FUJICO

技報「創る」 tsukuru

FUJICO Technical Report 2013

No.21

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。

『色絵墨色墨はじき翡翠香炉』

■解説
十一代今右衛門が昭和初期に制作した翡翠香炉を基に原型から復刻し、十四代今右衛門の代表的技法の白抜きの墨色・藍色墨はじきとプラチナ彩を駆使し制作された作品です。翡翠が乗っている下部は蓮の花、左右のつまみは蓮の葉が形造られ、嘴の赤色と翡翠の緑と青を引き立てています。

（写真撮影　ダイヤモンド印刷株式会社）

■作者紹介
十四代　今泉　今右衛門（いまいずみ　いまえもん）


十四代今右衛門

陶歴

1962年（昭和37年）	佐賀県有田町に生まれる
1985年（昭和60年）	武蔵野美術大学工芸工業デザイン学科（金工専攻）卒業 福岡（株）ニック入社
1988年（昭和63年）	京都・鈴木治先生に師事
1990年（平成2年）	有田・父、13代今右衛門の許、家事に従事
1995年（平成7年）	九州陶芸八人の会展出品
1996年（平成8年）	日本伝統工芸展　入選（～2011） 佐賀県美術展　知事賞受賞 一水会陶芸部展　一水会賞受賞（1996、1998） 日韓野外陶芸展出品（佐賀　世界炎の博覧会） （財）今右衛門古陶磁美術館の学芸員に就任
1997年（平成9年）	韓日現代陶芸交流展出品（韓国　昌原市） 出石　磁器トリエンナーレ受賞 日本陶芸展入選（～2011） 九州陶芸七人の会展出品 西部工芸展　鹿児島放送局賞受賞
1998年（平成10年）	佐賀銀行文化財団　新人賞受賞 日本伝統工芸展　工芸会会長賞受賞　正会員に推挙さる 佐賀新聞文化賞奨励賞受賞
2001年（平成13年）	クレイワークス二人展出品
2002年（平成14年）	14代　今泉今右衛門を襲名 色鍋島今右衛門技術保存会会長となる （財）今右衛門古陶磁美術館の理事長に就任 一水会陶芸部　会員優賞受賞
2003年（平成15年）	一水会陶芸部　会員優賞受賞 現代陶芸の華－西日本の作家を中心に－　招待出品（茨城県陶芸美術館）
2004年（平成16年）	日本伝統工芸展　東京都知事賞受賞
2007年（平成19年）	日本伝統工芸展　鑑査委員に推挙さる
2008年（平成20年）	西日本陶芸美術展　優秀賞受賞 MOA岡田茂吉賞　工芸部門　優秀賞受賞 第2回智美術館大賞　現代の茶陶　招待出品（菊池寛実記念智美術館）
2009年（平成21年）	東美アートフェア2009「一陰翳頌－今泉今右衛門＋前田昭博」出品 現代工芸への視点－装飾の力　招待出品（東京国立近代美術館工芸館） 紫綬褒章授章
2010年（平成22年）	第1回金沢・世界工芸トリエンナーレ　招待出品（金沢21世紀美術館他） 日本工芸会理事に推挙さる 第3回智美術館大賞　現代の茶陶　招待出品（菊池寛実記念智美術館）
2011年（平成23年）	日本伝統工芸展　鑑査委員に推挙さる Heart Art in ROME 2011　日伊芸術交流祭 特別企画展「ラ・ルーチェ展―現代日本造形の光」招待出品 （イタリア、インペリアル・フォーラム博物館）

（出展　ホームページ「今右衛門」より抜粋）

フジコー技報

創る

No.21
2013

目　　次

巻頭言

・夢の扉をひらくもの造り
ＪＦＥスチール株式会社 専務執行役員 東日本製鉄所長　丹村　洋一　1

随想

・不易流行に思うこと
公益財団法人 北九州産業学術推進機構事業推進部長　田中　規雄　3

技術解説

・高合金白鋳鉄の残留オーステナイトの分解挙動
久留米工業高等専門学校　材料工学科　教授　笹栗 信也　5

・応力拡大係数を用いた接着強度評価について
九州工業大学 大学院工学研究院　機械知能工学研究系　教授　野田 尚昭　11

・太陽電池モジュールの信頼性向上技術ならびに試験法開発
独立行政法人産業技術総合研究所　太陽光発電工学研究センター
連携研究体長　増田 淳　17

・大面積ワンショット接合技術への期待
大阪大学 接合科学研究所　教授 中田 一博　23

技術論文

・SiCセラミックス耐摩耗複合材料の開発及び活用
肖　陽、　花田 喜嗣、　永吉 英昭　26

・光触媒内蔵型空気清浄機（MaSSCクリーン）とオゾン脱臭機の諸特性とその比較
坂口 昇平、　山本 清司、　高巣 圭介、　焼山 なつみ、　永吉 英昭　33

・光酸化分解反応の数理モデル化と室内濃度低減性能の数値予測
山本 清司、　原賀 久人、　吉永 宏　38

・発電量と光透過量がコントロールされた色素増感太陽電池の作製
野村 大志郎、 坂口 昇平、 増住　大地、 志賀 真、 永吉 英昭　47

新製品・新技術

・摩擦圧接法による圧延ロール軸継ぎプロセス
木村　健治、 園田　晃大　53

・高性能光触媒製品 「MaSSC」 第４報
環境事業本部 取締役 若松響工場長　植田 勝裕　55

運営組織図　58

事業所・工場所在地　59

tsukuru

Fujico Technical Report 2013

No.21
2013

CONTENTS

Foreword

Yoichi Nimura 1

Memoir

Norio Tanaka 3

Commentary

- Decomposition behavior of retained austenite of high alloyed white cast iron
  Nobuya Sasaguri 5
- Debonding Strength Evaluation of Adhesive Structure in Terms of Stress Intensity Factor
  Nao-Aki Noda 11
- Improvement in reliability and development of test methods for photovoltaic modules
  Atsushi Masuda 17
- Prospect of One Shot Welding with Large Joint Cross-section
  Kazuhiro Nakata 23

Technical Paper

- Development of SiC Ceramics Composite Material for Wear Resistance and Its Applications
  Yang Xiao, Yoshitsugu Hanada, Hideaki Nagayoshi 26
- Characteristics and the comparison of Photocatalyst air cleaner (MaSSC clean) and ozone deodorization unit
  Shohei Sakaguchi, Kiyoshi Ymamoto, Keisuke Takasu, Natumi Yakiyama, Hideaki Nagayoshi 33
- Numerical Modeling and Prediction of Photocatalytic Decomposition Effect on the Improvement of IAQ
  Kiyoshi Yamamoto, Hisato Haraga, Hiroshi Yoshinaga 38
- Preparation of Dye-Sensitized Solar Cell which controlled a power generation rate and light transmittance
  Daishiro Nomura, Shohei Sakaguchi, Daichi Masuzumi, Makoto Shiga, Hideaki Nagayoshi 47

New Products and New Technology

- Development of shaft welding process of rolling mill roll by friction welding
  Kenji Kimura, Akio Sonoda 53
- High-Performance Photocatalystic Product, [MaSSC] No.4
  Katsuhiro Ueda 55

Organization 58

Address 59

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

巻　頭　言

フジコー技報第21号によせて

夢の扉をひらくもの造り

ＪＦＥスチール株式会社
専務執行役員 東日本製鉄所長

丹村　洋一
Yoichi Nimura

まず、今回　フジコー殿の第 21 号「創る」への寄稿の機会を与えていただき感謝をいたします。また、この技報が 1993 年の発刊以降、絶えることなく続けられてきたことこそが技術への思いと開発を重視される会社の姿勢の表れだと重ねて敬意をいたします。

さて、寄稿にあたり改めて最近のもの造りに対し感じていることを綴ってみたいと思います。私の勤務いたします JFE スチール東日本製鉄所千葉地区は臨海地で一環の製鉄業を始めて、今年で 61 年となりました。そして、今、川崎製鉄、NKK の統合を経て現在に至っております。その間に、オイルショック等の数々の障害を乗り越え脈々と鉄造りを続けてまいりました。また至近では、2011 年の東日本大震災の疵もいえない中での円高等々と、もの造りに対し決して良い環境とはいえませんが、中国を筆頭とする新興勢力との大競争時代を乗り切ろうと切磋琢磨している状況です。その大競争時代のなかで、差別化した製品を開発し世の中に出してこそ、生き残りのための技術といえます。

