純に炭化物量を増やすだけでは耐摩耗性の向上へは影響が少なく、形成する炭化物の強化も重要となってくる場合がある [10]。これは、熱応力などの要因によって、炭化物の破壊が発生

した場合、炭化物量が多いほど耐摩耗性が低下するためである。炭化物中のFe原子と、Feよりもより Cとの親和力の強い Cr、Mo 等が置換して濃化すると、炭化物の化学的結合力が増加し、炭化物の強化に有効に作用すると考えられる[10]。I材は主に Cr の添加によって炭化物量を増加しているが、A材の方は Cr に加えて Mo の添加によって炭化物量を増加していることが炭化物強化の一つの要因となって、A材の優れた耐摩耗性に寄与したものと考えられる。



(a) at 600℃



(b) at 800℃

Fig.5　Result of hot wear test

3.3.3　基礎物性評価

引張強度 σ_B と破壊靭性値 K_{IC} の測定結果を Table 6 に示す。今回作成の C 材、I 材は、従来材である A 材、B 材と比較しても、引張強度および破壊靭性値ともに大きな差は見られず同等以上を示している。

ハイス材のように、金属組織中に硬質の炭化物を含む合金での破壊現象では、炭化物は介在物や欠陥と同様に破壊の起点となりやすい。引張試験は、ハイス材が破断する現象についての評価であり、つまりロールの耐事故性を評価しているともいえる。ハイス材の引張試験では、試験片に一様に作用する応力は、金属組織中に分散している炭化物も含む全体に作用するため、仮に本来の強度を著しく減少させるような金属組織となっていれば、引張強度に大きく影響してくると推定される。従来材である A 材、B 材は既に多くの圧延用ロールとしての実績があり、今回作成の C 材、I 材は従来材と同等以上の引張強度を示すことから、経験的であるが、実使用に耐えうる耐事故性を持つものと考えられる。

また、実使用においては、圧延用ロール表面は圧延材との接触による加熱と冷却がなされており、ロール表面には応力勾配を伴う熱応力が発生する。そのため、破壊靭性試験は、擬似的にではあるが、熱応力によって圧延用ロール表面に発生するヒートクラック発生に関する評価といえる。ロール表面にヒートクラックが発生すると、圧延の応力によってクラックとクラックの連結が起きて、表層の微小な欠け落ち現象が起きる場合があるため、ロール表面肌の性状に悪影響を及ぼす。よって、本研究では破壊靭性試験をロール表面の耐肌荒れ性の評価という位置づけとした。引張試験の評価と同様に、今回作成の C 材、I 材は、実使用に耐えうる耐肌荒れ性を持つものと考えられる。

Table 6　Tensile strength and fracture toughness of sample materials

	No.	Tensile Strength σ_B (MPa)	Fracture Toughness K_{IC} (MPa･m$^{1/2}$)
Conventional	A	1274	27.5
	B	1077	26.0
Developed	C	1258	25.4
	I	1169	27.2

3.4　実機ロールの製造について

以上のように、供試材について評価を行った結果を総合的に整理して Table 7 に示す。材料の鋳造性として凝固温度範囲 ΔT、熱処理性として Ms 点、耐摩耗性は熱間摩耗試験、ロールの耐事故性には引張強度 σ_B、ロールの耐肌荒れ性には破壊靭性値 K_{IC} をそれぞれ評価

した結果である。高温での耐摩耗性については、特殊元素の含有量が多いA材が優れているものの、今回作成のC材、I材は、従来材であるB材よりも鋳造性に優れ、耐摩耗性についても同等以上であり、実機への適用が期待できる。

C材とI材を比較した場合､総合的にはI材の方がC材よりも優位性があると考えられるため、最後に、I材を用いた CPC による実機ロールの製作を行った結果について紹介する。なお、製作を行ったロールは、従来、B材で製造していたものである。その結果、従来材であるB材よりも鋳造性が良く、最終凝固部における欠陥発生傾向も減少し、高品質のロールが製造されることが確認できた。今後は、さらに実機での使用における耐摩耗性の評価を行っていく。

Table 7　Total evaluation of sample materials

Characteristics			Material		Roll			
			cast	Heat Treatment (and Matrix Wear)	High temperature Wear		Failure	Surface Characteristics
evaluation			ΔT	Ms	Wear Loss 600℃	Wear Loss 800℃	σ_B	K_{IC}
Conventional	A	L/H	◎	◎	○	◎	○～◎	○～◎
		H/H			○	◎		
	B	L/H	△	△	◎	△		
		H/H			○	○		
Developed	C	L/H	○	○	○	○		
		H/H			△	○		
	I	L/H	○	◎	○	○		
		H/H			◎	△		

L/H : Low Hardness ,　H/H : High Hardness

４．結論

熱間圧延用ハイスロールの材質開発として、ハイス材の特殊元素を変化させ、材料の鋳造性、熱処理性、耐摩耗性と他の機械的物性について評価して、得られた結果は次の通りである。

1）鋳造プロセスである CPC 法での鋳造性を凝固温度範囲ΔT で評価した。ΔT が小さい新たに作成したハイス材で、鋳造性が優れることを実機の製造においても確認できた。

2）熱間摩耗試験では、特に高温度（800℃）になると基地の高温特性と炭化物を強化する元素である Mo、W 等を多く含むハイス材が良好な結果が得られた。

3）新たに作成したハイス材は従来のハイス材の特性を維持しつつ、製造性に優れた材料として、熱間圧延用ロールへの適用が期待できる。

参考文献

1)　姜、園田、木村、永吉：フジコー技報　No.15 (2007) 38

2)　新井、小松：鉄と鋼、59-6(1973) 738

3)　野田、三谷、村田、湯川：鉄と鋼、68-5(1982) 239

4)　栗花：東北工業技術試験場　先端技術を拓く (1988) 52

5)　李、坂本、斉藤：フジコー技報　No.3(1995) 26

6)　橋本：フジコー技報　No.13(2005) 25

7)　李、坂本、斉藤、笹栗、松原：フジコー技報 No.5(1997) 11

8)　高橋、浅野：鉄と鋼、69-5(1983) S385

9)　野口、渡辺、榎並：鉄と鋼、71-13(1985) S1560

10)　市野、石川、片岡、豊岡：鉄と鋼、89-6(2003) 680

技　術　論　文

耐摩耗複合ライナーの特性評価

Evaluation of the wear resistance characteristics of FUJICO's composite liners

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

技術開発センター
商品・生産技術開発室
室長 博士(工学) 園田　晃大
Akio Sonoda

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

技術開発センター
主任　博士(工学)
肖　陽
Yang Xiao

要　旨

当社の複合ライナー商品として、高炭素高クロム系の材質が広く使われており、厳しい環境下においても十分な耐摩耗効果を発揮し、長年高い評価をいただいている。さらなる安価化や多様化によるライナー拡販に向けて、新規の材質開発や製法に対する取組みを行っている。本稿では、耐摩耗ライナーの評価として、耐滑り摩耗性および耐衝突摩耗性に着目した特性調査を行った。この結果、炭化物の面積率や局所硬度の関係から、当社のライナー特性を明らかにすることができた。

Synopsis:

FUJICO has produced high-performance composite liners with high wear resistance by using high-Carbon and high-Chromium iron. For many years, it is received good feedback from its users, because of its ability to withstand harsh environment conditions. We have developed new materials and production methods for improving the quality of existing liners. This paper investigates and discusses the performance of the liners in terms of resistance toward abrasion and impact wear. The results indicated that FUJICO's liners were clarified by area ratio of carbides and local hardness as matrix and carbides in the performances.

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。特に高炭素高クロム系のライナーは高硬度の炭化物を大量に含むため、耐摩耗性に優れており、各種耐アブレージョン、耐エロージョン材料として、実に様々な設備に用途を拡大している。当社のライナーは製鉄所を中心に、例えば、シュートライナーやホッパーライナー、粉砕機ライナー、グリズリーやウィンドレッグ内面など、特に原料の激しい衝撃や動きがある箇所に適応されている[2,3]。これまでの長年の使用において、当製品はコストや耐用面で非常に良好な実績を収めている。

しかしながら、国内外に関わらず、現在、多くの種類のライナーが各メーカーから販売されており、ユーザーは使用環境とコストに合わせて見直し更新適用を逐次行っている。これらのライナーの摩耗の形態は使用環境、例えば、摩耗の原因となる材料の種類、大きさ、形状、接触の際の相手材の温度、角度、速度や量などの諸条件によって異なるため、耐摩耗性を普遍的に評価することは難しい。また耐摩耗性はメーカーによって様々な試験方法で評価しているものの、実際のところ、実機使用によってその効果が明らかになることが多い。耐摩耗性はライナーの金属組織に大きく

依存することから、基地や析出物の在り方が重要であり、それを整理することで耐用予測やコストダウンの指針が得られる。現在、ライナーのシェア競争が激化する中、常に確固たる品質とコストを提案することで、顧客からの信頼を得ることができ、販路維持拡大が期待できる。

このような背景から当社では、現在のシェアに加え、より幅広く展開するために、ライナー組織の確認および耐摩耗性への影響に対する特性調査に取り組んできた。本稿では一部ではあるが、材質と耐摩耗の特性にかかわる調査結果について紹介する。

2．試料および実験方法

2.1　実験試料

評価用のサンプルの合金成分を Table 1 に示す。基本的な組成として高炭素高クロム系を選定した。特殊合金については開発中であるため、割愛させていただく。

Table 1　Chemical composition of sample liners

No	Chemical composition (mass%)					Product method
	C	Cr	Special Metals X	Y	Z	
A	4.0-5.0	25-30				Welding
B	4.5-5.5	20-25			0.2-0.5	Welding
C	4.0-5.0	20-25		1.0-2.0	0.5-1.0	Welding
D	4.5-5.5	20-25		3.0-4.0		Welding
E	4.0-5.0	25-30			1.0-2.0	Casting
F	4.5-5.5	25-30	3.5-4.5		4.0-5.0	Casting
G	4.0-5.0	25-30			1.0-2.0	Casting
H	4.5-5.5	25-30	3.5-4.5		4.0-5.0	Casting
I	4.0-5.0	30-35	1.5-2.5	3.5-4.5	4.0-5.0	Casting
J*	Hi-Cr liner					Welding
K*	Hi-Cr liner					Welding
L**	Ceramics					Sintering

*made in other maker, **developing original ceramics liner

A～D は当社製の溶接法による肉盛ライナーである。E, F は当社製の鋳掛法による板状鋳造ライナーであり、G～I は同じく鋳掛法による複雑形状対応型ライナーである [4]。J, K は比較用の他社製の溶接ライナーである。さらに、L は自社製セラミックライナー[5] を用いて、傾向を確認した。L 以外は高クロム鋳鉄系の材質であり、炭素量およびクロム量は大きく差はないが、他の特殊金属の配合量や施工法などが異なっている。

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 点のロックウェル硬度測定結果から平均を算出し、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 0.05kgf とし、負荷時間 15 秒間の条件で行い、同様に 5 点平均とした。

続いて、Fig.1 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 50mm×50mm の平面に対して、3.1kgf の荷重下、ベルト回転速度を 240m/min に設定した。連続 2 時間の摩耗試験を行った後、試験片の減重量を測定した。各試験片の減重量と比重から摩耗分の体積に換算して比較を行った。次に、Fig.2 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 Table 3 に示す。

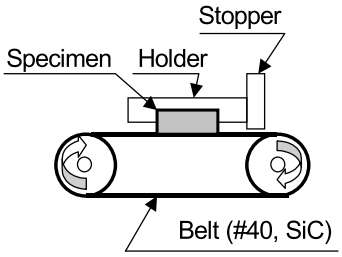


Fig.1　Schematic diagram of abrasive wear test

Table 2　Conditions of abrasive wear test

Load (kgf)	3.1
Speed (m/min)	240
Belt roughness	#40
Test time (hr)	2
Size of test piece (mm)	50×50×10

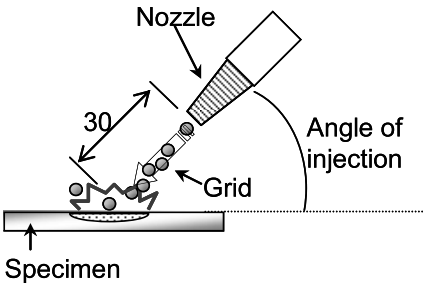


Fig.2　Schematic diagram of impact wear test

Table 3　Conditions of impact wear test

Abrasives	Alumina grid, #24
Angle of injection (°)	45
Air pressure (kgf/cm^2)	4.0
Quantity of projected materials (kg)	1.5
Injection time (s)	60

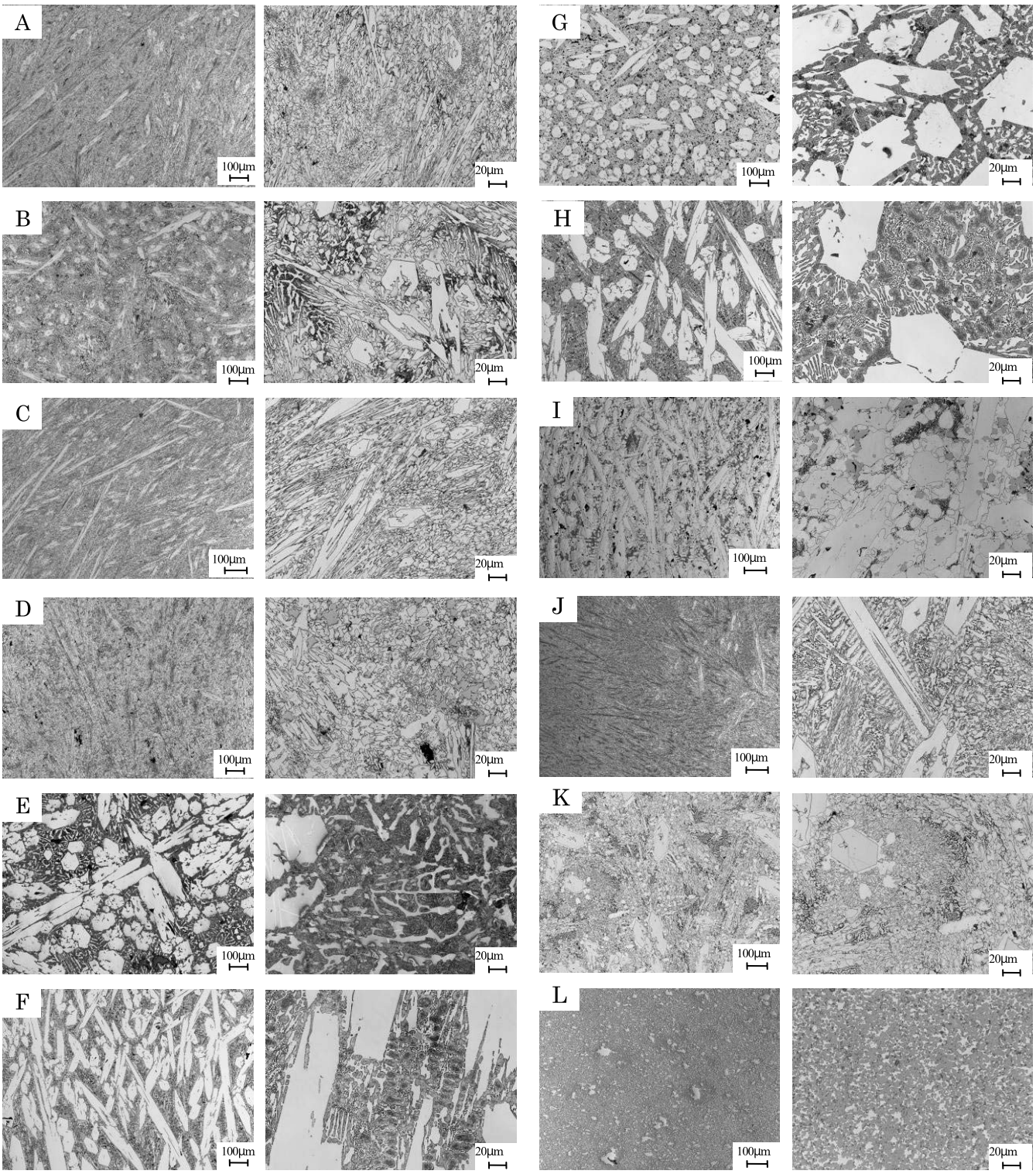


Fig.4 Microstructures of specimen for different compositions, product methods and liner maker; right photo shows high magnification

ブラスト材はアルミナグリッド#24 を用い、1 回の投射は 1 分間で 1.5kg とした。連続 5 回繰返しの投射を行った。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。滑り評価と同様に摩耗分の体積にて比較を行った。

３．実験結果

3.1 ミクロ組織比較

Fig.4 にレーザー顕微鏡観察による各ライナーのミクロ写真を示す。左側に 200 倍、右側に 1000 倍視野とした。施工条件、観察箇所や方向によって得られる視的情報が大きく異なる。E や F に見られるような高ク

ロム鋳鉄では、特徴的な初晶 M_7C_3 は六角柱となり [7]、針状に存在していることが多く確認された。また、D や I にはクロム以外の元素からなる炭化物があり、それらは四面体や立方体状であり、エッチング濃淡差からも判別が付きやすく、いくつかの炭化物が混在していることが確認できた。