さて、この寄稿にあたり 2 つの事柄を紹介したいとおもっています。1 つは、フジコー殿の技術開発力のすばらしさを紹介した「夢の扉+」というテレビ番組であり、もう 1 つは鉄の建築物、構造物の写真集です。先の件は、皆さんすでにご存知の「光触媒の活用した製品の大量製造技術」であります。山本社長殿の数々の感動を発言・会話が紹介されていますが、10 年間もたゆまぬ夢への執念と継続力に敬意を表します。「赤字を続ける開発こそが、まねできない技術を生む」多少の言葉の違いはありますが、経営者の言葉が開発者の支援となる感動の言葉だと思います。ただ、忘れていけないのは、このような継続力のある開発者をたやさない人材を育ててゆく環境を継続することが重要性であると思います。先に私どもの製鉄所は 60 年の歴史を持つと述べましたが、今まさに世代交代の真っ只中技術継承が差し迫った課題となっています。知識のみならず開発への執念とか、極限を追求する熱意とか、いわゆるチャレンジする気持ちとかを絶やさない人間を育てで行くことが技術力の根源であることを忘れてはいけないのでしょう。この「夢の扉+」を拝見して技術力は人間力であり、それを支援する環境造りがもの造りには重要であると認識いたしました。

もう 1 つは、鉄の写真集です。　数多くの鉄の構造物、ビル、鉄橋、航空機…　に混じり製鉄所が掲載されております。いずれも、美しく時代を超越した作品であります。これらの多くは 1900 年代の初めに建設、製造されたもので、現在も私たちの生活に密着し使われている構造物が作品としてとりあげられています。作者の意図はともかく鉄を造る技術者としては、それぞれが、長い間、形状を失うことなく、初期の目的を全うしていることに感動を覚えます。一方、それぞれが作品と呼ぶに値する芸術品としての美しさをもっていることに感動を覚えます。鉄造りの技術者として、

何かしら形を有し、普遍的な美しさを維持することができる素材としての鉄に改めて魅力を感じ、その製造にたずさわるっていることに誇りをもつことができました。もの造りの技術伝承のキーワードは人間力と前述いたしましたが、もうひとつは、その造りに携わることに誇りを持つことだと思います。この写真集の鉄の芸術品は、製造に携わった数多くの技術者、現場の工員方々の誇りの結晶です。後世に残していきたいような価値ある作品を生む技術力を伝承する活動こそが、今の世代交代にもとめられているのだと認識いたします。

ところで、この作品集の中で朽ち果てた製鉄所の写真が被写体としてとりあげられています。製鉄所に働くものとして、なんとも寂しい光景です。1950年代に絶頂期を迎え、競争のない時代のなかで操業を続け新しい技術開発をせず、また技術導入を怠った結果の姿で、今は、カジノリゾートして運用されているそうです。たった 20 年間の市場の変化に対応できなかった結果です。すばらしい鉄の作品とよべるような構造物を製造していたにもかかわらず、きっと関わった人々は誇りを持って鉄造りに従事したはずでしょう。しかし、「夢の扉+」をひらく、こじ開けていく執念と未来に続くような技術開発を怠った姿です。

もの造り・創りには、技術の伝承の「人間力」、技術開発の「支援する環境」、造ることへの「誇り」、といずれも欠かすことのできない要素であることを感じています。大競争時代に生き残っていくには、私たちの技術が廃墟の姿として写真集の１ページに数十年後、いや　数年後に決して掲載されないためには、今　何が必要なのかを考え、議論する真っ只中にいるのだと思います。

改めて、フジコー殿の技報の寄稿に際して、市場を見失わないための製品、市場を生み出す製品を短期間で開発する技術開発をすることが今の日本の製鉄業の大競争時代を生き残っていくための条件であることを再認識したしだいです。そのためには、製造現場を預かる責任者として、まずは、人間力のある技術者、技能者を育成することを目指し活動をしていきたい決意を新たにいたしました。

最後に、フジコー殿が夢の扉を開くすばらしい技術力を引き続き持ち続け、今後、日本、世界の技術リーダーとして活躍されることを祈って私の巻頭言とさせていただきます。

【履歴書】

にむら　よういち
丹村　洋一

昭和２９年１月２２日生

【学　歴】

昭和５４年３月　早稲田大学大学院理工学研究科修士課程　資源及び金属工学専攻修了

【略　歴】

昭和５４年４月　日本鋼管株式会社入社
平成１２年４月　鉄鋼技術センター製鋼技術開発部経営スタッフ
平成１３年４月　エヌケーケー条鋼株式会社出向
平成１４年４月　日本鋼管株式会社 京浜製鉄所製鋼部長
平成１５年４月　ＪＦＥスチール株式会社　東日本製鉄所（千葉地区）製鋼部長
平成１８年４月　技術企画部主任部員（製鋼ＳＢＵリーダー）
平成２０年４月　常務執行役員 東日本製鉄所副所長
平成２３年４月　専務執行役員 東日本製鉄所長

随　想

公益財団法人 北九州産業学術推進機構
事業推進部長

不易流行に思うこと

田中　規雄
Norio Tanaka

北九州市役所に入職して今年で２５年になる。

ご存知のとおり、市役所の仕事は環境、教育、福祉など市民生活に関わる様々な業務を行っている。そのなかにあって、私は役所人生の大半を地域産業振興、特に工業振興に携わってきた。

配属当初は先輩に連れられて企業の製造現場に行くたびに新しい刺激を受けた。文系出身の私にとっては何もかもが初めて聞く言葉が多かった。「冶金」を「ちきん」と言っていた私にとって、製造現場で使われている言葉を聞き、理解することは非常に骨の折ることであった。

「金型」「溶接・溶射」「めっき」、「歩留まり」「ロット」「かんばん」、まるで異次元の世界に舞い降りたようであった。訪問した企業の担当の方や大学の先生から聞いた話をひたすらにメモを取り、役所に戻って辞書を引いて調べるという生活だった。当時はインターネットも普及しておらず、当然ウィキペディアもない時代。辞書で理解するのには限界があり、現場に再度足を運び、しつこく質問していたことを思い出す。随分とご迷惑をおかけしたのではないかと思うが、現場の方々は忙しい最中に時間を割いて、ていねいにわかりやすく説明してくれた。今にして思えば、その時の経験が現在の私の大きな知識基盤となり、現場主義という私の仕事観の礎になっていると思う。

現在は管理職という立場になり、現場に出ていく機会も少なくなったが、部下には「靴底を減らして現場に出ろ」「動いてなんぼ」と民間企業の営業部門さながらの叱咤激励をしている毎日である。

ところで、２５年も産業振興の仕事をしていると時代の変遷を感じるとともに、逆に変わらないものや回帰されたものがあることに気づかされる。２０年前の１９９０年代初期はバブル景気の崩壊により経済は停滞期に入っていたが、当時はその影響はあまり深刻に受け止められていなかった。「ＷＩＮＤＯＷＳ９５」の登場によりインターネットが爆発的に普及し、パソコンやそれに付随する半導体、電子部品が活況を呈した時代であった。

まさに軽薄短小がもてはやされていた時代であり、「重厚長大はもう古い」と産業構造の早期転換が声高に叫ばれていた。鉄の町である北九州も産業政策として、鉄に代わる新しい産業おこしに取り組みはじめたところであった。

現在はどうなっているのか？

大手電機メーカーはグローバル時代の中で競争にさらされ、巨額の赤字を計上し、半導体のＤＲＡＭを製造する日本企業はひとつもなくなった。当時はなくなることすら想像できなかった大手企業が整理・統合され、その名前が消えていく激変のなかにあって、力強く環境変化を乗り切った市内中小企業は多数あることも事実だ。これらの企業は劇的に業種転換を図ったものではないとつくづく感じる。

自社の保有する基本技術を大切にしながらも、新しい市場の開拓はもちろんのこと、取り扱う加工分野を拡げたり、不断の改善努力により生産性を高めたりなど様々な努力を行った結果である。

不易流行という言葉がある。私がその言葉を初めて知ったのは、ある市内中小企業の社長の経営理念の話を聞かせていただいた時だった。もともとこの言葉は俳諧の用語であり、松尾芭蕉が「奥の細道」で体得した概念を表すものである。言うまでもなく「不易」とはいつまでも変わらないことである。時代がどんなに移り変わっても変わらないもの、変えてはいけないものがあるということである。言いかえれば不変の真理である。

「流行」とはその名のごとく、時代〃〃の節目において変化していくこと、状況に応じて変えていかないといけないものがあるということである。

つまり、「不易流行」ということは本質を見誤らずに、いつまでも変化しない本質をベースに、常に自分の芯になるものを持ちつつ、新しい変化を取り入れ、それを重ねていくものと言える。単純に軽薄短小が良くて、重厚長大は古いというものではなく、ものの本質を見極めて自身を変化させていくことが非常に大切だと感じている。

欧米流ではM＆Aで新しい道を手っ取り早く取り込めばいいという考えがあるみたいであるが、果たして日本、特に地域の企業にこの手法が根付くかどうかは、甚だ疑問である。不易流行こそが環境変化に柔軟に対応し、事業継続していくための重要な切り口ではなかろうか。

フジコーさんの製品開発の取り組みはまさに不易流行、そのもののモデルではないかと思う。「溶接・溶射技術」という自社の本質となるコア技術を活かし、製鉄産業の変化に対応していきながら、一方でこのコア技術を新しい光触媒技術と融合させ、高殺菌や薄膜太陽電池分野など新しいものに挑戦していく。こうした姿は重厚長大のモノづくり産業にとって大きなモデルとなるものであり、今まで日本を支えていた基盤技術がいかに色々なものに応用可能であるかを指し示す「羅針盤」であると思う。

北九州市の産業が成長していくためには、この「不易流行」にヒントがあるのではないかと思う。

我々、ＦＡＩＳも微力ながらフジコーさんの技術開発の取り組みをご支援をさせていただいている。是非、開発した製品が経営の大きな柱となり、売上増につながっていくことを期待している。

流行語大賞ではないが、「じぇじぇじぇ」という驚くような成果があがり、我々の支援した成果が北九州市の雇用増加や地域経済の活性化となって、「１００倍返し」となっていくことを信じて疑わない。

私の生まれ育った郷土が不易流行により、今後も栄え、活力のある街になっていくため、日々老化していく心身を奮い立たせながら、今後も努力してまいりたい。

技術解説

高合金白鋳鉄の残留オーステナイトの分解挙動

Decomposition behavior of retained austenite of high alloyed white cast iron

久留米工業高等専門学校
材料工学科
教授

博士(工学)　笹栗 信也
Nobuya Sasaguri

1．まえがき

高クロム鋳鉄や多合金白鋳鉄などの高合金白鋳鉄は、鋳造時に M_7C_3、MC、M_2C 等の高硬度の炭化物を多量に晶出し、その後の熱処理によって基地も硬化するため、耐アブレッシブ摩耗性に優れている。そのため、熱間圧延ロールや鉱物粉砕用ミルのタイヤ及びライナなどの耐摩耗部材として使用されている。

同鋳鉄の耐摩耗性を含めた機械的性質は、鋳造時に晶出する炭化物の量や晶出形態に依存するとともに、基地組織にも大きく影響される。とくに基地中に存在する残留オーステナイト(γ_R)は、圧延ロール材に使用される場合には、靭性を増加させる効果もあるが、耐肌荒れ性の低下やスポーリングなどによる割れの原因となる[1), 2)]。一方、鉱物粉砕用ミルのタイヤなどに使用される場合には、γ_Rは耐摩耗性を増加させる効果がある[3), 4)]。そのため、使用目的に応じて製品中の残留オーステナイト量($V\gamma$)を制御することは極めて重要である。

そこで、ここでは 17%Cr 亜共晶鋳鉄及び Fe-5%Cr-5%Mo-5%W-5%V-C の多合金白鋳鉄について、 鋳造後の低温度での加熱処理（サブクリティカル処理）あるいは焼入れ後の焼戻しに伴うγ_Rの分解挙動とそれに伴う硬さ変化について研究した結果について紹介する。

2．高クロム鋳鉄のγ_Rの分解

高クロム鋳鉄は、鋳造まま、焼入れまま、鋳造後サブクリティカル処理、鋳造後焼入れ・焼戻し、焼なまし後焼入れ・焼戻し処理が行われるなど、様々な熱処理状態で使用される。このうち、鋳造後のサブクリティカル処理及び焼なまし後の焼入れ・焼戻し処理した 2 つの場合について、γ_Rの分解挙動について述べる。

2.1 サブクリティカル処理及び焼戻し後のミクロ組織変化

Fig.1 に 17%Cr-2%Mo 亜共晶鋳鉄をサブクリティカル処理した時の光学顕微鏡組織を示す。

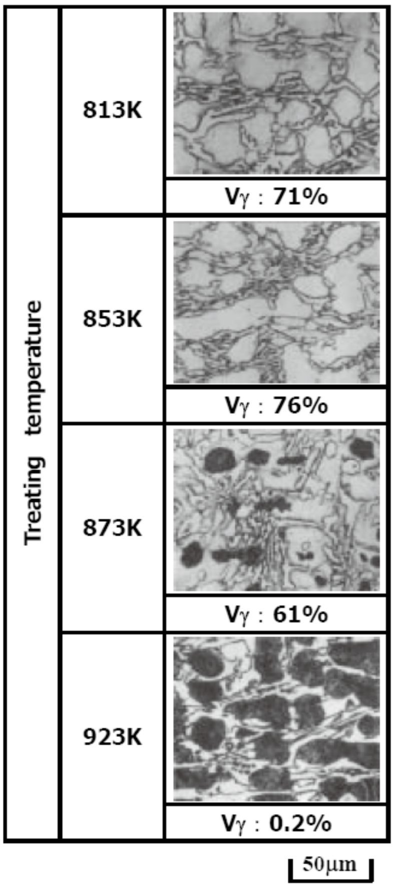


Fig.1 Effect of treating temperature on microstructure and volume fraction of retained austenite($V\gamma$) of heat-treated specimens from as-cast state. Holding time: 1.2 x 10^4 s

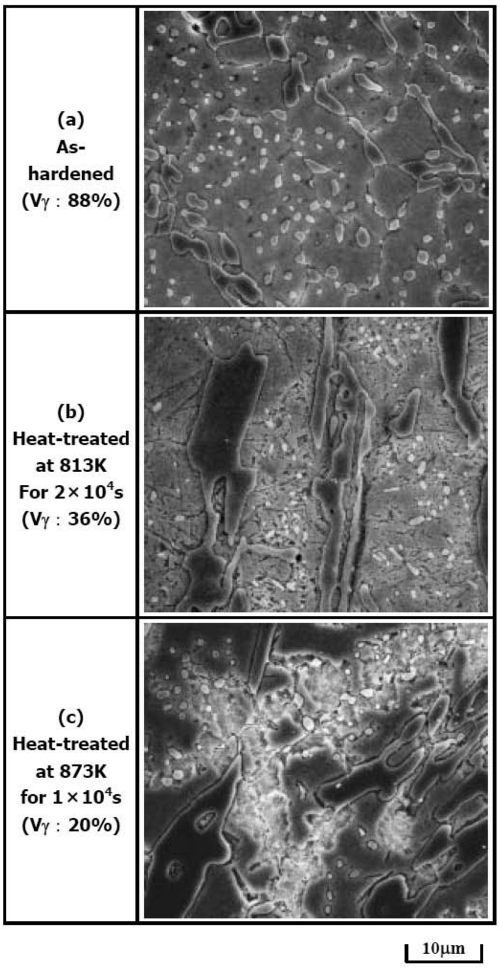


Fig.2 SEM microphotographs and volume fraction of retained austenite(Vγ) of as-hardened specimen from annealed state(a) and heat-treated specimens from as-hardened state (b) and (c).

また、Fig.2 に焼入れ・焼戻し処理時の金属組織の SEM 写真を示す。

いずれの場合も腐食液としてピクリン酸塩酸アルコールを用いている。鋳造状態あるいは焼入れ状態では、基地はほとんどγ_Rであるが、焼戻し温度が高くなるとともに、また、同じ処理温度でも保持時間が長くなるほど、γ_Rの分解が進み、黒く腐食された領域が拡大する。腐食された領域では、ベイナイトあるいはマルテンサイトと考えられる針状の組織や炭化物の析出及び Fig.3 に示すようなパーライト組織が観察される。このことから、γ_Rの分解は、炭化物の析出やパーライト変態が起り、不安定となったγ_Rの一部が処理後の冷却過程でベイナイトあるいはマルテンサイト変態して、進行すると考えられる。

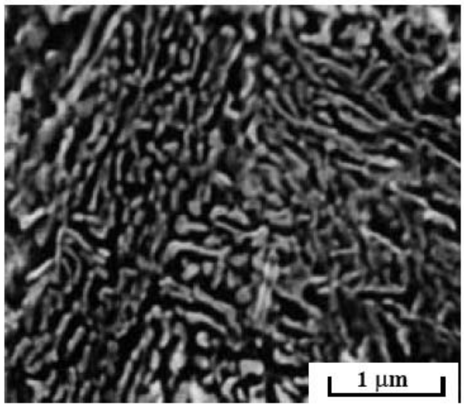


Fig.3 SEM microstructure of decomposed region of austenite in heat-treated specimen (Fig.2 (c)).