Fig.4 から見てとれるように A～D の溶接法のライナーよりも E～I の鋳掛ライナーの方が白色の炭化物がはっきりと大きく存在しており、占める割合が大きかった。また、鋳掛法の組織は成分にかかわらず、六角柱の炭化物が多くを占め、どれも似たような組織を示していた。溶接法のライナーは鋳掛法よりも炭化物が細く微細であった。基地部に関しては鋳掛と比較してあまりエッチングされず、合金成分が多く基地に取り残されている可能性が高いと考えられる。これはすなわち溶接法では鋳型を使わず、直接原板に溶接されることにより、施工直後から外気に晒され急冷されるため、炭化物の成長が抑制されやすいと推察できる。しかも、溶接の場所によっては熱量の掛かり方が異なり、ミクロ組織からバラツキが多い結果となった。A～D、J、K はあまり統一感がなく、それぞれ異なった組織を示していることがわかった。特に D は炭化物が針状とも塊状とも取れないような微細な形状を呈しており、さらにクロム以外の特殊元素の炭化物が確認できた。

次に Table 4 に各ライナーにおける炭化物が占める面積率、炭化物粒の大きさおよび間隔を示す。複数視野による平均値により算出した。統計対象は初晶 M_7C_3 をはじめ代表的な炭化物のみとした。

Table 4 Comparison of carbide distribution

	Area ratio (%)	Size (μm)			Carbides spacing (μm)
		Ave-rage	Maxi-mum	Mini-mum	
A	27.7	19.9	34.6	11.0	118.8
B	35.2	28.2	28.0	12.8	53.2
C	32.3	18.8	23.7	8.3	80.0
D	52.2	8.3	16.6	2.3	18.5
E	64.5	58.4	107.9	13.8	34.1
F	60.6	76.4	113.2	18.7	27.2
G	50.3	36.4	59.4	9.9	35.0
H	60.6	76.4	113.2	18.7	28.4
I	62.4	56.4	102.3	24.9	46.9
J	36.5	11.8	47.0	8.4	56.4
K	33.3	37.1	77.4	26.3	79.8
L	65.0	10.0	15.0	5.0	3.0

溶接法によるライナーは鋳掛法よりも炭化物が占める割合が小さかった。また、炭化物の平均粒、最大および最小径ともに鋳掛法よりも小さいことがわかった。粒小で面積率も小さい結果から、炭化物は疎らに存在し、特に A に関しては 100 μm ほどの間隔であった。D は炭化物が非常に小さく、基地との区別が付きにくく間隔が測定しづらいほど、非常に微細化された組織となっていた。L は焼結法により作られたセラミックス組織あるため、粒が他と比べ非常に小さく 10 μm で構成されていた。

3.2 硬度評価

次にそれぞれの材質にたいして硬度測定を行った結果を Fig.5 および Fig.6 に示す。Fig.5 にはマクロ的な硬度、Fig.6 には観察から判別される基地部と炭化物部の局所硬度をともに示す。

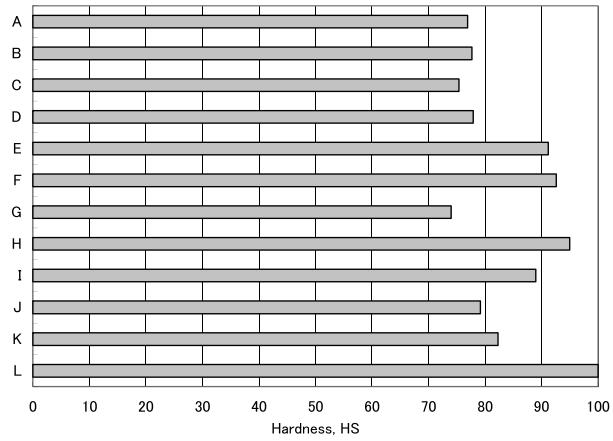


Fig.5 Comparison of macro-hardness on liners for wear resistic

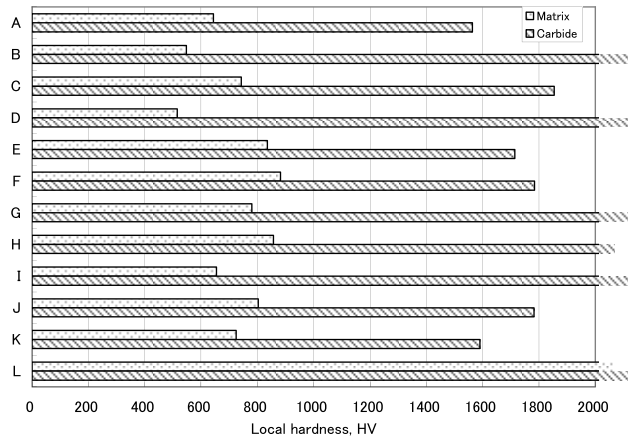


Fig.6 Comparison of matrix hardness and carbide hardness on liners for wear resistic

全体マクロ硬度は、A～D および J, K の溶接ライナーはいずれも HS 78 前後となり大きな差は見られなかった。鋳掛ライナーは HS 90 前後であり、溶接ライナーよりも高硬度であった。

炭化物はいずれも M_7C_3 の同一形態と考えられ、HV

1500 以上であった。ただし、L はセラミックス系材質が異なるため、他よりも高硬度であった。基地に関しては、ライナーに対して特殊合金にも相関が認められなかった。Table 4 に示されるように、マクロ硬度は炭化物量に依存しており、炭化物の占める割合が多いほど、高くなることが確認できた。

3.3 摩耗評価

試験に用いた相手材の形態と試験後のサンプル表面状態について、耐滑りおよび耐衝突試験後の写真を代表例としてサンプル C 材についてそれぞれ Fig.7 および Fig.8 に示す。

Fig.7 に示した滑り摩耗用のベルトの表面は SiC の砥粒が隙間無くと付着されており、その砥粒の大きさは 0.2～1mm である。このベルトが一方向に動き、試験片の表面を滑り削る機構である。したがって、試験片の砥粒の凸部と接触する部分から優先して摩耗される。摩耗方向に対してのみ動きが制約されているため、摩耗の形がほぼ固定され、基地部や炭化物部に関わらず、試験片の深さ方向に一様に摩耗される。

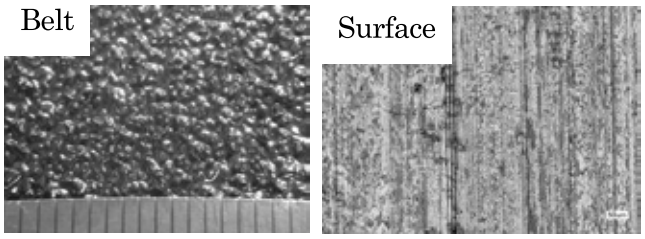


Fig.7　Appearances of SiC belt for abrasive wear test and the surface of specimen after the test

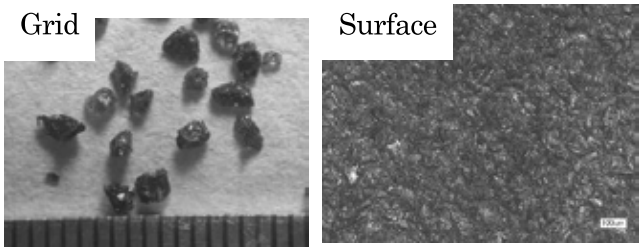


Fig.8　Appearances of Alumina grid for impact wear test and the surface of specimen after the test

次に、Fig.8 に示した衝突摩耗試験用のグリッドは塊状で角々しく、その大きさは 1～2mm である。このグリッドを 45° の角度を付けて試験片表面に吹き付ける。試験片の表面を見ると、まさに抉り取られたような状態となっていることがわかる。このようなグリッドの形状であるため、表面肌荒れは凹凸が激しく、滑り摩耗とは異なり強度的に弱い所から摩耗、欠損が進行することがわかる。

続いて、耐滑り摩耗および耐衝撃摩耗の試験結果をそれぞれ Fig.9 および Fig.10 に示す。滑り摩耗の評価では、溶接法に関しては材質 A から D と順に評価が良くなった。J, K においては同じ溶接法でも A、B と同等の性能であった。溶接法の中では合金量の多い D が最もよい結果であった。鋳掛法の E, F に関しては材質 C, D と同等の性能であった。さらに、材質 L では D に比べ、約 10 倍の性能を示した。

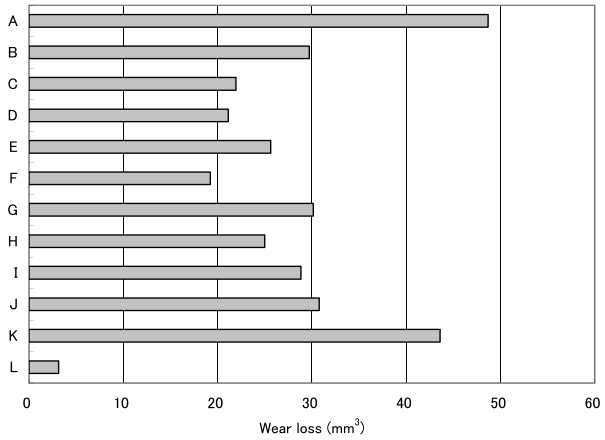


Fig.9　Comparison of abrasive wear loss on the liners

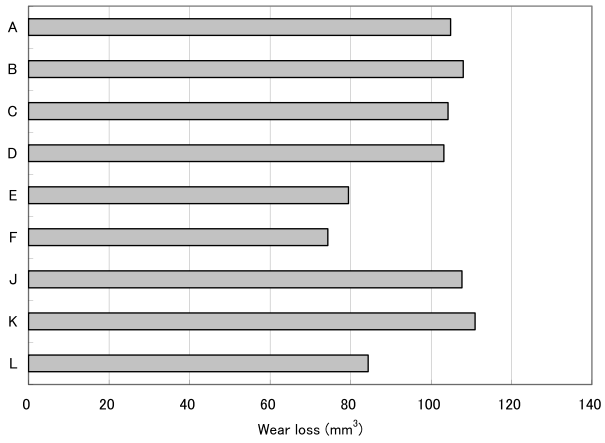


Fig.10　Comparison of impact wear loss on the liners

次に耐衝突摩耗については、溶接法においては材質によらず摩耗量 100m^3 前後であり、あまり性能差を認められなかった。鋳掛法については E, F では溶接法に比べ、2 割程度良い性能を示した。また、材質 L については滑り摩耗では非常に良好な性能を示したものの、衝撃摩耗では E, F と同等であった。全体的に劇的な摩耗の差が見られなかった。

3.4 特性評価の考察

これまでの炭化物量、硬度、および摩耗量の測定結果を整理し、硬度および組織に対する相関性を調査した。まず、Fig.11, 12, 13 にそれぞれマクロ硬度、基地部硬度、炭化物部硬度が耐滑りおよび耐衝突性に及ぼす影響を示す。

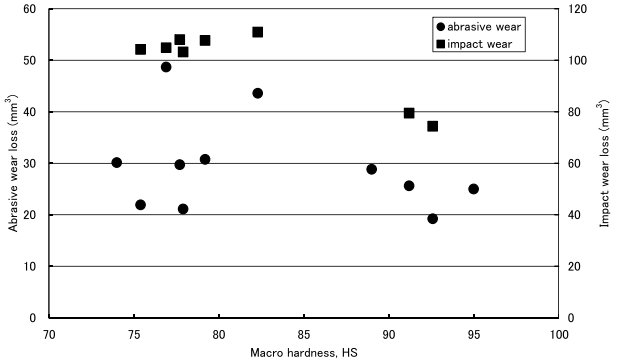


Fig.11 Effect of abrasive and impact wear loss on macro hardness

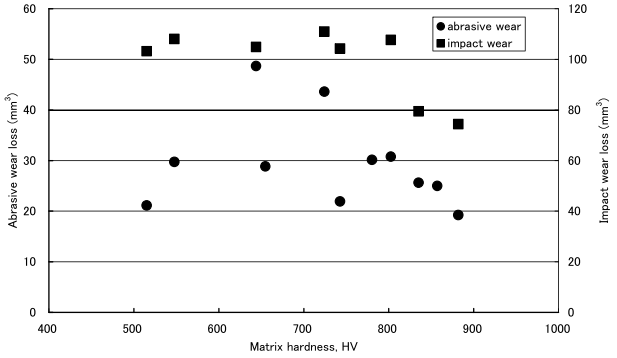


Fig.12 Effect of abrasive and impact wear loss on matrix hardness

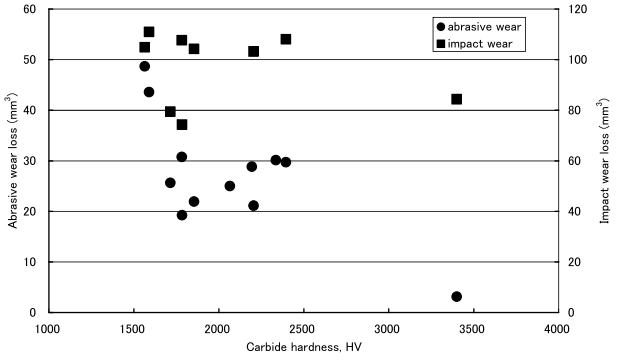


Fig.13 Effects of abrasive and impact wear loss on carbide hardness

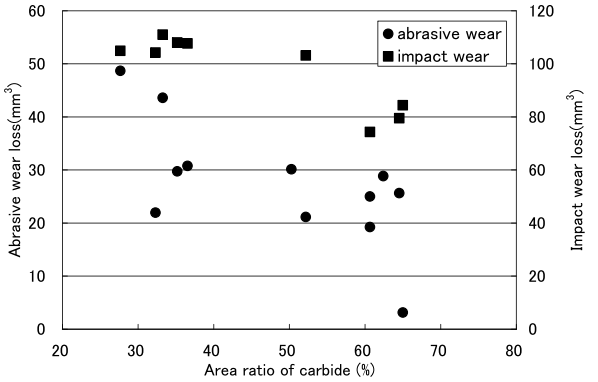


Fig.14 Effects of abrasive and impact wear loss on area ratio of carbide in the structure

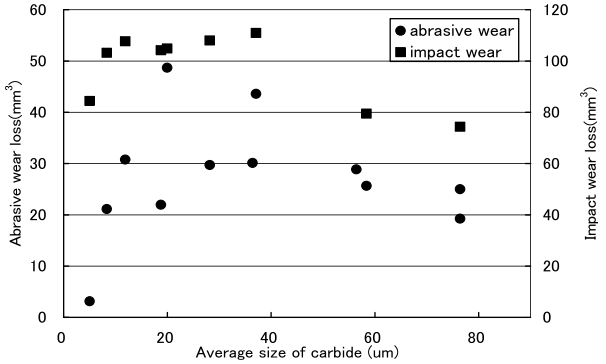


Fig.15 Effects of abrasive and impact wear loss on grain size of carbide

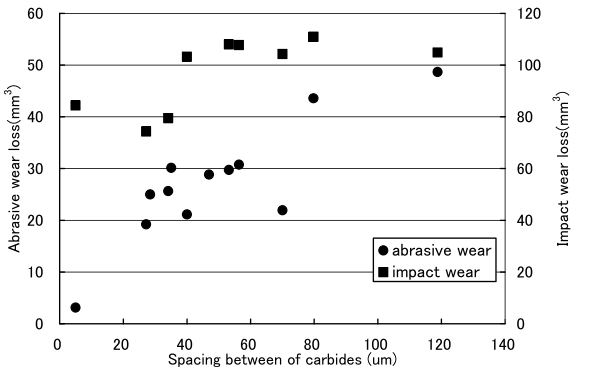


Fig.16 Effects of abrasive and impact wear loss on spacing between of carbides in the structure

初めに、Fig.11 に示すようにマクロ硬度が耐摩耗性に及ぼす影響として、滑り摩耗に関してはほとんど依存しないが、耐衝突性に関しては硬度が高くなるほど、若干ではあるが性能が向上した。Fig.12 に示す基地部の硬度が耐摩耗性に及ぼす影響は、あまり影響が見られなかった。Fig.13 に示す炭化物の硬度の影響については、硬度が高いほど耐摩耗性の向上が顕著に認められた。衝突よりも滑り摩耗の方が炭化物硬度の影響が強く現れた。

これらの硬度と耐摩耗性の相関性から、耐滑り摩耗性は炭化物の硬度、耐衝突摩耗性は基地部の硬度に強く影響されることがわかった。滑り摩耗の特徴として、摩耗材と基材との接点が線状で一定の摺動であるため、基地よりも高硬度である炭化物の摩耗が基材全体の摩耗と見なされる。また衝突摩耗にたいしては、摩耗材の接触が点で衝突されるため、炭化物より低高度である基地から摩耗しやすく基地硬度の影響が出やすいと考えられる。

次に Fig.14, 15, 16 にそれぞれ炭化物の面積率、サイズ、粒間隔が耐滑りおよび耐衝突摩耗性に及ぼす影

響を示す。Fig.14 に示すように炭化物面積率に関しては、面積率が大きいほどいずれの摩耗に対して性能が向上した。Fig.15 に示す炭化物粒の大きさに関しては、滑り摩耗に影響を及ぼさず、衝突摩耗に対しては大きい方がやや効果があった。続いて、Fig.16 に示す粒間の間隔に関しては、間隔が小さくなるほどいずれも性能が向上した。