このようなサブクリティカル処理や焼戻し処理による組織変化は、Cr 量の高い 26%Cr 鋳鉄でも同様に起こる。

2.2 分解挙動

Fig.4 は 17%Cr-2%Mo 亜共晶鋳鉄をサブクリティカル及び焼戻し処理したときの各処理温度でのγ_Rの分解率(f)と保持時間(t)の関係を求めたものである。分解率は、(1) 式で定義され、V_γは X 線回折により求めた。

$f = (V_b - V_a)/V_b$ －－－(1)

V_b:処理前の Vγ、V_a:処理後の Vγ

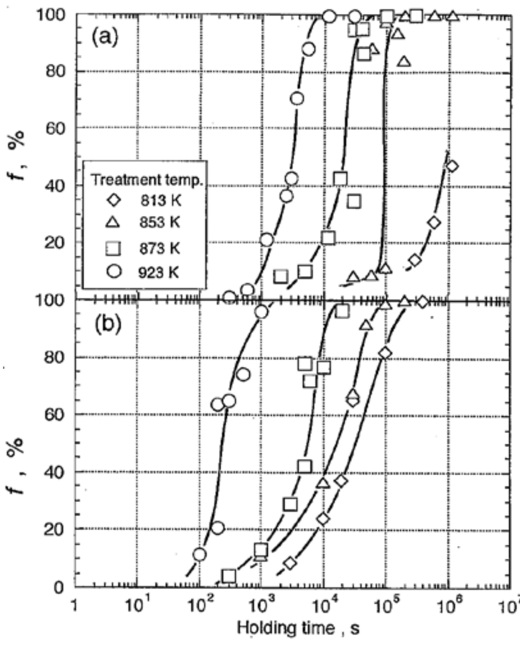


Fig.4 Relationship between decomposition ratio(f)of retained austenite and holding time. (a)As-cast specimen, (b) Hardened specimen from annealed state. (Hardening temp.:1423K)

いずれの場合も、f は各加熱温度に関わらず保持時間 t の増加とともに S 字状に上昇している。この挙動は、再結晶や鋼の等温変態と同じであり、γ_Rの分解が、パーライトあるいは炭化物の等温析出によって進行すると考えることができる。 Fig.5 は Fig.4 に示した各試料の f-t 曲線から処理温度毎にγ_Rの分解の開始(D_S、分解率 10%)及び終了(D_f、分解率 90%)の時間を求めたものである。これから、鋳造状態でのγ_Rの方が、焼入れ状態のγ_Rよりも分解が遅れることがわかる。後述するように、最高硬さが得られる時の V_γは 10%程度であり、初期の V_γがわかれば、本図から各処理温度での最高硬さを得るときの保持時間を推定することができる。

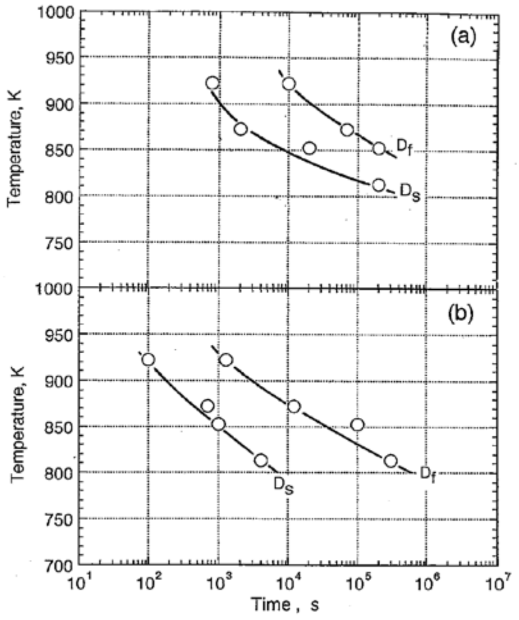


Fig.5 Time-Temperature-Decomposition curves of retained austenite by heat treatment. (a)As-cast specimen, (b) Hardened specimen from annealed state. (Hardening temp.:1423K)

2.3 γ_R分解の活性化エネルギー

鋳造後のサブクリティカル処理あるいは焼入れ後の焼戻し処理のいずれの場合もγ_Rの分解は等温変態で進んでいることから、この時の、分解の速度式は、(2)式の JMAK[5]の式で表されると考えられる。

$$f = 1 - \exp\{-(Kt)^n\} \quad \text{--------} \quad (2)$$

ここで f ：γ_Rの分解率、t：保持時間、K：温度依存の反応速度定数、n：定数

(2)式を変形し、2 回対数をとって、f を t に対してプロットすると K を求めることができる。これから、γ_Rの分解のための活性化エネルギーを求めると、鋳放し試料で約 354kJ/mol、焼入れ・焼戻し試料で約 278kJ/mol となる。Ni を含有する 17%Cr 鋳鉄や Mo や Ni を含有する 26%Cr 鋳鉄でも同様の値が得られており、いずれの試料でも鋳放し状態ではオーステナイト中に合金元素が多く含まれるために、γ_Rがより安定で分解しにくいことが明らかである。

2.4 サブクリティカル処理及び焼戻しに伴う硬さ変化

サブクリティカル及び焼戻し処理のいずれの場合も、γ_Rの分解で、パーライトや炭化物の析出が起り、不安定となったγ_Rがその後の冷却でベイナイトあるいはマルテンサイト変態するため、2 次硬化を示す。Fig.6 は、17%Cr-2%Mo 亜共晶鋳鉄を、鋳放し状態あるいは焼入れ状態から種々の温度で加熱した時の硬さ変化を示している。いずれの場合も、保持時間の増加とともに硬さは上昇し、最高硬さを示した後低下する。Fig.6(a)及び(b)を比較すると、鋳放し状態からの加熱では、2 次硬化の割合が小さい。この現象は 26%Cr 鋳鉄でも同様であり、高硬度を得るには、焼入れ・焼戻し処理をする必要がある。

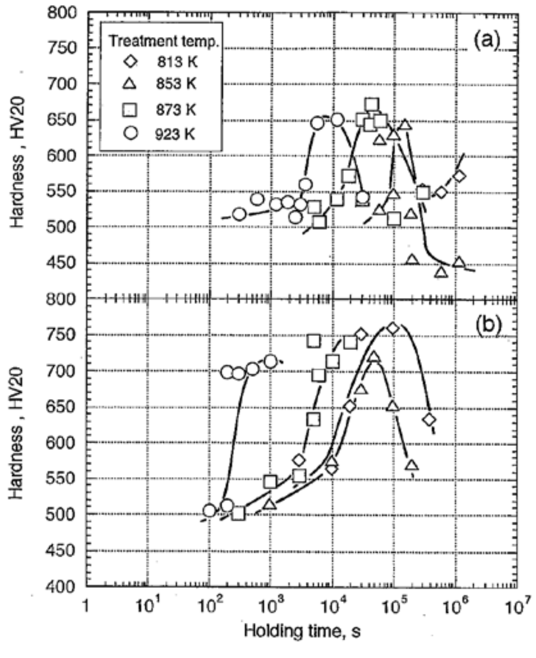


Fig.6 Effect of treating temperature on relationship between macro-hardness and holding time and heat treatment temperature. (a) As-cast specimen, (b) hardened specimen from annealed state. (Hardening temp.:1423K)

最高硬さとその時のγRとの関係を求めると、Fig.7に示すように、最高硬さは、γRが10%程度の場合に得られる。このような結果についても、その他の17%Crや26%Cr鋳鉄についても認められている。

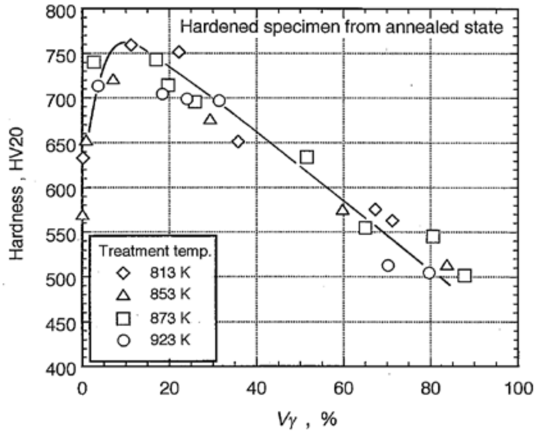


Fig.7 Relationship between macro-hardness and volume fraction of retained austenite (Vγ) of heat treated specimens. (Hardening temp.:1423K)

3. 多合金白鋳鉄のγRの分解

多合金白鋳鉄の場合、通常鋳造後焼なましを行い、その後焼入れ・焼戻し処理が実施されるために、ここでは、上記の場合におけるγRの分解挙動について述べる。

3.1 焼戻し処理後のミクロ組織変化

Fig.8に2.41%Cの多合金白鋳鉄の焼入れ及び焼戻し組織を示す。焼入れ状態で平坦に見えるγRが焼戻しによって減少し、マルテンサイトあるいはベイナイトと考えられる針状組織が増加している。

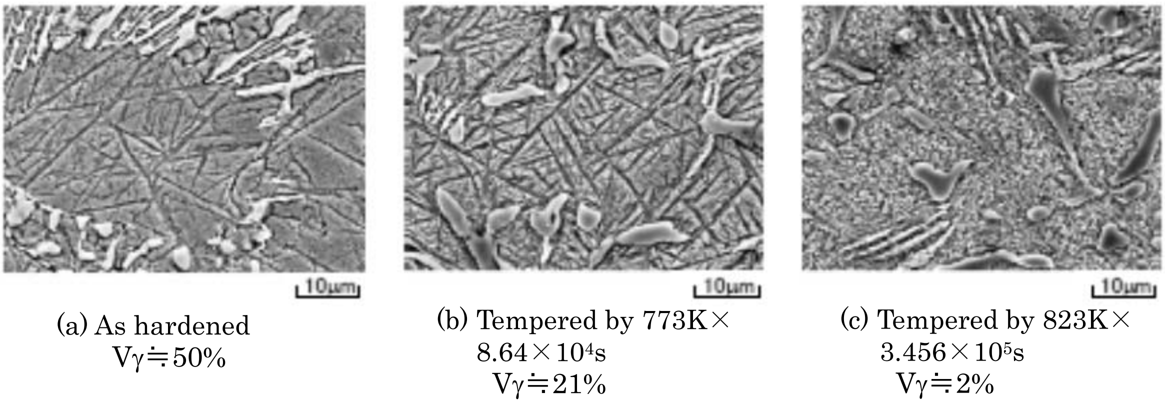
これは、炭化物の析出によって、オーステナイト中のC及び合金元素濃度が低下し、Ms点が上昇するために、処理後の冷却時にマルテンサイトあるいはベイナイト変態したためである。さらに焼戻しが進むと、基地中に多くの炭化物の析出及び凝集が起る。なお、焼戻しによって析出する炭化物は、M_6C、MC及びM_7C_3である[6)]。

3.2 γRの分解挙動

Fig.9は2.13%Cの多合金白鋳鉄の焼戻し処理によるγRの分解率fと保持時間tとの関係を示している。高クロム鋳鉄と同様に、fは保持時間tの増加とともに、S字状に増加する。この曲線から分解の開始(D_S、分解率10%)及び終了(D_f、分解率90%)時間を求めると、Fig.10に示すようになる。後述するように、多合金白鋳鉄でも焼戻しによって最高硬さが得られる時のVγは5～10%であるため、この図から初期のVγがわかれば、最高硬さを得る時の焼戻しに必要な保持時間の推測が可能である。

また、C量が多くなると、分解終了までの時間が長くなる。

なお、高クロム鋳鉄と同様に、分解の活性化エネルギーを求めると、2.13%C試料で約293kJ/mol、2.41%C試料では約244kJ/molとなる。これらの値は、オーステナイト中のFe、Cr、Mo、W、Vの拡散の活性化エネルギーに近い値であり、分解はこれらの元素のオーステナイト中の拡散に支配されると考えられる。



(a) As hardened
Vγ≒50%

(b) Tempered by 773K×
8.64×10^4s
Vγ≒21%

(c) Tempered by 823K×
3.456×10^5s
Vγ≒2%

Fig. 8 Variation of microstructure associated with tempering condition. (Hardening temp.:1373K, C:2.41%)

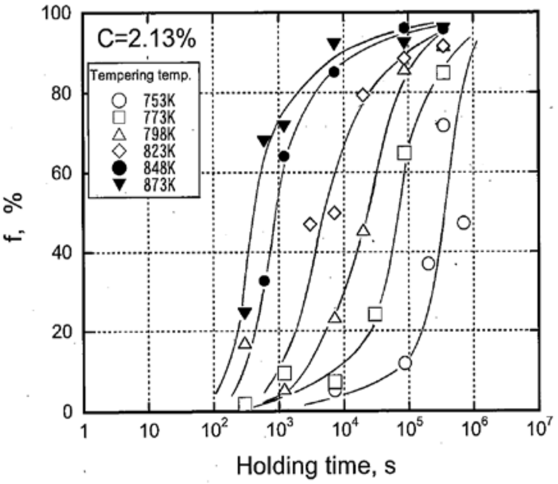


Fig.9 Relationship between holding time at tempering temperature and decomposition ratio of retained austenite(f). (Hardening temp.:1373K)

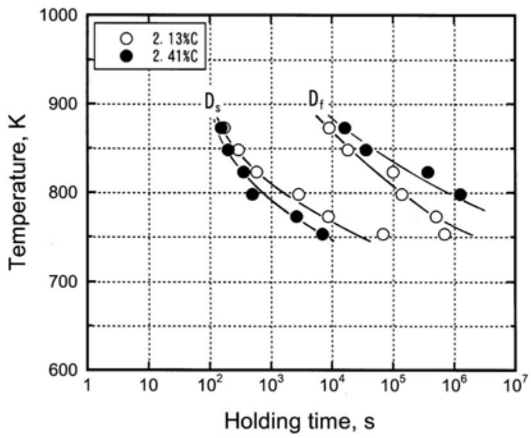


Fig.10 Time-Temperature-Decomposition curves of retained austenite in specimens. (Hardening temp.:1373K)

3.3　焼戻しによる硬さ変化と焼戻しパラメータとの関係

Fig. 11 に焼戻しによる硬さ変化の一例を示す。いずれの焼戻し温度の場合も高クロム鋳鉄の場合と同様に、明らかに 2 次硬化を示し、焼戻し温度の低下とともに、2 次硬化を示す時の保持時間は長時間側へ移動する。

本合金系と同様な合金元素を有する高速度鋼などでは、焼戻し後の硬さは、焼戻しパラメータ (P) で整理できることが多い。そこで、多合金白鋳鉄の場合も焼戻し後の硬さを P で整理すると、Fig. 12 に示すように、うまく整理できる。

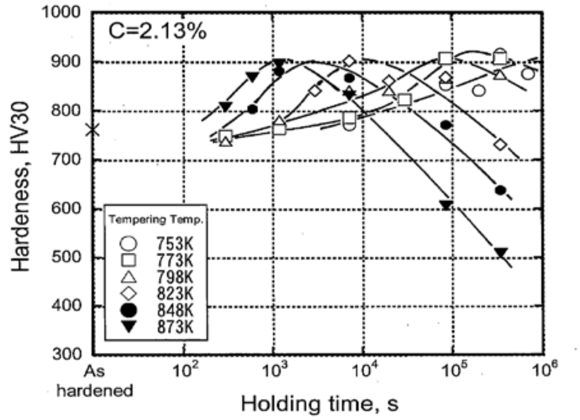


Fig.11 Effect of tempering temperature and holding time on macro-hardness of specimens. (Hardening temp.:1373K)

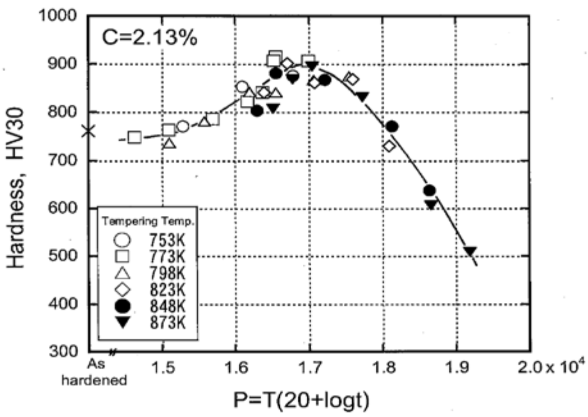


Fig.12 Relationship between macro-hardness of tempered specimens and tempering parameter P. (Hardening temp.:1373K)