これらの炭化物の存在状態と耐摩耗性の相関性から、滑り摩耗と衝突摩耗ともほぼ同等の傾向を示しており、いずれも炭化物量が多くまた緻密であるほど、性能が向上することが確認できた。今回の摩耗相手材はいずれも1mm 前後と炭化物組織に比べ非常に大きく、結果として炭化物の性能に依存することがわかった。

４．結論

本稿では当社の複合ライナーを中心に特性評価を行った。今回の得られた調査結果を要約すると、次の通りである。

1) 今回の試験条件では、溶接法よりも鋳掛法のライナーの方が、耐摩耗性が良好であった。これは硬度や炭化物量においては溶接法よりも鋳掛法が高いためである。
2) 総合的に耐摩耗性は炭化物の状態に支配的であることがわかり、高硬度な炭化物を多く存在させるほど、性能の向上に繋がることがわかった。
3) 一概にマクロ硬度が高ければ耐摩耗が良いわけではなく、炭化物の制御の方が効果的であることがわかった。

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) 花田 喜嗣：フジコー技報, 17 (2009), 43-48
6) 鋳型の生産技術教本編集部会：鋳型の生産技術, (2002), 194-218
7) 佐藤 知雄：鉄鋼の顕微鏡写真と解説, 丸善 (1968), 108
8) 山口 薫, 松原安宏：鋳物, 62 (1990), 43-49

技　術　論　文

重切削加工機の開発および加工効率向上

Development of heavy-duty lathe for cutting work roll and efficiency improvement of machining

技術開発センター
メカトロニクス開発室
係長　博士(工学)　牟　用煥
Yong-Hwan Mo

技術開発センター
メカトロニクス開発室
課長　寺村 敏一
Toshikazu Teramura

技術開発センター
メカトロニクス開発室
技術顧問　友清　和夫
Kazuo Tomokiyo

技術開発センター
メカトロニクス開発室
室長　博士(工学)永吉 英昭
Hideaki Nagayoshi

技術開発センター
メカトロニクス開発室
主任　高巣　圭介
Keisuke Takasu

要　旨

本研究では、大型ワークロール加工用の重切削加工旋盤を開発することを目的にする。近年、国際競争の激化による当社の山陽工場の大型ロール専門工場化に向け、圧延仕上げロール及び粗仕上げロールの加工ニーズが高くなって来た。大型ロールの重切削加工とロール再生に伴って廃棄ロールの荒加工ニーズが高くなり、大型ロールの重切削加工旋盤が必要になっている。そのニーズを背景に硬いワークロールが加工可能な自家設計旋盤の開発から実用化までを紹介する。

Synopsis:

This study aims to develop a heavy-duty lathe with an improved cutting work roll. Because of the recent rise in international competition, the specialized heavy roll of SANYO factory and the processing needs of a rough finish roll have been in high demand. In order to meet this demand, heavy-duty lathe with high hardness for cutting work roll is required. We introduce from the real lathe to self-design a lathe for cutting roll with high hardness in the background factors.

1．緒言

近年、環境問題（地球温暖化、リサイクル等）への対応が益々重要になっている。機械加工分野でのエネルギー消費量には大きなインパクトを与える。加工性能の向上･安定化、ロール製造コストの削減、新製品への迅速な対応、環境問題への対応など、製造に係る技術の向上で国際競争力の強化を図る必要がある。そして、国際競争の激化による当社の山陽工場の大型ロール専門工場化に向け、圧延仕上げロール及び粗仕上げロールの加工ニーズが高くなってきた。大型ロールの重切削加工とロール再生に伴って廃棄ロールの荒加工ニーズが高くなり、大型ロール分野での競争が激化している。廃棄ロールなどの加工では、硬いままの切削加工もある。その要因を背景に、それらの製品を生産する過程における技術開発が進んでいる。

本開発では、山陽工場の大型ロール工場化に伴って、自家設計による高性能・低コスト重切削加工旋盤を開発することで、高硬度のハイスロールを熱処理なしで重切削することを目的にする(硬度は

HS60～90)。今まで 3 パスで行ったワークロール加工を 1 パスでの重切削で、廃棄ロールの母材部まで切削可能にし、工場全体の加工効率を 2 倍以上にすることにより、大型ワークロール製造分野での価格競争力面で完全差別化が実現できる。

２．重切削加工機の開発

2.1 テスト旋盤の開発

実用化の前に、テスト旋盤を制作して、加工性能確認と開発にともなったフジコー独自の機能の開発をすることにした。汎用旋盤の構成と機能は Table1 のようになっている。

Table 1 Description of engine lathe

構造	機能
ベッド	旋盤の基礎となる部分でレールのように往復台と心押台を正確に平行移動させる。
主軸台	ベッドの左端に位置し、主軸、変速装置、自動送り装置が内蔵されている。
往復台	ベッドをまたがった状態で備え付けてあり縦方向に動かせる。被切削物の長さ方向の送りである。
刃物台	バイトを取り付ける部分である。往復台の上に旋回台を介して据え付けられている。
芯押台	センターを取り付け被切削物の回転中心を主軸方向へ押して支える。ベッド上を自由に移動し容易に固定できる。

一般の汎用旋盤の機能からテスト旋盤では必要な機能のみ利用し設計を行った。フジコー独自の機能として、主軸回転を歯車での変速ではなくインバーターモータ（周波数変換）による変速機構と往復台の移動をサーボモータ（パルース数変換）による変速機構で設計した。刃物台のバイト部は重切削用の□50mm サイズで設計した。ベッドからすべての構造は鋳物ではなく製缶品の設計で行った。

加工機で切削加工対象になるハイス材の高硬度鋼の比切削抵抗 430kg/mm² である事と切削条件を切込 20mm と 0.5 mm/rev の計算から切削抵抗は 4300kgf になる。ロール外層は、肌荒れ・凹凸がある事より、上記数値の 2 倍(F=8600kgf)を設計上の切削抵抗にする。したがって、テスト旋盤の主軸動力は切削動力 25KW とロール回転動力 4KW で 29KW が掛かる。この計算結果から主軸モータは 37KW のインバーターモータに設定した。横送りとクロス送りモータも同じ切削抵抗から各々1KW と 0.5KW のサーボモータに設定した。そして、横送りとクロス送りはボールネジによる移送式で設計を行った。Fig. 1 に、テスト旋盤の全体図を示す。

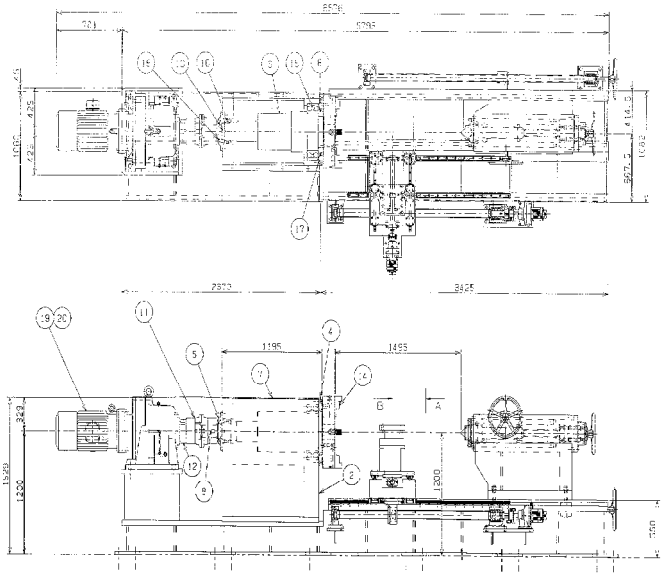


Fig.1 Drawing of heavy duty lathe

以上の設計からテスト旋盤の仕様は以下のようになる。

・外形寸法：6668 ㎜×2046 ㎜
・最大把握径：φ900
・加工長：1800 ㎜
・主軸モータ：減速機直結インバーターモータ
（37KW、1/121）
・横送りモータ：減速機直結サーボモータ
（1KW、1/29）
・クロス送りモータ：減速機直結サーボモータ
（0.5KW、1/29）

Fig.2 にテスト旋盤を示す。

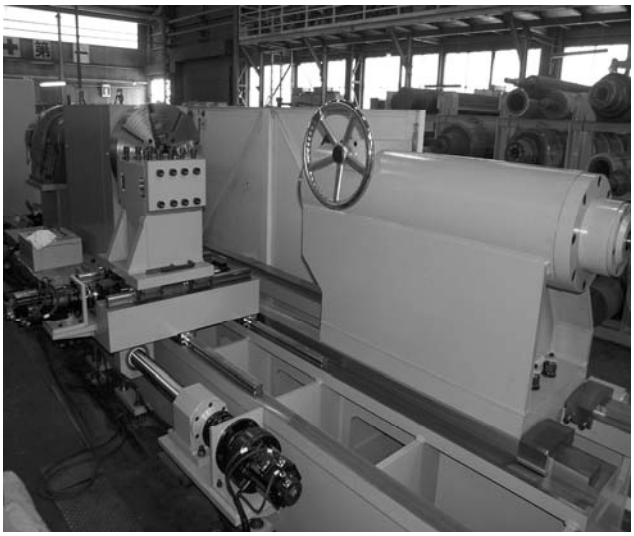


Fig.2 Heavy duty lathe

2.2 テスト旋盤の切削条件

旋盤加工において部品をきれいに，しかも能率よく加工するためには回転速度、切り込み量、送り速度の 3 つの重要な要素があり、これら 3 要素の設定値は，材料の寸法や形状、材質、使用しているバイトなどによって異なるため、実際に削ってみないとわからないのが実情である。以下に 3 要素をまとめる。

①回転速度

旋盤のチャックの回転数(rpm)で表す。回転数が高いほど，加工速度が速くなり、一般に加工面がきれいに仕上がる。しかし、少しの操作ミスが重大な事故につながる可能性があるので、最初は遅い回転数で加工するとよい。

②切り込み量

削る際のバイトの切り込み深さである。切り込み量が大きいほど、加工速度が速くなるが、材料表面の温度が上がりやすく加工面は荒くなりがちである。また、バイトの寿命も短くなる。

③送り速度

バイトを進めていく速度を「送り」という。送りが速いほど、加工速度が速くなるが、加工面は荒くなる。送りが遅いときれいな加工面に仕上がる。

当社の現状のロール加工例として、焼鈍したロールφ550 を切込み 5～7 ㎜、回転 16～20rpm、送り速度 0.5～0.6mm/sec の条件で約 20 ㎜切削を 3 パスで加工している(バイト部：25mm 角ホルダ)。

本開発テスト旋盤では、1 パスの切り込み (15~21 ㎜）で加工し加工時間を 1/3 に短縮する。

2.3 加工テスト

以下に切削加工テストの結果を示す。加工テストはロールの硬度の高（HS85)、低（HS50）の 2 パタンで行った。切削条件は、各々の被削材を実際に削ってみながら得られた条件である。

①硬度が低いロール（HS50）
被削材：ハイスロール、Φ410、1800L
切削条件
・回転速度：20m/min、負荷 64A（不負荷 27A）
・送り：0.5mm/rev、負荷率 43%
・切込み：30mm（W バイト）
・使用ホルダ：PSBNR5050-106
・使用チップ：SNMM310924-TU/T9035
・上記条件の結果として切削率：300cc/min

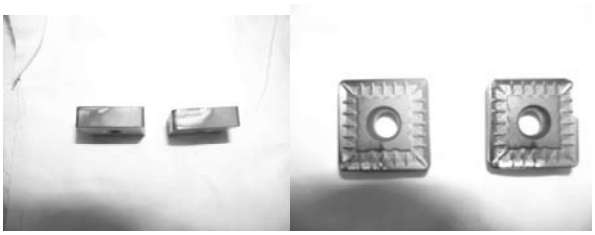


Fig. 3 Carbide insert

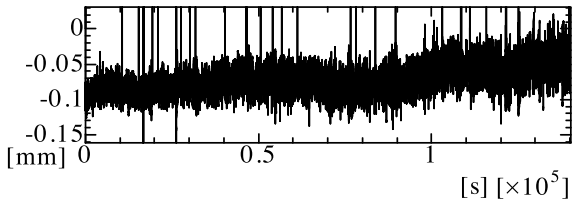


Fig. 4 Vibration data of the tool rest

②硬度が高いロール（HS85）
被削材：ハイスロール、Φ370、1365L
切削条件
・回転速度：20m/min、負荷 52A（不負荷 29A）
・送り：0.4mm/rev、負荷率 49%
・切込み：20mm
・使用ホルダ：99-2185R
・使用チップ：WG-300
・上記条件の結果として切削率：160cc/min

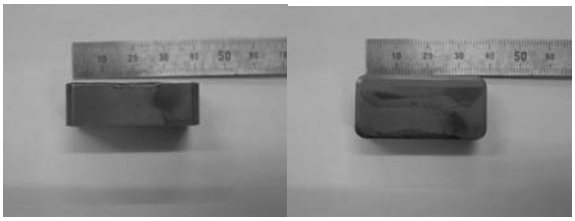


Fig. 5 Ceramic insert

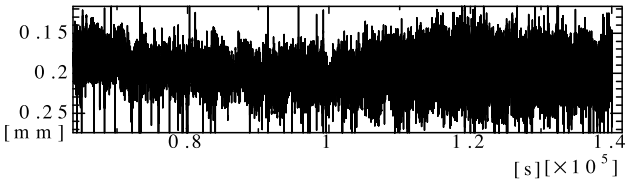


Fig.6 Vibration data of the tool rest

テストの結果、切削加工時の主軸モータの負荷は、64A（43%）と 52A（35%）であり、送りモータの負荷も 43%と 49%で、旋盤に掛かる負荷は問題なく加工が出来た。また Fig.3 と Fig.5 に示すようにチップの摩耗も問題なく加工が出来た。また、Fig.4 と Fig.6 の刃物台の振動データから振動も抑えて良好な加工が出来ていることが確認された。本開発テスト旋盤は一般の汎用旋盤のギアによる変速ではなく、インバータからの主軸回転制御とサーボによる刃物台の移動を行うため切削加工中でも旋盤を止めずに速度制御が可能なフジコー独自の技術である。以上の結果より、今までの切削加工効率の 2~3 倍以上の能力であることが確認できた。

３．テスト旋盤の実用化

以下にテスト機から実用化するために必要なさまざまな機能を持った重切削加工機の仕様を明確化する必要がある。

①メンテナンスの容易性
②耐久性がある構造
③摺動面の問題
④芯押台のスピンドル（ロールを受けるため）
⑤切削剛性（高トルクモータが必要になる。）
⑥モータの回転制御問題（インバータ制御）
⑦安全性

各項目に対して工場と連携し設計を行った。Fig.7 は実用化を想定した旋盤の全体図を示す。

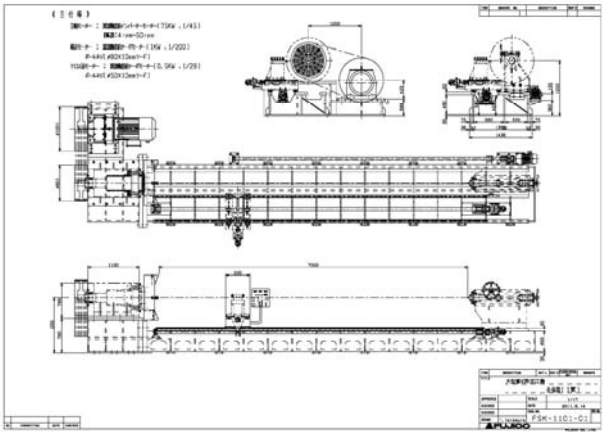


Fig.7 Drawing of heavy duty lathe

全体設計から実用化旋盤の仕様は以下のように決め製作を行った。

・外形寸法：10450 ㎜×2700 ㎜
・中心の高さ：1250mm
・最大加工径：1200mm
・両心間の最大距離：7000mm
・両心間支持最大質量：20000kg
・加工長：7000 ㎜
・主軸モータ：減速機直結インバーターモータ、
4~50rpm、（75KW、1/45）
・往復台（Z 軸）：減速機直結サーボモータ
（1KW、1/29）
早送り速度 735mm/min
切削送り速度 1～400mm/min
手動送り速度 1～100mm/min
移動距離 7000mm
・横送り台（X 軸）減速機直結サーボモータ
（0.5KW、1/29）
早送り速度 700mm/min
切削送り速度 1～400mm/min
手動送り速度 1～100mm/min
移動距離 400mm
・心押台減速機直結モータ
（2.2KW、1/30）
クイルの直径 270mm
クイルの移動距離 275mm
心押台移動距離 5500mm

テスト旋盤から比較すると、大きく変化した内容は、切削剛性を満たすために以前の 37KW モータか

ら 75KW で、大型ロールの加工のための基本になるベッドのサイズも大きくなっていることである。Fig.8 は、実用化に製作した重切削旋盤での加工状況を示す。

Fig.8 Metalworking on heavy duty lathe

４. 結言

本開発での目的である自家設計による高性能・低コスト重切削旋盤を開発することが出来た。そして、今まで行ったロール加工を重切削で時間を短縮し、大型WR分野の価格競争力面で完全差別化が実現できると期待している。

今後、重切削時の騒音問題、重切削時に出る切り粉の回収などの残課題を工場と連携してクリアしながら、さらに進化した重切削旋盤を完成する予定である。

参考文献

1) 平田宏一 : 絵とき機械加工基礎のきそ、日刊工業新聞社、2006
2) 大西　清 : JIS にもとづく 機械設計製図便覧、理工学社、2008
3) 狩野　勝吉 : 切削加工の技術情報 103、工業調査会、2008
4) 基礎機械工作編集委員会 : 基礎機械工作、産業図書、1996
5) 林　洋次 : 最新機械製図、実教出版、2003

技　術　論　文

溶射法で形成した二酸化チタン膜の気孔径および比表面積が色素増感太陽電池の性能におよぼす影響

Effect of pore size and specific surface area of a titanium dioxide thermal spraying film on the performance of dye-sensitized solar cells

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
主任　増住　大地
Daichi Masuzumi

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を用いることで色素増感太陽電池の電極を従来のおよそ1/100の短時間で成膜できることを、前稿で、報告した。しかし、同製法で成膜した二酸化チタン膜は従来の塗布法で作製した膜に比べ、わずかに、光電変換効率が低かった。効率向上のためには二酸化チタン膜の気孔径および比表面積のコントロールが必要である。本稿では、二酸化チタン粉体の粒子径および溶射ガンバレルを使い分けることにより、二酸化チタン膜の気孔径および比表面積のコントロールを試み、色素増感太陽電池の性能にどのように影響するかを評価した。その結果、種々の知見が得られたので報告する。

Synopsis:

We previously reported that as compared to conventional methods, the high-velocity oxygen-fuel method can form the electrode of a dye-sensitized solar cell about 1/100 times faster. However, this method possesses low conversion efficiency for the formation of the titanium dioxide film, as compared with that of conventional methods. In order to improve the efficiency of this method, controlling the pore size and specific surface area of the titanium dioxide film is required. In this research, we attempted to control the pore size and specific surface area of the titanium dioxide film by changing the size of the titanium dioxide particles and the supply position of the thermal spraying gun barrel. Then we evaluated how this control would contribute to the performance of the dye-sensitized solar cell.