3.4　最高硬さと Vγとの関係

最高硬さと焼戻し後の Vγとの関係を求めると、Fig. 13 に示すようになり、高クロム鋳鉄の場合と同様に最高硬さは Vγが 5～10%の時に現れる。この傾向は、C 量が 2.41% の時も同様である。

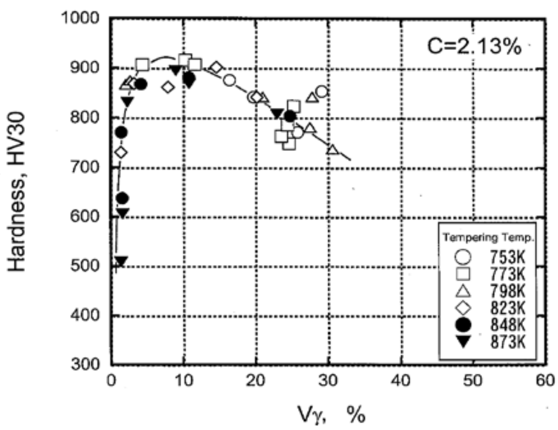


Fig.13 Relationship between macro-hardness and volume fraction of retained austenite(Vg) of tempered specimens. (Hardening temp.:1373K)

４．おわりに

高クロム鋳鉄や多合金白鋳鉄は，鋳造時や焼入れ時に多量のγ_Rを含有するため、材料の特性を十分に発揮させるためには、これを制御することが重要であると考え、これまでの研究データを紹介した。研究データを羅列する形になったが、何かの参考になれば幸いである。

参考文献

1) 橋本隆, 片山博彰, 森川長，中川義弘：鋳物 63（1991）622
2) O. N. Dogan and J. A. Hawk, AFS Transactions,105 (1997) 167
3) I. R.SARE and B. K.ARNOLD:Metallurgical and Materials Transactions A, 26 (1995) 357
4) F. Maratray and A. Poulaion: AFS Transactions, 90 (1982) 795
5) 西村富隆，新山善之：　熱処理 17（1977）236
6) 橋本光生, 久保修, 笹栗信也, 松原安宏：鋳造工学 76（2004）205

技術解説

応力拡大係数を用いた接着強度評価について

Debonding Strength Evaluation of Adhesive Structure in Terms of Stress Intensity Factor

九州工業大学　大学院工学研究院
機械知能工学研究系
教授

工学博士　野田　尚昭
Nao-Aki Noda

1．はじめに

接着剤接合法は、溶接やボルト接合などに比べて、異種材料間の接合が可能で密閉性がよく、しかも軽量化や省スペースが図られるため、航空機や自動車用外板や電子機器における接合などでの用途が拡がっている。そのため、接着剤の性能をより正確に評価することが求められている。ここでは、界面のはく離強度評価の一つとして、接合界面上に仮想的なき裂（仮想き裂）を想定した応力拡大係数によるはく離強度の評価について紹介する。

まず初めに２次元問題における通常の均質材の応力拡大係数について紹介する。次に界面の応力拡大係数と、その応用として接着構造の応力拡大係数によるはく離強度評価について解説する。ここでの応力拡大係数は強度評価に大きな影響をもつ引張方向に直交する面を引き裂く強度を対象とする K_I タイプを中心に述べる。また、ここで考える界面き裂は、実際のき裂ではなく強度評価のための仮想的なき裂である。

2．通常のき裂における応力拡大係数について

応力拡大係数とはき裂先端付近の応力状態をより正確に予想するために使われる係数であり次式(1)によって定義される。

$$K_I = \lim_{r \to 0} \sqrt{2\pi r}\sigma_y(r) \tag{1}$$

$\sigma_y(r)$ は r のとり方で大きく変わるが $\sqrt{2\pi r}\sigma_y(r)$ は r が小さいときには r にほぼ無関係となるから、この式中の r を 0 とおいたもので応力集中の強さを求めればよい。代表的なき裂を有する均質材の応力拡大係数として、たとえば図１に示すようなものがある[(1),(2)]。図１(a)の無限板の内部き裂の応力拡大係数は、式(2)で表される。ここで、K_I, K_{II} は応力拡大係数であり、σ, τ は、遠方での応力、a はき裂長さである。

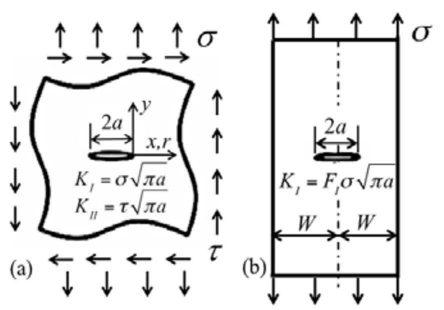
図１(b)に示される有限幅板の中央き裂と図１(c)に示される有限幅板における縁き裂の応力拡大係数は次式で定義される。

$$K_I = F(\lambda)\sigma\sqrt{\pi a},\ \lambda = a/W \tag{2}$$

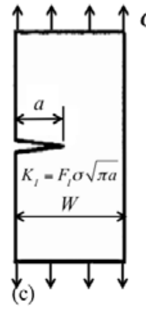
このとき、それぞれの無次元化応力拡大係数は(3a)、(3b)で定義される。

$$F(\lambda) \cong (1 - 0.025\lambda^2 + 0.06\lambda^4)\sqrt{\sec(\pi\lambda/2)} \tag{3a}$$

$$F(\lambda) \cong \sqrt{2/\pi\lambda \tan(\pi\lambda/2)} \times (0.752 + 2.02\lambda + 0.37(1-\sin(\pi\lambda/2))^3)/\cos(\pi\lambda/2) \tag{3b}$$



a/W	F_I
0	1.0
0.1	1.0060
0.2	1.0246
0.3	1.0577
0.4	1.1094
0.5	1.1867
0.6	1.3033
0.7	1.4882
0.8	1.8160
0.9	2.577
→1	→∞



a/W	F_I
0	1.1215
0.1	1.189
0.2	1.367
0.3	1.659
0.4	2.111
0.5	2.823
0.6	4.032
0.7	6.355
0.8	11.95
0.9	34.62
→1	→∞

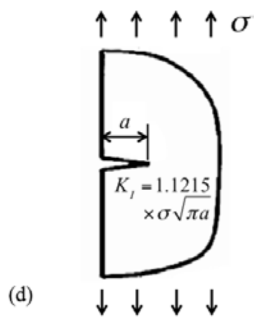


図１(a)無限接合板の内部き裂 (b)中央き裂を有する有限幅接合板 (c)縁き裂を有する有限幅接合板 (d)半無限接合板の縁き裂

図１(d)の半無限板の縁き裂の応力拡大係数は、式(4)で表される。

$$K_I = 1.1215\sigma\sqrt{\pi a} \tag{4}$$

３．異材接合界面き裂の応力拡大係数について

3.1 界面き裂の応力拡大係数の求め方

異種接合材の界面き裂先端の応力場は、２章で述べた均質材中のき裂の場合とは異なり解の大部分が振動しながら発散してゆく漸近特性をき裂先端に持っている。すなわち図２(b)に示す接合界面上の応力をσ_y, τ_{xy}とすると、界面き裂の応力拡大係数は次式で定義される。

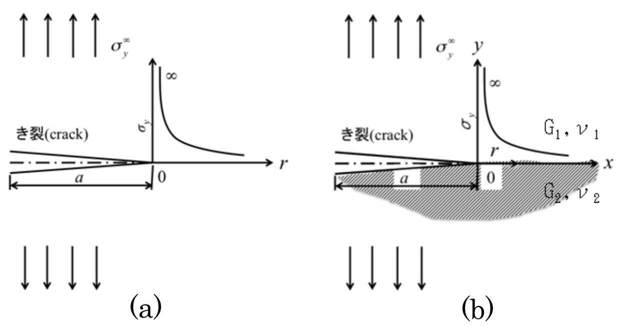


図２ (a)均質材の応力集中 (b)接合界面の応力集中

$$K_I + iK_{II} = \lim_{r \to 0}\left(\sigma_y + i\tau_{xy}\right)\sqrt{2\pi r}\left(\frac{r}{2a}\right)^{-i\varepsilon}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2\pi}\ln\left[\left(\frac{\kappa_1}{G_1}+\frac{1}{G_2}\right)\Big/\left(\frac{\kappa_2}{G_2}+\frac{1}{G_1}\right)\right]$$

$$\kappa_m = \begin{cases}\left(3-\nu_m\right)/\left(1+\nu_m\right) & (\text{平面応力}) \\ 3-4\nu_m & (\text{平面ひずみ})\end{cases} \quad (m = 1, 2)$$

ν_m：ポアソン比 ,G_m：横弾性係数 (5)

界面き裂の応力拡大係数として最もよく知られているのは、次式(6)により表される無限接合板中の界面き裂が内圧σを受ける場合(図３(a))の結果である。

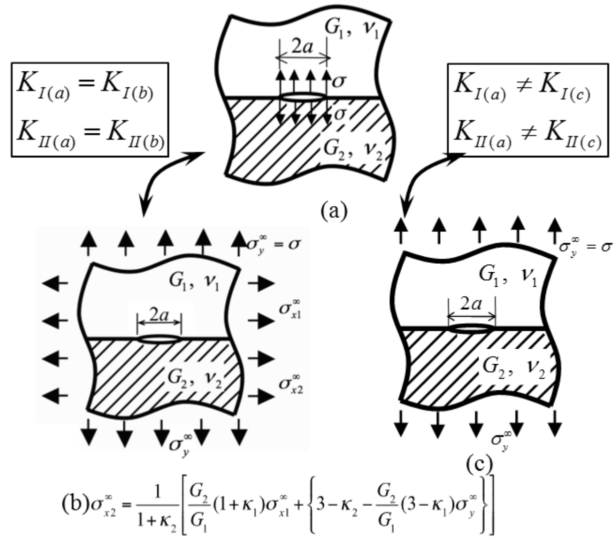


図３(a) 内圧σを受ける無限接合板中の界面き裂 (b) $\sigma_y^\infty = \sigma$およびσ_{x1}^∞, σ_{x2}^∞を受ける無限接合板中の界面き裂 (c) $\sigma_y^\infty = \sigma$を受ける無限接合板中の界面き裂

$$K_I + iK_{II} = \left(F_I + iF_{II}\right)\left(1+2i\varepsilon\right)\sigma\sqrt{\pi a},\ F_I = 1,\ F_{II} = 0 \tag{6}$$

図３(b)に示すように，この内圧の解は界面で x 方向のひずみが等しくなる($\varepsilon_{x1} = \varepsilon_{x2}$)ように、$\sigma_y^\infty = \sigma$および$\sigma_{x1}^\infty$, σ_{x2}^∞を作用させる場合の結果と等しい。ここで重要な点は、図３(a)と図３(b)のK_I, K_{II}は等しいが、図３(c)のそれは等しくないことである。

代表的な界面き裂の応力拡大係数の問題として、たとえば図４(a)、(b)、(c)に示すように界面に中央き裂を有する有限接合板、界面に縁き裂を有する有限接合板及び半無限板の問題がある。

3.2 界面の中央にき裂がある場合

中央界面き裂を有する有限幅接合板（図４(a)）の問題はこれまでにも多く解析され、その結果は表１に示すように大体において一致している。

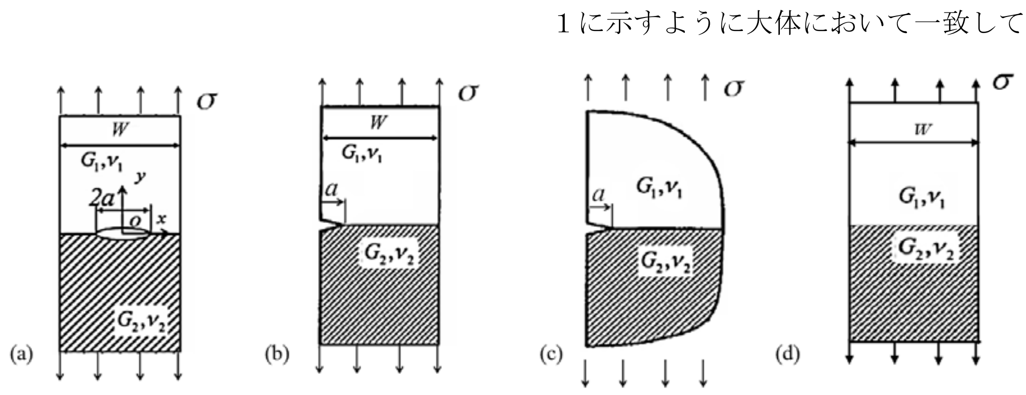


図４ (a) 界面に中央き裂を有する有限幅接合板 (b) 界面に縁き裂を有する有限幅接合板
(c) 界面に縁き裂を有する半無限接合板（図４(b)で a/W <10^{-3} の範囲の極限）
(d) き裂のない有限幅接合板

表1　界面き裂を有する有限接合板の解析結果
(図 4(a): $(\alpha, \beta) = (0.6, 0.17)$　図 6 参照)

G_2/G_1	a/W	F_I			
		Oda(4)	Mat.(5)	Yuki(6)	Ikeda(7)
4	→0	?	?	?	?
	0.1	0.987	0.981	0.983	0.987
	0.2	1.006	1.006	1.005	1.006
	0.3	1.038	1.037	1.038	1.031
	0.4	1.088	1.086	1.088	1.089
	0.5	1.161	1.163	1.162	1.163

表１で a/W→0 の極限を考えると，F_{II}→0 となりそうであるけれども F_I→1 とはならないことがわかる。これは図３で示したように、図４(a)で a/W→0 の極限である y 方向一軸引張りを受ける無限接合板の解図３(c)が、内圧の解図３(a)と異なるためである。

図４の問題の解析は、これまで特定の材料組合せに限定されていた。そこで、任意の材料組合せに対して考察した結果[3]を以下に述べる。有限要素法解析により得られるき裂先端の節点の値を用いて、基準解との比をとることにより応力拡大係数を決定する方法[3]を利用して求めたものである。なお、基準解とはすでに体積法(BEM)によって高精度に求められた解である。まず、最も基本的な図３(a)に示す無限接合板中の中央界面き裂が任意材料の組合せに対する応力拡大係数 K_I，K_{II} に及ぼす材料組合せの影響を示す。以下で用いられる α, β は式(7)で定義される Dundurs の複合材料パラメーターである。図４のような板の接着問題では材料 1、2 で合計 6 つの弾性定数が存在するが、α, β が同じなら同じ解になることが証明されている。

$$\alpha = \frac{G_1(\kappa_2+1)-G_2(\kappa_1+1)}{G_1(\kappa_2+1)+G_2(\kappa_1+1)},\ \beta = \frac{G_1(\kappa_2-1)-G_2(\kappa_1-1)}{G_1(\kappa_2+1)+G_2(\kappa_1+1)} \quad (7)$$

図５に種々の材料組み合せに対して (α, β) の存在する範囲を示す。図５の平行四辺形の内側の α, β の範囲のみその組合せが存在する。よって (α, β) の存在範囲に対して結果を示せば任意の材料組み合わせの解となる。図６に (α, β) の存在範囲における F_I の値を示す。図６より、$\alpha = 0.2, \beta = 0.3$ の場合に最大値 $F_{I,max}$＝1.036 がえられ、$\alpha = 1.0, \beta = 0$ の場合では、最小値 $F_{I,min}$=0.882 がえられる。また、常に F_{II}＝0 である。すなわち，あらゆる材料組合せにおいて遠方で y 方向一軸引張応力 σ=1 を受ける界面き裂の F_I は、それぞれの材料組合せで内圧 σ=0.882～1.036 を受ける界面き裂の F_I に相当する。図６より、$\alpha = 0.6$ の数値を β の変化に対して読み取りグラフ用紙に x 軸を β、y 軸を F_I としてプロットすることにより $\beta = 0.17$ での F_I を求めると F_I =0.969 となる。これがこれまでの文献では示されていなかった表１での a/W→0 における F_I の値である。