1．緒言

前稿で色素増感太陽電池の電極作製法として、高速フレーム溶射法を用いることで、二酸化チタンを短時間で成膜でき、生産効率向上の指針を得たことを報告した[1)]。しかし、同製法を用いて作製した色素増感太陽電池は従来の塗布法で成膜したものに比べ、わずかに光電変換効率が低かった。性能の違いは気孔径が小さいことに伴う色素吸着量が少ないこと、二酸化チタン内の電子拡散が低いことに起因していた。そのため、性能向上には、溶射成膜条件のコントロールによる気孔径および比表面積のコントロールが必要であることが分かっている。

成膜条件をコントロールする一番簡易な方法は、溶射中のフレーム温度をコントロールすることであるが、フレーム温度の上昇は基板であるFTOガラスの破損につながる。一方、フレーム温度の低下は皮膜の密着力の低減、つまり、付着量の低下を伴う生産性の低下につながる。色素増感太陽電池の電極形成において、フレーム温度は高すぎても低すぎても不適である。

そこで、本稿では、溶射中のフレーム温度およびフ

レーム速度を一定として、供給する二酸化チタンの粒子径および、溶射ガンバレルへの供給位置を変更することで、二酸化チタン膜の気孔径および比表面積および、膜の密着性をコントロールすることを試み、それが色素増感太陽電池の光電変換効率に及ぼす影響を比較検討した。

２．試験方法

利用した溶射装置の構造を Fig.1 に示す。標準的な材料供給口(以下、スタンダードバレルと表記)に加え、バレルの先端に材料の供給口(以下、ティップバレルと表記)を設けて用いた。また、使用材料として、P25(日本アエロジル社)、P90(日本アエロジル社)を用いて、比較材として、D-Paste (SOLARONIX 社)を用いた。各材料の特性を Table 1 に示した。

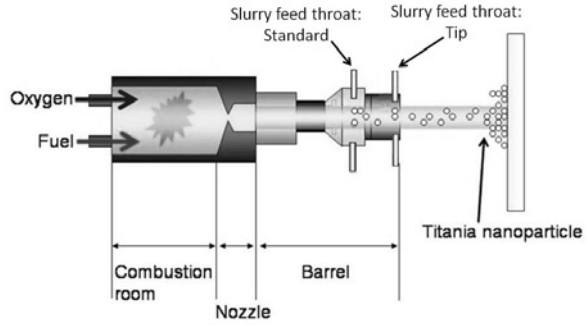


Fig.1　Schematic illustration showing structure of HVOF thermal spray gun

Table 1　Characteristic of various materials[2),3)]

材料名	平均粒子径**(nm)**	**BET　m^2/g**
P25	21nm	50±15
P90	14nm	90±20
D-Paste	13nm	～120

高速フレーム溶射法を用いて二酸化チタン電極を形成した。酸素および灯油の供給量(燃焼条件)は全て一定とした。灯油に対して酸素リッチになるように酸素の流量を調整した。二酸化チタン粉体を純水に20wt%加えたものをスラリーとして用いた。厚さ 3mm の透明導電膜付ガラス基板(FTO:F dope SnO_2)に同溶射法を用いてスラリーを吹き付けることで 6～7μm 程度の二酸化チタン膜を形成した。一方、比較材として用いた D-Paste については、透明導電膜付ガラス上にスキージ法により塗布した後、450℃、30min.焼成し、二酸化チタン膜を形成した。それぞれの形成した膜の比表面積および気孔径分布の測定、作製したセルの光電変換効率の測定、皮膜の密着力測定を行ない評価した。

比表面積および気孔径分布の測定には、形成した膜を基板上から剥離させ、回収した膜を全自動ガス吸着量測定装置(AUTOSORB-01 : Quanta- chrome 社)を用いることで計測した、吸着等温線を基に算出した。算出法として、比表面積は BET 法を、気孔径分布は BJH 法を用いた。

光電変換効率については、セル作製法については、形成した二酸化チタン膜を色素溶液に 24 時間浸漬させることで二酸化チタン膜界面に色素を吸着させた。色素溶液は 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 溶解させて作製した。色素溶液から基板を取り出した後、基板を有機溶媒で十分洗浄して起電極を形成した。対極は、ハイレートスパッタリング装置(SH-250-T04/MA03-8001 : ULVAC 社)を用い白金を基板上に成膜した。起電極と対極間はスペーサー入りの光硬化性樹脂を用いて封止した。電解液は予め設けていた樹脂の隙間から毛細管現象により封入した。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。その後、樹脂の隙間を封止してセルを作製した。作製したセルの光電変換効率は、100mW/cm^2 に調整した疑似太陽光照射下で、I-V 特性計測装置を用いて計測した。

皮膜の密着力は、JIS K 5600「引っかき硬度(鉛筆法)」を用いて、評価した。評価方法の概要を Fig.2 に示した。6B～4H までの硬度の異なる鉛筆のスクラッチにより、皮膜に変化が無い場合を合格。表面に塗膜材質が取れた引っかき傷、又は破壊が肉眼で観察された場合を不合格とした[4)]。

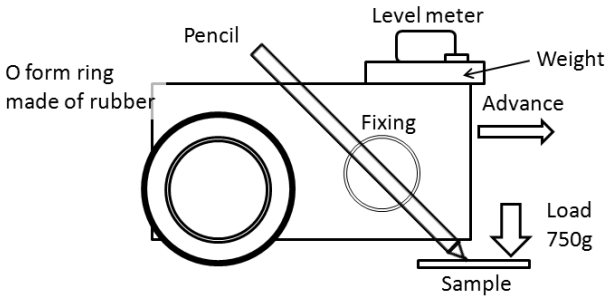


Fig.2　Schematic illustration showing scratch examination using pencil

３．試験結果および考察

Fig.3 に P25 粉体を、スタンダードバレルとティップバレルそれぞれを用いて作製した二酸化チタン膜と、比較材として、D-Paste を塗布・焼成して形成した膜の気孔径分布を示した。横軸は気孔径、縦軸は気孔の容

積である。供給口を変えることでは、気孔径に差は見られず、10nm から 60nm の間に気孔は分布していた。一方、15nm から 40nm の気孔の容積はティップバレルを用いた際に増大していた。容積が増大した要因は二酸化チタン粉体が溶射フレーム中を通過する時間が短縮したために、急加熱によるスラリーの乾燥に伴う粉体同士の凝集が緩和されたためと考えられる。一方、D-Paste 膜の気孔径は P25 溶射膜に比べて、小径であり、2nm から 20nm の間に気孔は分布していた。気孔の容積は P25 溶射膜に比べ、はるかに高い数値を示した。これは、Table1 に示したように、P25 に比べ D-Paste に使われる二酸化チタンの粒子径が小さいことと、それに伴う材料自体の比表面積の差に起因するものと考えられる。

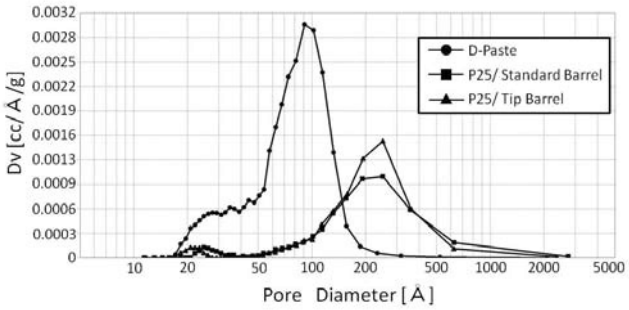


Fig.3 Pore distribution curves for P25 film made using different barrels

次に、D-Paste と二酸化チタンの平均粒子径が近い P90 粉体をスタンダードバレルから供給して作製した溶射膜の気孔径分布を Fig.4 に示した。気孔径は 2nm から 50nm の間に分布しており、P25 溶射膜に比べ、P90 溶射膜の気孔は小径となっており、かつ高い容積を保持していた。しかし D-Paste 膜まで高い容積は得られなかった。

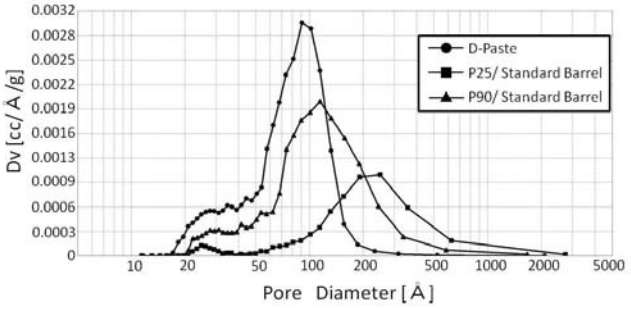


Fig.4 Pore distribution curves for the film made using different materials

P90 粉体をティップバレルから供給して作製した溶射膜の気孔径分布を Fig.5 に示した。スタンダードバレルに比べ、ティップバレルからスラリーを供給することで、皮膜全体の容積は D-Paste 膜とほぼ同等にまで増大した。一方、気孔径分布はスタンダードバレルに比べ、大径となる傾向が見られた。この原因については次のように考える。二酸化チタン粉体をバレルの先端から供給することで、粉体がフレーム中を通過する時間が短縮したため、粉体が基板に到達した時の粒子速度が低下した。それに伴い、粒子の基板への衝突エネルギーが低下したために、皮膜を十分に緻密化できなかったと推測される。事実、溶射成膜法の一つであるコールドスプレー法において、溶射膜の気孔率が粒子速度に依存していることは、広く知られている [5]。

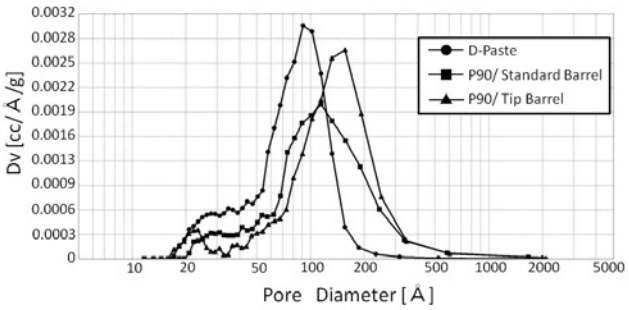


Fig.5 Pore distribution curves for P90 film made using different barrels

Fig.6 に種々の条件で作製した二酸化チタン膜の比表面積(BET)を示した。比表面積は Fig.3～5 で示した全容積が高い成膜条件ほど増大している。P25 粉体よりも、P90 粉体の方が、比表面積は増大し、また、スタンダードバレルに比べ、ティップバレルから粉体を供給することで、さらに比表面積は増大することが分かった。P90 粉体をティップバレルから供給して作製した二酸化チタン溶射膜の比表面積は D-Paste 塗布膜とほぼ同等の比表面積となった。

溶射法で作製した二酸化チタン膜の比表面積は Table 1 に示した材料粉体の比表面積にほぼ等しいことから、二酸化チタン溶射膜は材料粉体が持つ比表面積を損なうこと無く、成膜していたことが分かった。スラリー溶媒中で凝集した粒子が、溶射フレーム中で加速され、高速で基板に叩きつけられることで基板表面で粒子が飛散(スプラッシュ)した結果、凝集体が分散したためだと考えられる。

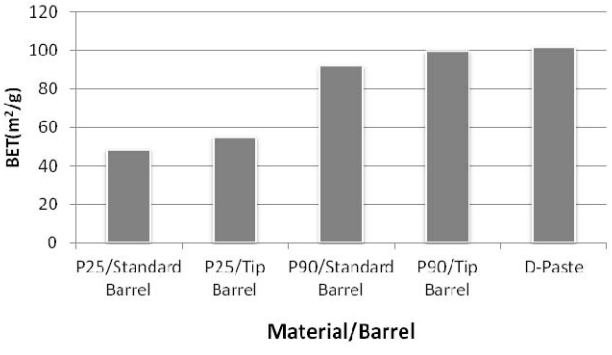


Fig.6 Bet on various film forming conditions

作製した二酸化チタン膜を電極として用いた色素増感太陽電池セルの疑似太陽光下での光電変換効率をFig.7 に示した。P25 粉体を溶射成膜した電極を用いたセルに比べて、P90 粉体を用いたセルは高い変換効率を示し、スタンダードバレルから P90 粉体を供給して作製したセルは D-Paste を用いたセルとほぼ同等の性能を有した。一方、ティップバレルを用いて作製したセルは高い比表面積を有した二酸化チタン電極を用いたにも関わらず、スタンダードバレルを用いたセルよりも性能が低下していた。

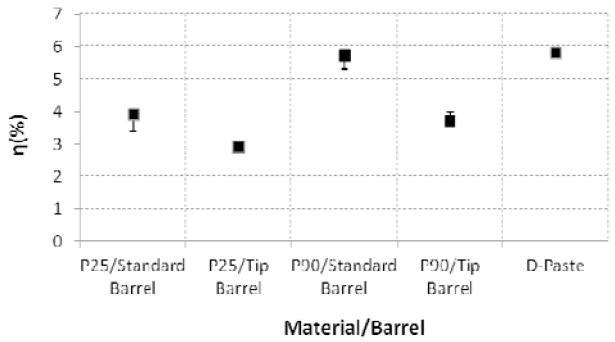


Fig.7 Conversion efficiency on various film forming conditions

作製した二酸化チタン溶射膜について、鉛筆硬度試験により密着性を評価した。結果を Table 2 に示した。ティップバレルを用いて作製した二酸化チタン膜はスタンダードバレルを用いた膜に比べ、著しく密着力が低下していた。基板と二酸化チタン粒子の密着力および、粒子と粒子間の密着力の低下により、色素から励起された電子が透明導電膜基板まで移動する間の抵抗が増し、性能を低下する原因になっていることが示唆された。

Table 2 Result of scratch examination using pencil

	6B	4B	3B	B	HB	F	H	3H	4H
P25/Standard	-	-	○	×	×	×	-	-	-
P25/Tip	×	×	×	×	×	×	-	-	-
P90/Standard	-	-	-	-	-	○	○	○	×
P90/Tip	×	×	×	×	×	×	-	-	-

※○Passing ×Failure −undone

基板-粒子間、粒子-粒子間の電気抵抗を低減させるために溶射成膜した二酸化チタン膜を電気炉で 450℃、30min.加熱焼成した。ティップバレルを用いて作製したP90溶射膜の加熱前後の光電変換効率の変化をFig.8に示した。また、スタンダードバレルを用いて作製したP90溶射膜の加熱前後の光電変換効率の変化をFig.9に示した。ティップバレルを用いて作製した溶射膜は焼成処理により、30%ほど性能が向上した。粒子間のネッキングが進行したことが分かる。しかし、焼成を行っても Fig.7 で示したスタンダードバレルで作製した二酸化チタン溶射膜までの性能は得られなかった。焼成により粒子間の抵抗は低減したが、基板との密着性向上にはつながっていないからだと考えられる。一方、スタンダードバレルを用いて作製した溶射膜は焼成による性能向上は見られなかった。スタンダードバレルを用いた場合には、溶射成膜時に、粒子間のネッキングが十分に進行していたことが分った。

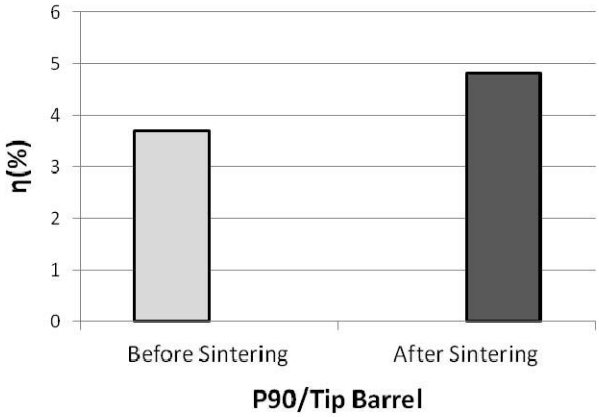


Fig.8 Transition of the conversion efficiency before or after sintering about P90/Tip barrel

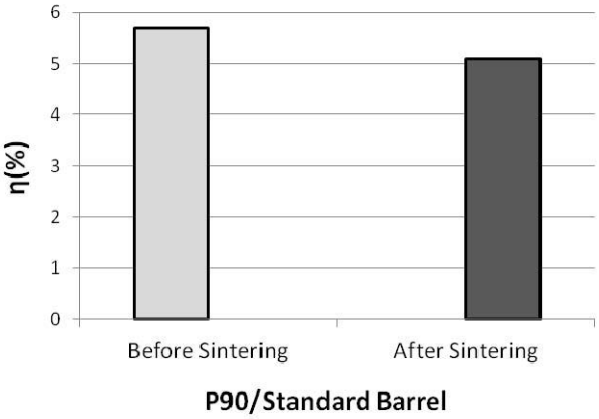


Fig.9 Transition of the conversion efficiency before or after sintering about P90/standard barrel

今後、更なる性能向上を目指すためには、二酸化チタン膜の高い比表面積を保有すると同時に基板-粒子間の密着力、粒子-粒子間の密着力を高めることが重要である。比表面積および密着力は、二酸化チタン粉体の供給位置でコントロールが可能であることが分かった。また、比表面積の向上にはティップバレルが有効であり、密着性の向上にはスタンダードバレルが有効であることも分かった。第一層はスタンダードバレルを用いて成膜することで基板と粒子間に高い密着力を

保ち、第二層はティップバレルを用いることで、膜中に高い比表面積をもたらすことが光電変換効率向上に対しての最適条件であると予想されるため、バレル使い分けにより、更なる性能向上が図れることが期待出来る。また、今回用いた二酸化チタン溶射膜の膜厚は6〜7μm と薄いが、光電変換効率で 5.7%と D-Paste の場合と同等の性能が得られた。溶射法で成膜した二酸化チタン膜の最適な膜設計については、今後さらに実験を重ね評価を進めていく予定である。

４．結論

今回、本稿により得られた結果を要約すると以下の通りである。

1) 溶射法で成膜した膜は、材料粉体の持つ比表面積を損なうことなく成膜可能であることが分かった。これは、材料粉体が基板に高速衝突することで、凝集体が飛散することに起因したものと考えられる。
2) 溶射法において、材料粉体の粒子径およびバレルへの供給位置を変えることで、二酸化チタン膜の気孔径および比表面積を容易にコントロール可能であることが分かった。
3) ティップバレルを用いることで、二酸化チタン膜の比表面積は増大したが、性能向上にはつながらなかった。これは、二酸化チタン膜の密着力低下に起因するものと考えられる。
4) P90 を用いた溶射膜は D-Paste 塗布膜とほぼ同等の光電変換効率を有した。
5) スタンダードバレルは密着力向上に有効であり、ティップバレルは比表面積の向上に有効であった。二つのバレルを使い分けることで、更なる性能向上が期待出来る。

５．謝辞

本研究の一部は九州工業大学生命体工学研究科　早瀬研究室の所有する装置を用いて、実施いたしました。早瀬教授、並びに早瀬研究室の皆様に、厚くお礼申し上げます。

参考文献

1) 坂口 昇平, 野村 大志郎, 増住 大地, 藤田 和憲, 永吉 英昭：フジコー技報, 18(1999), 56-61
2) 日本アエロジル株式会社: H.P., http://www.ae-rosil.com
3) SOLARONIX SA: H.P., http://www.solaronix.com
4) 日本規格協会：JISK5600-5-4, JISハンドブック , (2008), 1-5
5) 榊 和彦:軽金属, 56(2006), 376-385

技　術　論　文

導電性酸化亜鉛皮膜の溶射条件による影響

Influence by the spray parameters of a conductive zinc oxide

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
開発管理室
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

前報において、溶射法により作成した酸化物系熱電変換素子の特性について報告を行った。その中で、発電性能の向上には最適な成膜条件が必要であることが分かった。しかし、溶射法による熱電変換素子の作製条件については参考文献も少なく明らかになっていない。そこで本報では、n型熱電変換素子である導電性酸化亜鉛の高速フレーム溶射における成膜条件について調査し、発電性能への影響を把握することにした。

その結果、溶射時のフレーム温度が適度に高温度であるほど、発電量の大きい厚い皮膜の形成が可能であることを明らかにした。しかし、過加熱条件下では酸化亜鉛の蒸発を招き、基板への材料粉体の付着率が落ちることも判明した。

フレーム温度・フレーム速度・溶射距離の適切な条件設定を行なうことで、発電性能に優れた緻密な酸化亜鉛膜が高速フレーム溶射法により作製可能であることを明らかにした。

Synopsis:

As part of the development of the thermoelectric conversion module using thermal spraying, we investigated the conditions of the HVOF process with a conductive zinc oxide film, which has been rarely studied. The results indicated that it is required to be thick enough to enable a high frame temperature at the time of thermal spraying and for production of the large membrane of a production of electricity to be possible. However, excessive heating caused the evaporation of the zinc oxide, and reduced the thermal spray yield.

Hence, we produced a zinc oxide thin film with excellent power generation performance by a high-speed flame-spraying method by a setup using precise amounts of injection fuel, oxygen flow rate, and spraying distance.

1．緒言

ごみ焼却場、工場をはじめ、大小を問わず発生した熱を利用せずにそのまま排出し廃棄している施設や装置が多数存在する。そのような廃熱を利用して電気を比較的簡易に効率よく回収できる技術として、熱電変換技術が注目されている[1)]。熱電変換のモジュール構造において、従来はバルク体として作製されてきた熱電変換素子を、当社では溶射法を用いた薄膜状の熱電変換素子作製法で開発を行なっている。

前報では、p型の熱電変換材料であるコバルト酸カルシウム、n型の熱電変換材料である導電性酸化亜鉛について、溶射法により薄膜状素子が作製可能であることを実証した。しかしながら、作製した素子の集合体であるモジュールの発電性能は、バルク体と比べ低い結果となった。[2)]

一般的に、導電性酸化亜鉛は強い共有結合性と高い

蒸気圧から、溶射には適さない物質とされており [3]、高速フレーム溶射法での成膜に関する技術的報告は数少ない。

そこで、本報では、高速フレーム溶射法の種々の溶射条件が、導電性酸化亜鉛薄膜の膜厚および発電性能に及ぼす影響を調査した。

２．実験方法

2.1 供試材及び試験方法

溶射粉体として、Al ドープ酸化亜鉛用いた。これを、蒸留水の中に加えてスラリーを作製し、表面に ZrO_2 が溶射コーティングされたセラミック基板上に Table 1 の各条件で 10 パスづつの溶射法による成膜を試みた。成膜後、簡易型発電性能測定装置（Fig.1）を用い、高温側 800℃、低温側 150℃、温度差⊿T=650℃の条件で発電性能を測定した。

Table 1　Condition of thermal spraying on zinc oxide

condition	frame condition	spray distance (mm)
a	Normal	80
b		100
c		120
d	Low temperature	80
e		100
f		120
g	High temperature	80
h		100
i		120
j	Low velocity	80
k		100
l		120
m	High velocity	80
n		100
o		120

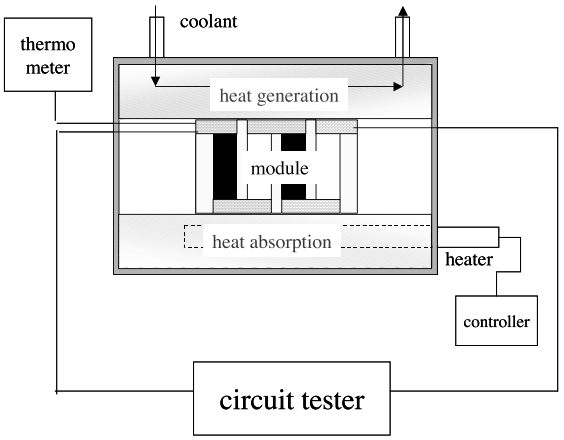


Fig.1　Schematic illustration showing structure of simple eqipment for power generation evaluation[2)]

評価用の供試体は、加工中の皮膜の欠け・割れを防ぐため、エポキシ系樹脂を真空含浸させることで皮膜を補強した上で切断・研磨を行った。その後、レーザー顕微鏡（キーエンス社製）を用いた断面観察により、膜厚の測定を行なった。

３．実験結果及び考察

3.1 各条件による膜厚測定

フレーム温度のパラメータで整理した場合の溶射距離と皮膜厚さの比較を Fig.2 に示す。どの溶射距離においても、フレーム温度が高い方がより厚い皮膜を作製できることが分かった。導電性酸化亜鉛のようなセラミックは熱伝導度が低いため、フレーム温度が高いほど、酸化亜鉛が軟化し易く、皮膜の形成が容易になったと考えられる。

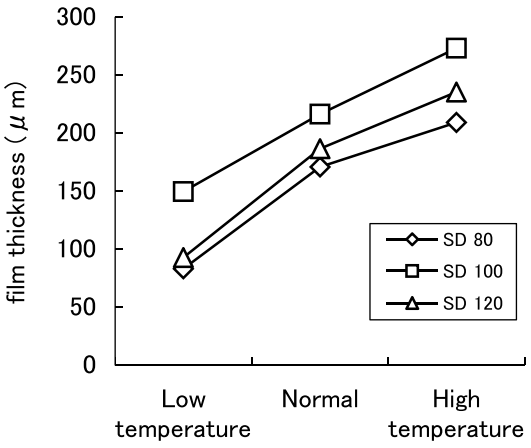


Fig.2　Comparison of the thin film thickness by the conditions of the frame temperature

フレーム速度のパラメータで整理した場合の皮膜厚さの比較を Fig.3 に示す。どの溶射距離においても、フレーム速度が低速・高速の条件より通常の条件の方が厚い溶射皮膜が成膜された。フレーム速度が大きくなると、溶射粉体の運動エネルギーが増加し、基板への密着が容易となる。低速フレーム条件が通常フレーム条件に比べて薄膜となったのは、粉体の運動エネルギーが不足したことによる密着量の不足のためと思われる。一方、フレーム速度が大きくなると、粉体のフレーム内での滞留時間が短くなり加熱時間が短時間となる [4)]。高速フレームでの溶射皮膜が通常フレームの皮膜と比べて薄膜となったのは、酸化亜鉛が充分に加熱・溶融されないまま基材へと衝突したことによる密着量の不足のためだと思われる。

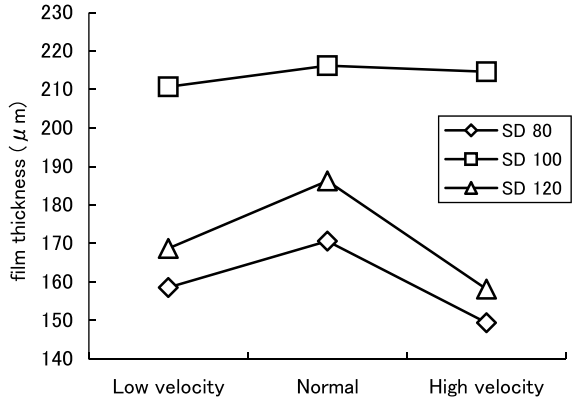


Fig.3 Comparison of the thin film thickness by the conditions of the frame velocity

Fig.2、Fig.3 より、各条件において、溶射距離 80mm、120mm の場合と比べて、溶射距離 100mm の場合に最も厚い皮膜が成膜されていることが分かった。

通常条件のフレーム長さは 200mm であり、溶射粉体は基板に衝突するまでフレーム内で加熱される。距離 80mm の場合、フレーム内での加熱時間が短いため導電性酸化亜鉛に充分な熱エネルギーが加えられず、十分な軟化にまで到らなかったと考えられる。逆に、距離 120mm の場合、フレーム内で必要以上の熱エネルギーが加えられたため、他のセラミックと比較して高い蒸気圧の [3,5] 導電性酸化亜鉛は一部が蒸発し、適正な膜厚の皮膜が形成されなかったと考えられる。

基準となる Table 1 中の条件 b の皮膜と、条件を変更した代表的な皮膜の膜厚の比較を Fig.4 に示す。導電性酸化亜鉛の溶射皮膜の厚みに関して、フレーム温度による膜厚の差違（条件 b と条件 h との比較）は、フレーム速度による膜厚の差違（条件 b と条件 n との比較）よりも大きいことが分かった。酸化亜鉛について、厚膜を効率よく作製するためには、フレーム温度を高くし、酸化亜鉛の軟化を促したほうが良いことが分かった。

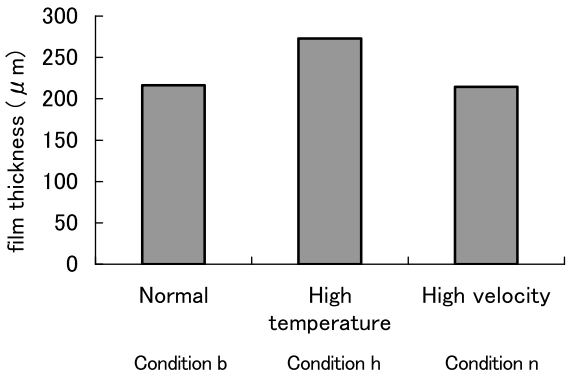


Fig.4 Comparison of the thin film thickness by the thermal spraying conditions

3.2 各条件で作製した熱電素子の、溶射条件による発電量への影響

溶射距離、フレーム速度が通常条件下でのフレーム温度による溶射皮膜の発電量と膜厚の比較を Fig.5 に示す。フレーム温度が高温であるほど、膜厚が厚く、発電性能が高い皮膜が形成された。

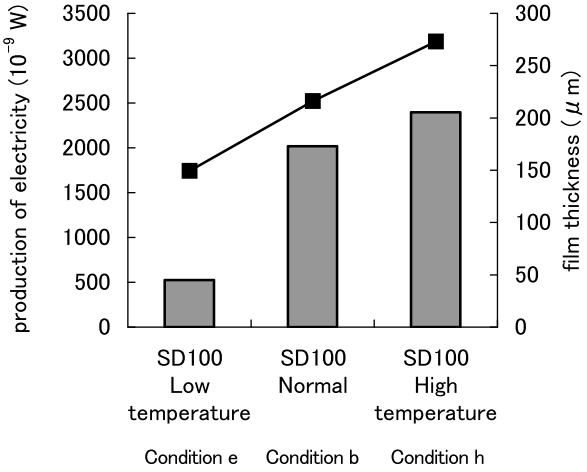


Fig.5 Comparison of the production of electricity and film thickness by the flame temperature comditions

溶射距離、フレーム温度が通常条件下でのフレーム速度による溶射皮膜の発電量と膜厚の比較を Fig.6 に示す。フレーム速度を高速にすると、膜厚はあまり変化しないが、発電性能が高い皮膜が形成された。

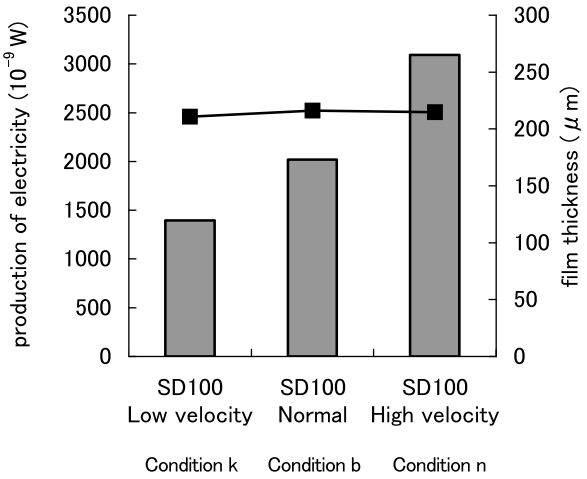


Fig.6 Comparison of the production of electricity and film thickness by the flame velocity conditions

代表的な条件の溶射皮膜における、単位体積 1mm^3 あたりの発電密度の比較を Fig.7 に示す。通常フレー

ム条件の皮膜と、高温フレーム条件の皮膜は、同程度の発電密度を示した。このことから、フレーム温度を上昇させた場合、皮膜の発電密度に変化は無く、膜厚の上昇により発電量が上昇していることが分かった。

通常フレーム条件の皮膜と高速フレーム条件の皮膜を比較した場合、高速フレーム条件の皮膜は、高い発電密度を示した。このことから、フレーム速度を早くした場合、膜厚に変化は無く、発電密度の上昇により発電量が上昇していることが分かった。

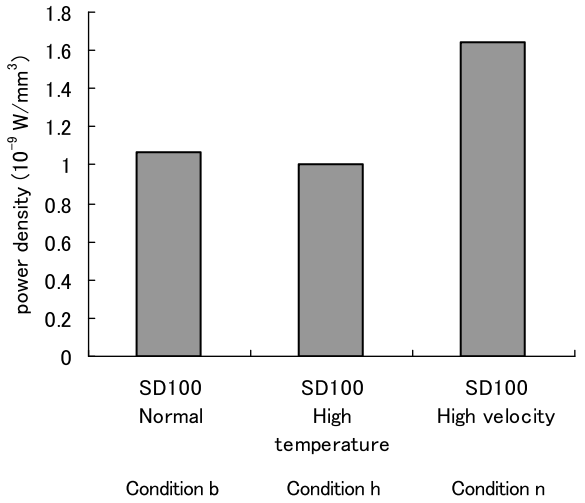


Fig.7　Comparison of the power density by the flame comditions

条件 b の皮膜と、条件 h、条件 n の皮膜断面の画像を fig.8 に示す。画像解析による気孔率では、条件 b、条件 h の皮膜がそれぞれ 14.1%、14.2%であったのに対し、条件 n は気孔率が 3.8%であった。

熱電変換材料の出力因子 P は式（1）で表される [6]。

$$P = S^2 \times \sigma \quad \cdots (1)$$

(S：ゼーベック係数、σ：電気伝導性)

式（1）より、素子の電気伝導性が高いほど、高い出力因子を持つことがわかる。酸化亜鉛素子は緻密であるほど高い電気伝導性を持つため [7]、条件 n の皮膜は他の条件の皮膜よりも緻密であり、かつ高い発電性能を発揮したと思われる。

条件 n の皮膜が緻密であることの理由として、高速フレームにより運動エネルギーが高く、粉体の密着性が大きかったこと、かつ、フレーム温度と溶射距離条件により、過加熱状態にならない程度の加熱エネルギーが溶射粉体に加わることで、軟化したためと思われる。

以上のことから、発電性能に優れた溶射皮膜は、フレーム温度による皮膜厚さへの影響のみではなく、フレーム速度による、酸化亜鉛皮膜の気孔率への影響が大きく関わってくることが分かった。

今回の調査で、相対密度 96.2%の酸化亜鉛皮膜の成膜を確認できたが、酸化亜鉛のバルク体においては、相対密度 98%が確認されている [8]。また、現状の酸化亜鉛溶射皮膜の発電性能は、バルク体における発電性能 [9] に比べて低いものであった。今後は、更なる皮膜の緻密化、高性能化を目指した溶射条件の追究を行なっていく。

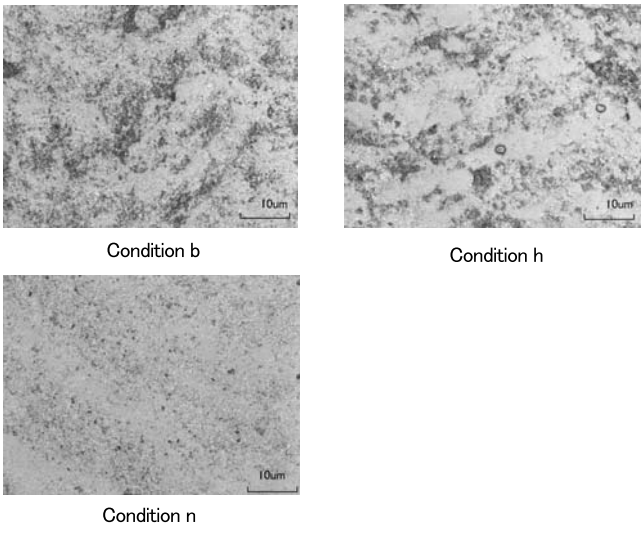


Fig.8　Microstructure of cross-section of ZnO thermal sprayed coatings at condition b ,condition h and condition n

４．結論

これまでに得られた試験結果を要約すると、次の通りである。

１）導電性酸化亜鉛について、厚い皮膜の形成には、フレーム温度条件が最も影響する。また、溶射距離 100mm の時が、最大の厚膜の形成が容易になる。

２）導電性酸化亜鉛について、緻密な皮膜の形成には、フレーム温度による加熱だけではなく、フレーム速度による粉体への運動エネルギーが大きく影響する。

３）粉体にかかる熱量と加熱時間、粉体の速度を溶射条件により細かくコントロールすることにより、緻密さと発電性能に優れた酸化亜鉛皮膜の作成が可能である。

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なわれました。ここに改めて、関係各位の皆様へ厚

く御礼申し上げます。

参考文献

1) 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)
2) 増住　大地、野村　大志郎、坂口　昇平、藤田　和憲、永吉　英昭：フジコー技報 19 (2011) p.66
3) 沖　幸男監修：溶射技術入門,日本溶射協会 (2006)
4) 株式会社　総合技術センター発行：セラミックコーティング技術　p.77
5) 加藤　昭夫、山口　喬監修：ニューセラミック粉体ハンドブック(1983)
6) 野村　大志郎、増住　大地、永吉　英昭：フジコー技報　16 (2008) p.61
7) 安達 智彦ほか：滋賀県工業技術総合センター研究報告 p.37 (2010)
8) 安達 智彦ほか： 滋賀県工業技術総合センター研究報告 p. 31（2005）
9) Toshiki Tsubota ,Michitaka Ohtaki ,Koichi Eguchi and Hiromichi Arai : J.Mater.Chem. (1997) p85-90

技　術　論　文

光触媒溶射製品における環境浄化機能の実環境における評価

Evaluation of the environmental purification function in the photocatalyst product by thermal spraying method in the applied environment

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
主任　山本 清司
Kiyoshi Yamamoto

要　旨

弊社は溶射法による高い環境浄化機能を持った光触媒製品を開発している。また、それらの製品を使用し、実際の環境においての効果の実証評価を行っている。本報では抗菌床タイルによるトイレ内の細菌数、アンモニア濃度の低減効果の評価を行い、その有効性を実証した。また、空気浄化装置による喫煙室の VOC ガス濃度、浮遊菌数の評価を行い、浮遊菌数の低減効果を確認した。しかし、VOC ガスについてはタバコの油分による光触媒の被毒によって濃度削減効果が見られなかった。VOC 脱臭処理装置（ソーラーリアクター）では、工場排ガスの VOC ガス除去の評価を行い、間欠運転において VOC 濃度半減を確認した。現在、連続運転での VOC ガス除去性能について継続試験を行っている。

Synopsis:

FUJICO has developed a photocatalyst product with a high environmental purification function by using the thermal spraying method. Using this technology, we evaluated the performance of the product placed in real environment conditions. This report demonstrates the effectiveness of the number of bacteria in the restroom by antibacterial floor tile, and evaluates the reduction effect of the ammonia concentration. In addition, this report evaluates the effectiveness of the air filter in the smoking room on the VOC gas concentration and the number of floating bacteria and confirms a reduction in the number of floating bacteria. However, a concentration reduction effect of VOC gas was not observed in this report because of photocatalyst poisoning by the oil of the cigarette. We also carried out the VOC gas removal of the factory effluent gas with the VOC deodorization processor (solar reactor) and confirmed a half of VOC concentration by the intermittent operation. Currently, we are continuously examining the VOC gas removal efficiency by consecutive operations.

1．緒言

弊社は、高速フレーム溶射による酸化チタンの溶射技術を確立して以来、様々な光触媒製品を開発してきた。特に、光触媒抗菌タイル、光触媒空気浄化装置としてすでに様々な製品を発売している。

光触媒抗菌タイルをトイレ等に設置することにより、尿やその他栄養分が細菌類によって分解されることで発生するニオイを、細菌を増殖させないことによって抑える効果がある。また、高齢者施設や病院等で免疫力が低下している入居者への病原菌、ウイルスとの接触を低減することで集団感染の抑制を行うことができる。

空気浄化装置は光触媒の有機物分解能によって空気中の VOC、悪臭成分、その他有害ガスを分解除去する

効果があり、加えて空気中に浮遊する細菌、ウイルスの除去能力も備えている

ユーザーにとってはラボデータ以上に、実地におけるデータが重要になるため、弊社では、実地での製品の評価を様々な場所で行っている。

そこで、これまでに実地評価を行った中から、抗菌タイル、空気浄化装置、ソーラーリアクターの 3 件についての評価結果を報告する。

２. 製鉄所内トイレおける光触媒抗菌タイルによる除菌、消臭効果実証評価

2.1 製鉄所内トイレへの光触媒タイルの施工

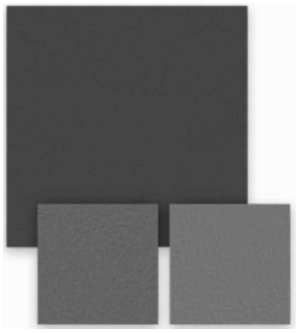
弊社 MaSSC シールドタイルを 2011 年 10 月 30 日に、製鉄所内バスターミナル男子トイレ、製鉄会社本社 2F 男子・女子トイレの 3 ヶ所に施工した。(Fig.1)

(1)Established tile remove

(2) Mortar construction

(3)Tile attachment

(4)Washing and mortar drying



FUJICO MaSSC Shield Tile

Fig.1　Photocatalyst tile construction to steel company toilet

2.2 光触媒抗菌タイルによる抗菌・脱臭効果評価方法

施工前と施工後 1 ヶ月、3 ヶ月、6 ヶ月間の臭気および細菌数の調査を行い、弊社タイルのトイレ内の環境改善効果の実証評価を行った。臭気成分として、アンモニアガス濃度の測定を行い、付着細菌の調査は一般細菌、大腸菌群、黄色ブドウ球菌について拭取り検査を実施し、浮遊菌の調査では一般細菌、黄色ブドウ球菌、真菌の測定を実施した。

アンモニアガスの測定は北川式検知管 900 美術館用アンモニア(10-80 μ g/m^3)を用いた。床面の付着細菌数分析はスワブによる拭き取り、選択培地を使用したコロニーカウントにより測定した。浮遊菌数分析はエアーサンプラ　ミドリ安全 BIOSAMP MBS-1000 を用いて浮遊菌を選択培地に捕集し培養後、コロニーカウントにより測定した。

2.3 製鉄所内バスターミナル男子トイレの評価結果

Fig.2 にバスターミナル男子トイレのサンプリング箇所を示す。

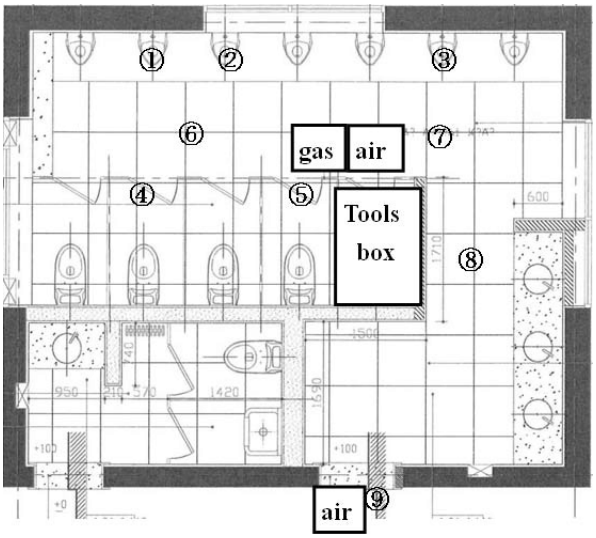


Fig.2　Bus terminal men's-toilet sampling point

調査時の状況

設置前（6/30）

- 清掃が十分ではなく、多くのごみが確認される。
- 芳香剤のにおいが強いものの、特に気になる悪臭はなし。
- 調査途中に掃除が入る。

設置後 1 ヶ月（12/5）

- アンモニアの臭気を強く感じる。
- 一部、水の出が悪い小便器があり、その小便器から臭気が発生している模様。
- 清掃が十分に行われておらず、タイル表面が汚れで覆われている部分が多い。

設置後 3 ヶ月（2/9）

- トイレの水道が凍結しており、便器内に十分に水が流せない状況であった。
- 大便器は全て使用禁止であったものの、小便器は使用可であった。
- 小便器内から発生する臭気が室内に充満していた。

Table 1　Results of the number of adhesion bacteria on bus terminal men's-toilet floor

	(CFU/100cm²)		(CFU/100cm²)		(CFU/100cm²)		(CFU/100cm²)	
	Before constructing		One month after constructing		Three month after constructing		Six month after constructing	
Sampling point	*Staphylococcus aureus*	Standard plate count bacteria	*Staphylococcus aureus*	Standard plate count bacteria	*Staphylococcus aureus*	Standard plate count bacteria	*Staphylococcus aureus*	Standard plate count bacteria
① Front of chamber pot	N.D.	1,300	N.D.	2,300	N.D.	12,000	N.D.	510
② Front of chamber pot	870	14,000	N.D.	7,800	N.D.	12,000	N.D.	810
③ Front of chamber pot	N.D.	460	N.D.	430	N.D.	18,000	N.D.	930
④ Closet bowl	N.D.	3,700	N.D.	6,200	N.D.	3,600	N.D.	3,500
⑤ Closet bowl	20	3,500	N.D.	11,000	N.D.	5,200	N.D.	2,300
⑥ Passage	N.D.	2,200	N.D.	1,600	N.D.	13,000	N.D.	6,500
⑦ Passage	N.D.	9,500	N.D.	490	N.D.	21,000	N.D.	480
⑧ Passage	N.D.	1,100	N.D.	120	N.D.	25,000	N.D.	380
⑨Entrance	8,900	85,000	N.D.	50,000	N.D.	7,600	N.D.	16,000

※Coliform bacteria are no detection.

Table 2　Results of the number of floating bacteria in bus terminal men's-toilet

	(CFU/500L)		(CFU/500L)		(CFU/500L)		(CFU/500L)	
	Before constructing		One month after constructing		One month after constructing		Six month after constructing	
Sampling point	Standard plate count bacteria	Fungi	Standard plate count bacteria	Fungi	Standard plate count bacteria	Fungi	Standard plate count bacteria	Fungi
Entrance	91	120	41	43	92	49	54	58
Front of chamber pot	238	96	46	36	110	87	110	63

※*Staphylococcus aureus* are no detection.

設置後 6 ヶ月（5/10）

- 3 ヶ月前に比べ、清掃も行き届いている様子であった。
- 水道の凍結が解消しており、また水の出が悪い小便器も使用禁止の状態にあり、臭気の発生源を抑えられていた。

バスターミナル男子トイレの床面への付着菌の調査結果を Table 1 に示す。また、浮遊菌数の調査結果を Table 2 に示す。

菌の調査に関しては、清掃状況によって、タイルの性能が十分に引き出せている場合とそうでない場合に分かれる結果となった。バスターミナルのトイレは利利用者が多いのに対して、清掃の回数が少ないため、タイル表面が砂などで覆われてしまっていることに起因して、汚れの多いところでは、光触媒反応が抑制され、菌数の発生も多くなる傾向にある。

しかしながら、施工前に確認された黄色ブドウ球菌(食中毒などを引き起こす)は、施工後の調査では確認できていないことから、衛生環境の観点からは十分な改善が行われていると言える。

特に一般タイルを施工している入口部分との差は明らかであり、通常環境で存在する菌の数からも大きく低減できている。

バスターミナル男子トイレのアンモニアガス濃度を Table 3 に示す。

Table 3　Results of ammonia gas concentration in bus terminal men's-toilets

Before constructing	One month after constructing	Three month after constructing	Six month after constructing
0.6ppm	0.47ppm	0.22ppm	0.08ppm

施工前に比べて、トイレ内のアンモニア濃度は改善している。しかし、アンモニアの閾値(鼻で感じることの出来る濃度)は 0.1ppm であり、施工後 1 ヶ月と 3 ヵ月後では、この濃度以下まで依然として低減出来ていない。この理由として、1 ヵ月後は水の出が悪い小便器があり、3 ヵ月後は水道が凍結していたことによって、便器内の洗浄が十分に出来ていなかったため、その部分から臭気が発生していた点が挙げられる。

水量等が改善された 6 ヵ月後の調査時には、アンモニアの臭気も閾値以下となっている。

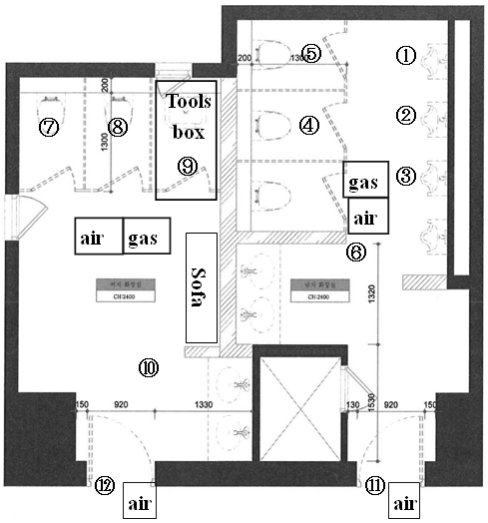


Fig.3　Office men's-toilet and women's-toilet sampling point

2.4 製鉄会社本社男子・女子トイレの評価結果

Fig.3 に本社男子・女子トイレのサンプリング箇所を示す。

本社男子・女子トイレの床面への付着菌の調査結果を Table 4 に示す。また、浮遊菌数の調査結果を Table 5 に示す。

Table 4　Results of the number of adhesion bacteria on office men's-toilet and women's-toilet floor

	(CFU/100cm²)		(CFU/100cm²)		(CFU/100cm²)		(CFU/100cm²)	
	Six month after constructing		Three month after constructing		One month after constructing		Before constructing	
Sampling point	*Staphylococcus aureus*	Standard plate count bacteria	*Staphylococcus aureus*	Standard plate count bacteria	*Staphylococcus aureus*	Standard plate count bacteria	*Staphylococcus aureus*	Standard plate count bacteria
① Front of chamber pot	N.D.	23,000	N.D.	130	N.D.	210	N.D.	46,000
② Front of chamber pot	N.D.	1,500	N.D.	55	N.D.	110	N.D.	48,000
③ Front of chamber pot	N.D.	25,000	N.D.	20	N.D.	50	40	33,000
④ Closet bowl	N.D.	6,800	N.D.	220	N.D.	140	N.D.	23,000
⑤ Closet bowl	N.D.	330	N.D.	3,200	N.D.	2,000	420	120,000
⑥ Passage	N.D.	420	N.D.	260	N.D.	220	N.D.	130,000
⑪ Men`s toilet entrance	N.D.	1,600	N.D.	230	N.D.	130	N.D.	430
⑦ Closet bowl	N.D.	4,300	N.D.	40	N.D.	220	N.D.	24,000
⑧ Closet bowl	N.D.	690	N.D.	210	N.D.	2,200	N.D.	2,800,000
⑨ Tools box	N.D.	440	N.D.	20	N.D.	300	N.D.	6,200
⑩ Passage	N.D.	530	N.D.	170	N.D.	400	N.D.	40
⑫ Women`s toilet entrance	N.D.	710	N.D.	5,900	N.D.	190	N.D.	1,700

※Coliform bacteria are no detection.

Table 5　Results of the number of floating bacteria in office men's-toilet and women's-toilet

	（CFU/500L）		（CFU/500L）		（CFU/500L）		（CFU/500L）	
	Before constructing		One month after constructing		Three month after constructing		Six month after constructing	
Sampling point	Standard plate count bacteria	Fungi	Standard plate count bacteria	Fungi	Standard plate count bacteria	Fungi	Standard plate count bacteria	Fungi
Inside of men's toilet	157	104	41	31	46	31	170	31
Men's toilet entrance	71	98	43	27	17	17	36	26
Inside of women's toilet	145	145	36	26	20	17	30	19
Women's toilet entrance	81	133	35	45	7	22	45	72

※*Staphylococcus aureus* are no detection.

調査時の状況

設置前（6/30）

- 芳香剤の臭いが強い。
- よく清掃が行き届いている。
- 特に排水口から逆流してくる臭いが強い。

設置後 1 ヶ月（12/5）

- 清掃状態が良い。
- 芳香剤の臭いが強い状態は変わらず。

設置後 3 ヶ月（2/9）

- タイルの一部に、変色有。

設置後 6 ヶ月（5/10）

- 3 ヶ月前に比べ、清掃も行き届いている様子であった。
- 調査中に、清掃が入る。

本社 2F トイレは、施工前の状態から見た目では非常にきれいな状態が保たれていた。しかし、実際に調査を行うと、予想以上に菌数が多い箇所が多く、トイレから別の場所へ菌が運ばれる危険性があったものの、弊社タイルを施工した後は、本社トイレ内の環境は大幅に改善されている。6 ヶ月の調査では一部で菌数の上昇が見られたが、これは調査時に清掃が入ったことが影響したと思われる。清掃に使用したモップなどに付着した菌の影響で、一時的に菌数が増加したためである。

当社の抗菌タイルの施工後では、ほとんどの箇所で菌数を大幅に低減することができ、施工前にはみられた、黄色ブドウ球菌も検出されなくなった。本社 2F トイレはバスターミナルに比べて、清掃が行き届いているため、常にタイル表面が砂など汚れの付着が少なく光触媒反応に対し良好な状態に保たれていることが良い結果を示していると思われる。

本社男子・女子トイレのアンモニアガス濃度を Table 6 に示す。

Table 6　Results of ammonia gas concentration in office men's-toilet and women's-toilet

	Before constructing	One month after constructing	Three month after constructing	Six month after constructing
Men's toilet	0.9ppm	0.05ppm	0.05ppm	0.09ppm
Women's toilet	0.9ppm	0.04ppm	0.02ppm	0.06ppm

本社トイレのアンモニア濃度は、施工後では常に閾値(0.1ppm)以下にあり、臭気を感じることはほとんどなかった。

３．喫煙室おける光触媒空気浄化装置による除菌、消臭効果実証評価

3.1 喫煙室への光触媒空気浄化の設置

北九州市内の喫煙室に MaSSC クリーン MC-T 型（Fig.4）を設置し、タバコ由来の VOC ガス除去と浮遊菌除去効果について検証を行った。

浮遊菌の測定はエアーサンプラ（BIOSAMP MBS-1000 ミドリ安全）を用いて一般細菌、真菌の選択培地に捕集し、コロニーカウントにより測定した。

VOC ガス濃度の測定はパーソナル TVOC モニター（Figaro 社　FTVR-01）を用いた。浮遊微生物・粒子測定はリアルタイム細菌ディテクタ IMD　アズビル㈱を用いた。

MC-T 型は喫煙室に 3 台設置（Fig.5）し、装置稼動後 2 週間後の平成 24 年 4 月 17 日と、MC-T 型を撤去し、3 日後の平成 24 年 4 月 20 日に VOC ガスと浮遊菌の測定を行った。

Product name	MC-T
Voltage rating	AC100V (Single phase)
Electricity consumption	Silent mode 340W／ Normal mode 350W ／ Turbo Mode 400W
Air volume	Silent mode 2.1m^3/min／ Normal mode 2.7m^3/min／ Turbo Mode 4.1 m^3/min
Size	525mm(W)×400mm(D)×600mm(H)

Fig.4　Air purification equipment MC-T specifications

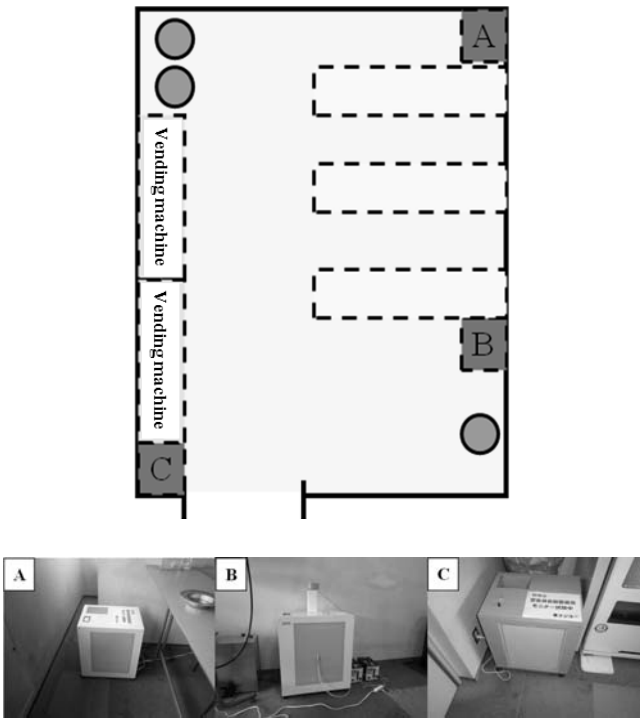


Fig.5　MC-T installation situation in smoking room

3.2 浮遊細菌に対する光触媒空気浄化装置の効果

エアーサンプラによる捕集によって、浮遊細菌と浮遊真菌について、空気浄化装置が有る場合と無い場合の数を測定した。

測定場所は喫煙室内と装置の室外への影響もみるため、喫煙室外のエレベータ前も合わせて測定した。

浮遊細菌数の結果を Fig.6 に示す。浮遊真菌数の結果を Fig.7 に示す。

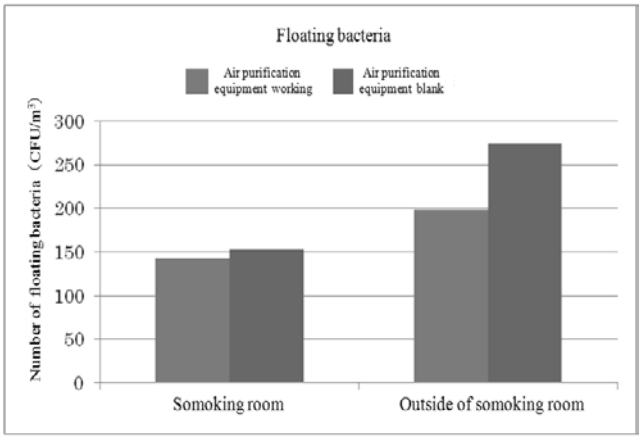


Fig.6　Removal effect of floating bacteria in smoking room with air purification equipment

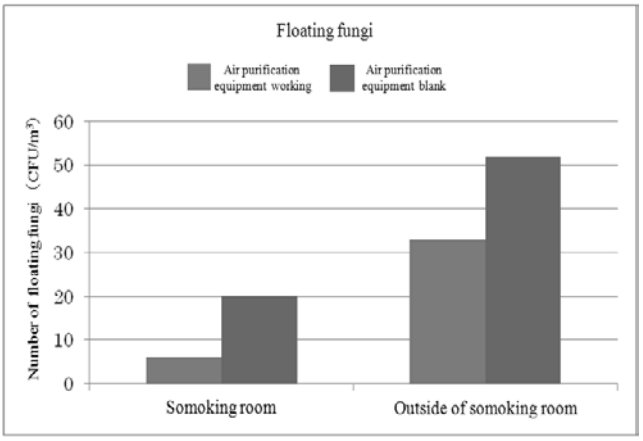


Fig.7　Removal effect of floating fungi in smoking room with air purification equipment

今回の調査結果から、光触媒空気浄化装置(MC-T)を設置することにより、浮遊細菌数・浮遊真菌数が共に減少傾向が示され、喫煙室内・喫煙室外の比較においても同様に減少する結果が得られた。

3.3 浮遊粒子、浮遊微生物粒子に対する光触媒空気浄化装置の効果

リアルタイム細菌ディテクタによって、浮遊粒子、浮遊微生物数についての連続モニタリングを行った。

各時間の 0.5μm～1.0μm サイズの浮遊粒子数と 0.5μm～1.0μm サイズの浮遊微生物数の平均値を算出し、喫煙室の利用者人数で除した値をそれぞれの評価数値とした。

浮遊微生物数の結果を Fig.8 に示す。浮遊粒子数の結果を Fig.9 に示す。

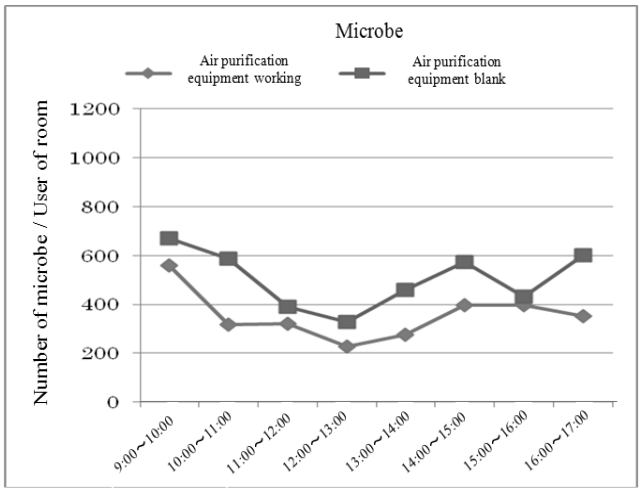


Fig.8 Removal effect of floating microbe in smoking room with air purification equipment（IMD）

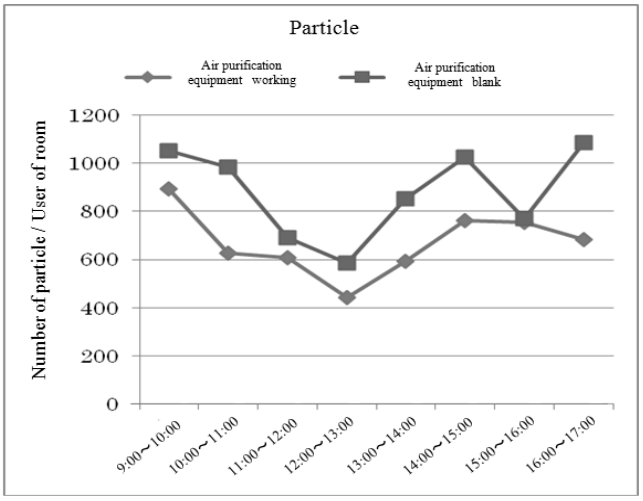


Fig.9 Removal effect of floating particle in smoking room with air purification equipment（IMD）

リアルタイム細菌ディテクタによる連続モニタリングの結果から、空気浄化装置を設置することによって浮遊微生物を減少させる効果があることが確認された。また、浮遊粒子数についても減少効果がみられ、タバコ粒子の除去効果が認められた。

3.4 VOC ガスに対する光触媒空気浄化装置の効果

TVOC モニターを用いて喫煙室内の VOC 濃度を測定した。測定箇所は喫煙室内と、比較のために喫煙室前のエレベータ入口付近（N=2、午前、午後）、下階のエレベータ入口付近を調査した。

VOC ガスの値は喫煙室の利用者人数で除した数値で示し、空気浄化装置有り無しでの比較を行った。

結果を Fig.10 に示す。

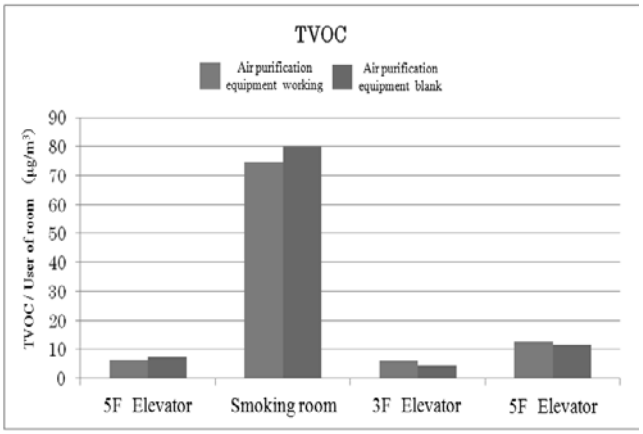


Fig.10 Removal effect of VOC gas in smoking room with air purification equipment

臭気の原因である VOC ガスは、喫煙所では若干の効果があったが、他測定箇所では除去効果が表れない結果を示した。VOC ガス除去効果が少なかった理由として、タバコに含まれるタール等の油分がプレ(簡易 HEPA)フィルターを通過し、光触媒フィルターへ付着したために、光触媒効果が大幅に低減したと推察される。

今回の調査結果を踏まえ、これに対応した光触媒空気浄化装置としてタール等の油分を除去するための機能を持った光触媒空気浄化装置の開発が現在進行中である。

４．電気不要 VOC 脱臭処理装置の開発

4.1 VOC 脱臭処理装置の概要

太陽光が照射されることで、有機物を分解脱臭する機能、吸着脱臭する機能を持つ光触媒ボードで構成された、シンプルで低コストの VOC ガス分解脱臭装置を開発している。開発装置の概要を Fig.11 に示す。

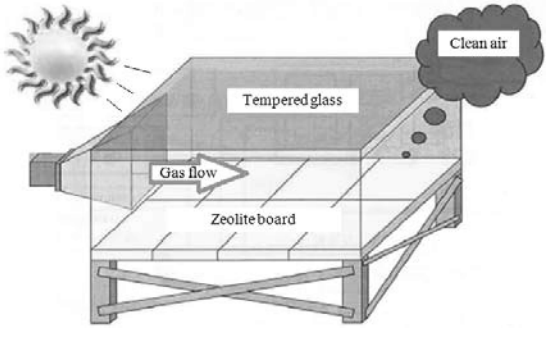


Fig.11 Schematic diagram of the electric unnecessary VOC removal equipment

4.2 光触媒ゼオライトのボード基本性能

開発装置は自然エネルギーの太陽光を使用するため、太陽光に近い光を発するキセノンランプを搭載したソーラーシミュレーターを使用して光触媒ゼオライトボードの基本性能を評価した。

1Lのテドラーバッグに100mm×100mm×6mm(l×w×t)の光触媒ゼオライトボードを入れ、約100ppmに調整したトルエンを注入した。これに、ソーラーシミュレーターによる光照射を行い、ガスの除去性能を評価した。光源の強さは冬の曇りの太陽光を想定し、31.6mW/cm^{2}に設定した。ガス濃度の測定はトルエンの検知管を用いた。

光触媒ゼオライトボードによるトルエン除去性能試験結果をFig.13に示す。

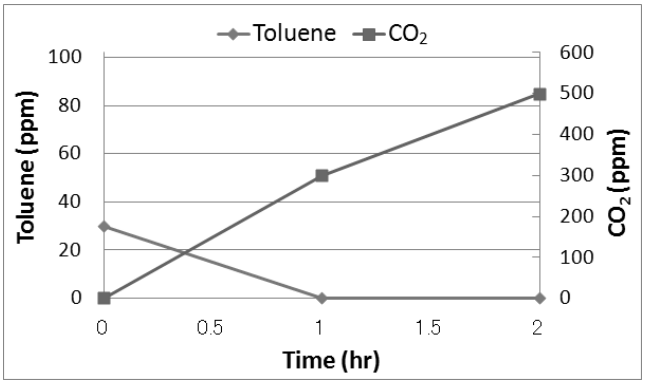


Fig.13 Time profiles of photocatalytic decomposition of toluene gas on the zeolite board

分解試験初期のトルエン濃度が30ppmとなっているのは試験開始前に光触媒ボードに吸着されたためであり、ボードへの吸着が飽和した段階で光を照射し、分解試験を開始したためである。トルエンは1時間で完全に除去されているが、CO_2量は2時間でも光触媒によってトルエンが完全分解した場合に発生する700ppmになっていない。これはゼオライトに分解時に発生するCO_2の吸着が起きたためと考えられる。

4.3 VOC脱臭処理装置の試作、実地評価

VOC脱臭処理装置について、工場排ガスの処理用に試作を行い、北九州市内の塗装会社での実証試験を行っている。

MaSSCソーラーリアクターとして試作した装置の概要をFig.14に示す。

排ガス処理の要求仕様としては約6.5m/secの流速でVOCガス濃度を10ppmから5ppmまで半減する性能を有することである。

工場より排出されるガスの入口濃度とリアクターの出口濃度を測定することにより、濃度の減少効果を確認した。測定にはFigaro社ハンディTVOCモニターFTVR-02を用いた。ガス流速を流量調整弁によって調整し、約6.5m/sec、約5.6m/secの2条件で測定した。測定結果をTable 7に示す。

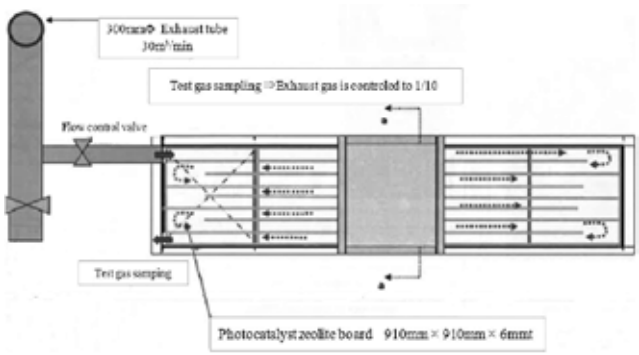


Fig.14 Schematic diagram of the trial manufacture MaSSC solar reactor

Table 7 Removal effect of VOC concentration from industrial exhaust gas by solar reactor

Inlet concentration (ppm)	Outlet concentration (ppm)	Velocity of gas flowing (m/s)
17	7	6.5
11	4	5.6

ガス流速6.5m/secの結果は入口濃度17ppmから7ppmへと約60%の濃度低減を達成している。また、ガス流速5.6/secでは11ppmから4ppmへと約65%の濃度低減を達成した。

次に同じ計測器を用いて、リアクター出口におけるVOC濃度の連続モニタリングを行った。計測は4日間行い、その結果をFig.15に示す。工場の操業によってVOCガスが排出されているのは、Fig.15において44時間38分から85時間50分までである。

工場の排ガスは大きく変動する。今後、詳細な変動要因を調査し、さらなるVOCガス除去能力の向上・安定化を行い、継続して実証試験を行っていく。

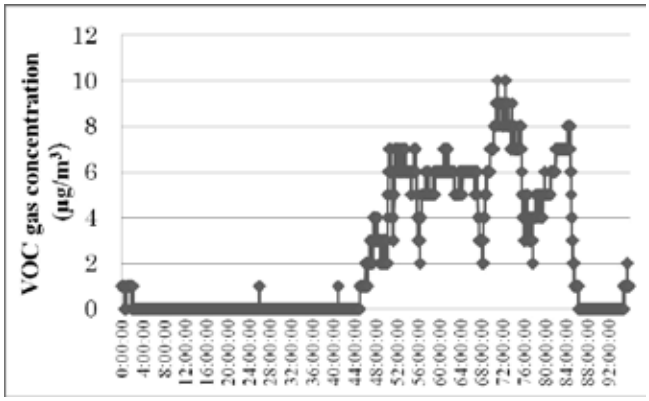


Fig.15 Fluctuation of the outlet concentration of industrial exhaust gas

５. 結論

今回の 3 つの光触媒製品の実証評価結果をまとめると、次のとおりである。

１）トイレにおける抗菌タイルの設置によって床面に付着している細菌数の減少効果がみられた。特に有害性の高い黄色ブドウ球菌については全く検出されなくなった。

２）トイレの床面を抗菌仕様とすることでアンモニアの発生が少なくなり、約90%の減少効果がみられ、室内環境改善に成功した。

３）喫煙室内に空気浄化装置を設置、稼働させることでエアーサンプラを用いた、コロニーカウント法において浮遊細菌数は 10%減、浮遊真菌数は 70%減の効果が見られた。リアルタイム細菌ディテクタによる測定においても最大50%減の効果が確認された。

４）喫煙室内での空気浄化装置による VOC 除去効果については、タバコに含まれるタール等の油脂成分によってフィルターが汚染され、十分な分解能が発揮出来なかったことにより、タール等の油分の除去技術開発の必要性が確認できた。

５）MaSSC ソーラーリアクターによる工場排ガスの浄化試験の結果、VOC ガス濃度を約 60%低減されることが確認できた。

参考文献

1) 尾崎龍宏：フジコー技報 12（2004）48
2) 樋口友彦，尾崎龍宏：フジコー技報 13 (2005) 43
3) 樋口友彦，古田博昭，野村大志朗：フジコー技法 14 (2006) 37
4) 樋口友彦，原賀久人：フジコー技報 15（2007）68
5) 樋口友彦，原賀久人，吉永宏，梅田陽平：フジコー技報 16（2008）54
6) 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
7) 樋口友彦，原賀久人，吉永宏，梅田陽平，山崎健之,山本清司：フジコー技報 18（2010）50
8) 樋口友彦，原賀久人，吉永宏，裵銀榮，山本清司：フジコー技報 19（2011）49

新　製　品	新　技　術

高性能光触媒製品　「MaSSC」　第３報

１．MaSSC ロゴの変更

この度、従来の MaSSC ロゴ（図１）から新規の MaSSC ロゴ（図２）へと更新致しました。

新規の MaSSC ロゴは弊社独自の技術である溶射をイメージしたデザインになっております。

図１．従来の MaSSC ロゴ

図２．新規の MaSSC ロゴ

２．MaSSC の新商品紹介

今度、車載用光触媒空気清浄機 MaSSC クリーン MC-CA1 型を開発し、平成 24 年 6 月より販売開始致しました。自動車室内における気になる臭い（タバコ、エアコン、排気ガス、人体・加齢・ペット等のニオイ）を消臭するだけでなく、有害なアセトアルデヒド・ホルムアルデヒド等の VOC（揮発性有機化合物）を根源から分解する機能があります。また、ウィルスを不活化し、浮遊する細菌を殺菌します。さらに、マイナスイオン発生機を併せて搭載したことにより、美肌効果の機能も備えています。

図３．MaSSC クリーン　MC-CA1

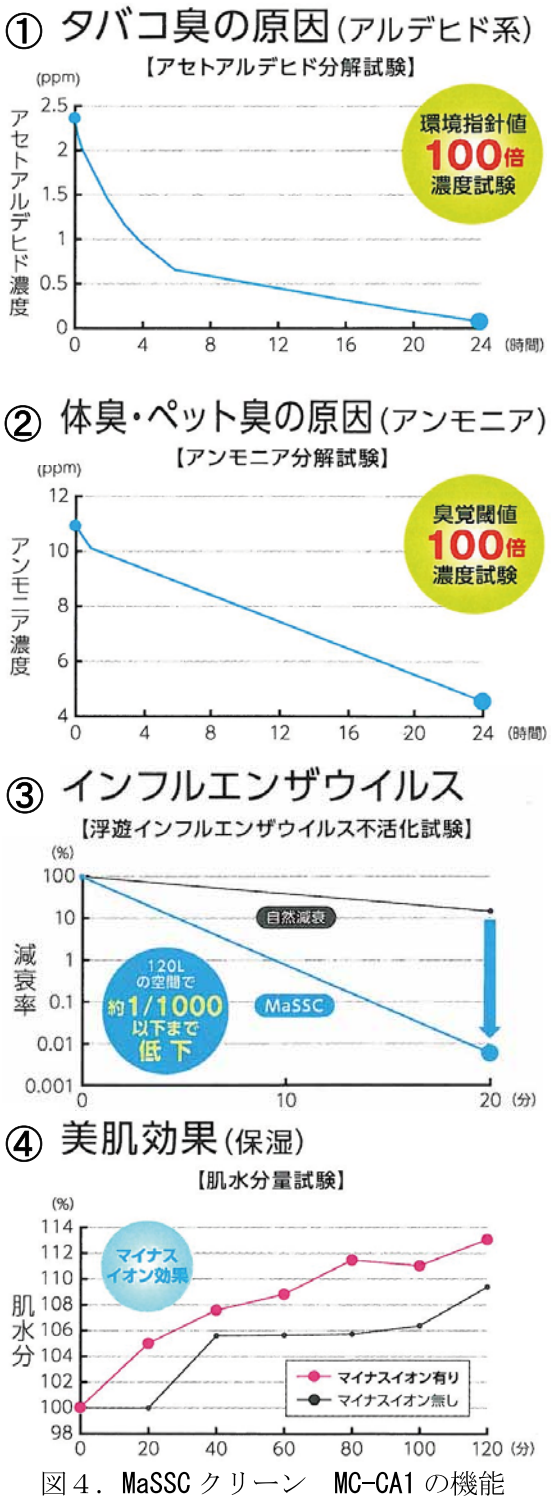


図４．MaSSC クリーン　MC-CA1 の機能

３．MaSSC 商品の導入・施工実績

平成 24 年 4 月、地域密着型サービスとして複合型介護施設「都の杜(もり)3F 建て」(株式会社フジケア：北九州市小倉北区都町) が竣工致しました。この介護施設は弊社の MaSSC 商品（光触媒空気清浄機および建材）で施設全体を広範囲に消臭・除菌し、施設内感染防止強化を図っています。本稿では、この「都の杜」に納めました MaSSC 商品のご使用状況をお伝え致します。

図５．複合型介護施設「都の杜」

今回の導入にあたり、今日、介護業界で問題視されているインフルエンザやノロウィルスなどの集団感染症の蔓延防止や生活から発せられる介護特有の臭気等の対策として高い効果の報告が様々なお客様より寄せられています。また、施設入口のエントランス空間では、空間除菌、及び光触媒ラジカルシャワーにより衣類等に付着したウィルス等を除菌することで、外部からの進入防止に高い効果が期待されています。

また、その他の商品導入箇所は、居室・共有スペース・風呂・トイレ・厨房等であり、その全ての床材・天井材へ MaSSC シールド商品が施工されています。また、空間対応として、集団接触の高い共有スペースに広範囲適用タイプの空気清浄機 MC-M（約 28 畳対応）を、各居室は小空間適用タイプの空気清浄機 MC-V（約 8 畳対応）を導入しています。

以下、各箇所の施工後外観写真を掲載します。

1F 玄関ホール

2F 廊下

1F 食堂

1F 厨房

1F 個室トイレ

1F 浴室

1F 交流スペース

1F 小規模多機能スペース

1F 宿泊室

2F 交流スペース

４．最後に

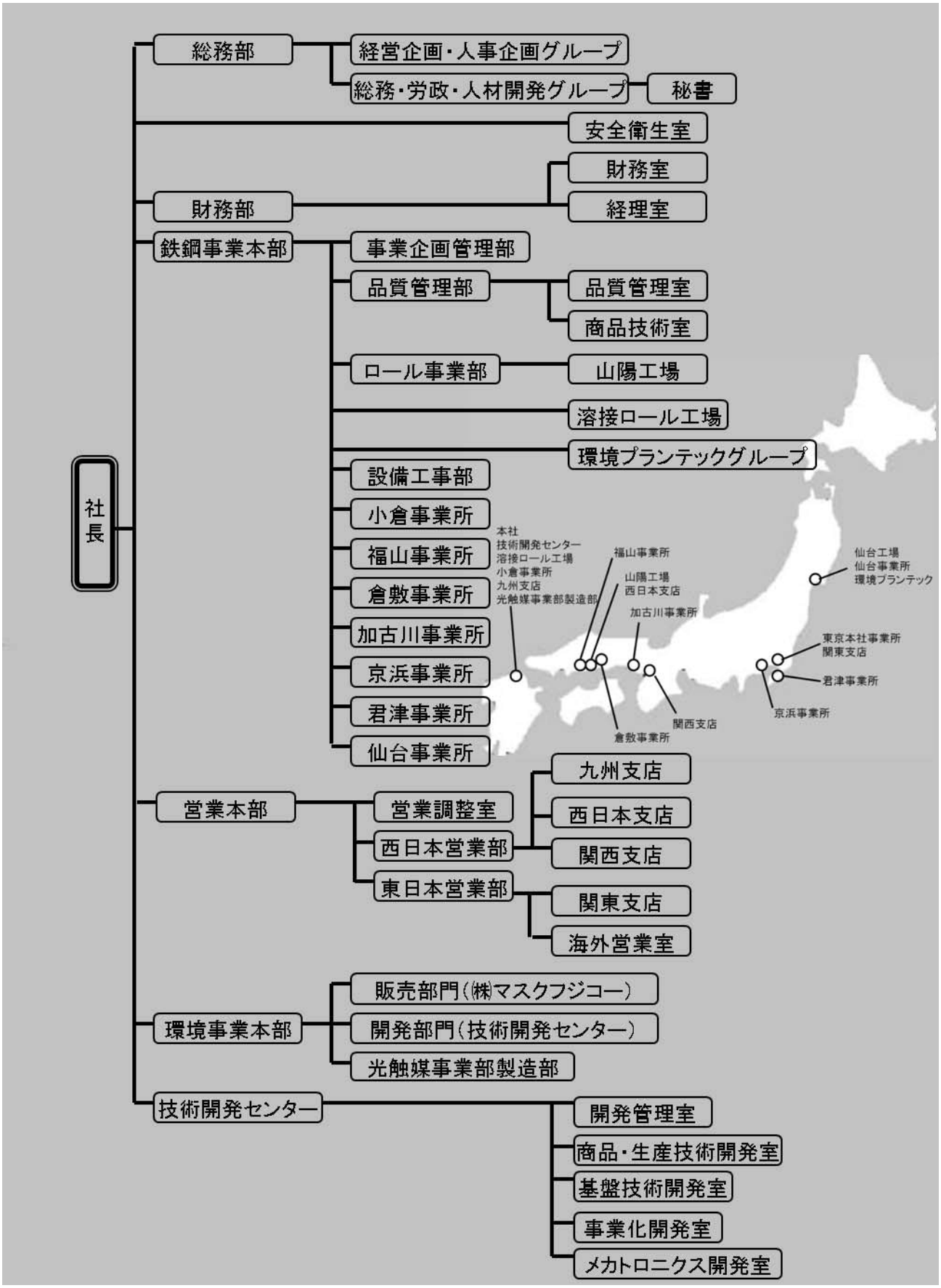
今後も、現状の商品に満足することなく御客様の様々なニーズに御応え出来るよう、商品ラインアップ・バリエーションを広げて参ります。

今後とも、MaSSC ブランドの空間浄化商品を御愛顧賜りますよう宜しくお願い致します。

問い合わせ先
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24年11月1日現在



FUJICO 事業所・工場所在地

平成 24 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
〒104-0032 東京都中央区八丁堀 2 丁目 11 番 7 号
MC 八丁堀ﾋﾞﾙ７階
☎ 03-3537-2450　FAX 03-5541-8300

□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

□環境プランテック・仙台工場内
〒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

□溶接ロール工場 ・技術開発センター内
〒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

■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

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

□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

□君津事業所
〒299-1141 千葉県君津市君津 1 番地
新日鐵住金(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

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

□西日本支店・山陽工場内
〒719-0253 岡山県浅口市鴨方町鳩ヶ丘 1-1298
☎ 0865-45-9255　FAX 0865-45-9657

□関西支店
〒530-0001 大阪市北区梅田 2 丁目 5 番 6 号
桜橋八千代ビル 4 階 B 号室
☎ 06-6440-1305　FAX 06-6440-1306

□関東支店
〒104-0032 東京都中央区八丁堀 2 丁目 11 番 7 号
MC 八丁堀ﾋﾞﾙ７階
☎ 03-3537-2450　FAX 03-5541-8300

■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.20　平成24年12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