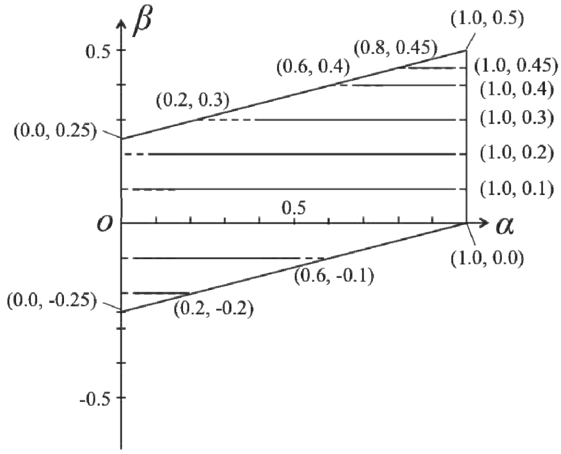


図５　α, β の存在する範囲

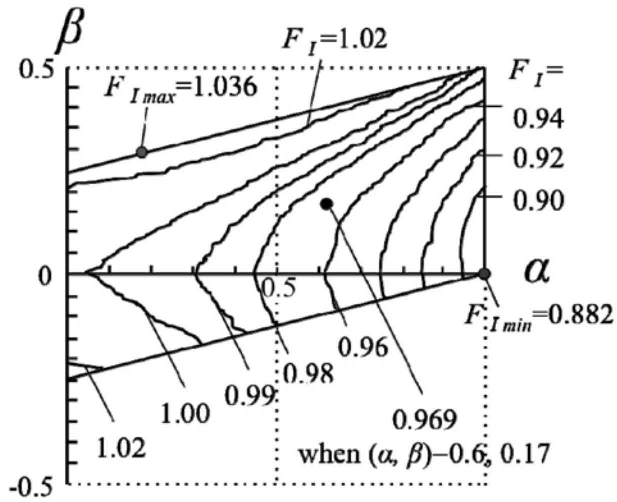


図６　y 方向一軸引張りを受ける無限接合板の $F_{I,max}$, $F_{I,min}$　(図 4(a)で a/W→0)

４．異材接合縁に界面き裂がある場合の応力拡大係数について

異なる材料を接合した場合にも、界面の剥離は通常接合端部から開始され、内部へ進展する。したがって、図４(b)に示すような縁界面き裂を有する有限接合板の問題も基本的な界面き裂問題であり、これまでにも表２に示すように多くの解析結果があ

表２　縁界面き裂を有する有限接合板の解析結果（図 4(b)：$(\alpha, \beta) = (0.6, 0.17)$ 図６参照）

G_2/G_1	a/W	F_I			
		Oda(4)	Mat.(5)	Yuki(6)	Ikeda(7)
4	→0	?	?	?	?
	0.1	1.207	1.199	1.201	1.209
	0.2	1.365	1.368	1.387	1.368
	0.3	1.644	1.655	1.653	1.654
	0.4	2.093	2.102	2.1	2.101
	0.5	2.791	2.806	2.807	2.807

る(4)～(7)。

しかし、表１と同様に表２もこれまでには $a/W \to 0$ の極限の結果があたえられていなかったので、最近著者らはその極限の解を考察した(8),(9)。また、図４(b)を任意の材料組合せに対して解析し、その応力拡大係数を考察した。また図４(c)の界面き裂を有する半無限接合板の問題についても考察を行った。$a/W < 10^{-3}$ で以下の関係が成立する。

$$F_I \cdot (a/W)^{1-\lambda} = C_I \tag{8}$$

ここで λ は図４(d)のき裂の無い接合板端部の応力特異性指数であり、その特異性の有無から式(9)が説明できる。

$$\begin{aligned}
&\text{領域(1)}\quad \alpha(\alpha-2\beta) > 0 : F_I,\, F_{II} \to \infty,\ (\lambda < 1)\\
&\text{領域(2)}\quad \alpha(\alpha-2\beta) = 0 : F_I,\, F_{II} \to \text{有限},\ (\lambda = 0)\\
&\text{領域(3)}\quad \alpha(\alpha-2\beta) < 0 : F_I,\, F_{II} \to 0
\end{aligned} \tag{9}$$

表２の $(\alpha, \beta) = (0.6, 0.17)$ では図４(d)の接合端部に特異性が生じるので、これまでの文献(4)～(7)では示されていなかった $a/W \to 0$ での F_I は∞となる。図７に $a/W \to 0$ の解としてすべての α, β に対する C_I を図示する。

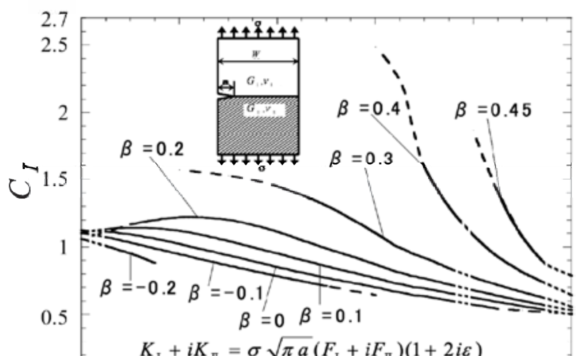


図７　縁界面き裂を有する有限接合板の C_I

図８は、実際の材料組み合わせを基に、それぞれの組み合わせの α, β を表したものである。図４(d)の接合端部の特異性に注目した場合、斜線部分は $\alpha(\alpha-2\beta) < 0$ となり図８で特異性がない領域であり、灰色部分は $\alpha(\alpha-2\beta) > 0$ となり特異性が存在する領域（１）である。また、境目は $\alpha(\alpha-2\beta) = 0$ となる場合領域（２）である。

例えば、Ceramics/Ceramics の組み合わせにおいて Si_3N_4 $(E = 304GPa,\ \nu = 0.27)$ と MgO $(E = 304GPa,\ \nu = 0.175)$ の組み合わせでは、$\alpha = 0.023,\ \beta = 0.048$ で $\alpha(\alpha-2\beta) = -0.00172$ となり領域(3)に存在する。しかし、Al_2O_3 $(E = 359GPa, \nu = 0.20)$ と MgO の組み合わせでは、$\alpha = 0.089,\ \ \beta = 0.044$ で $\alpha(\alpha-2\beta) = 0.00015$ となり領域(1)に存在するので破壊が生じやすい。

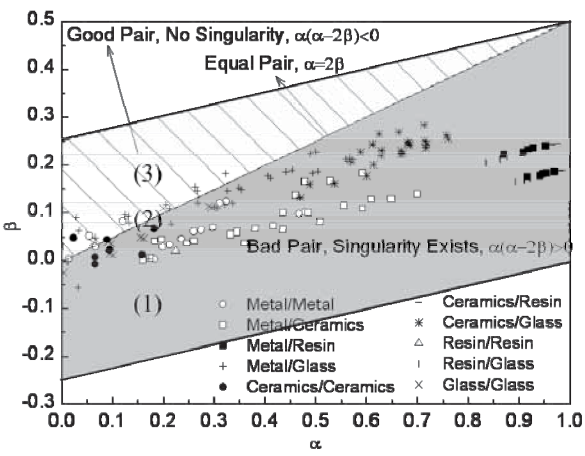


図８　実際の材料組み合わせにおける α, β

表３　接着接合板の引張試験の実験結果(10)

h [mm]	h/W	Measured values [MPa]					Average [MPa]
0.05	0.0039	47.7	50.0	58.4	63.5	66.5	57.2
0.1	0.0078	44.3	49.8	52.0	57.0	63.5	53.3
0.3	0.024	28.6	30.8	32.5	34.2	36.5	32.5
0.6	0.047	21.9	24.8	25.2	28.2	29.6	25.9
1.0	0.079	21.5	21.5	21.9	23.5	24.4	22.6
2.0	0.16	14.8	18.2	18.1	19.9	20.9	18.4
5.0	0.39	11.4	11.4	13.6	15.0	15.6	13.4

５．接着界面のはく離強度評価への応力拡大係数の適用

表３に接着接合板の接着強度 σ_y の実験結果(10)を示す。材料には被着材として S35C $(E_1 = 210GPa,\ \nu_1 = 0.30)$、接着剤として Epikote828 $(E_2 = 3.14GPa,\ \nu_1 = 0.37)$ を用いる。このとき、$\alpha = 0.969,\ \beta = 0.199,\ \lambda = 0.685$ であり、図９に試験

片寸法と実験結果を示す。図９より、h/W が大きくなると引張強さσ_yは急激に小さくなる。そこで、特異応力場の観点から接着強度を考察する。図 10 に仮想き裂モデルを示す。実験で用いられたそれぞれの接着層厚さ h/W に対して無次元化応力拡大係数 F_Iの値を求め表４に示す。ここでは、仮想き裂の相対長さ a/W=0.01 を仮定して考察する。F_Iの値と表３の接着強度σ_cより、式(10)からそれぞれの接着層厚さ h/W におけるK_{Ic}の平均値を求め表４に示す。

$$K_{Ic} = F_I\,\sigma_c\sqrt{\pi a} \tag{10}$$

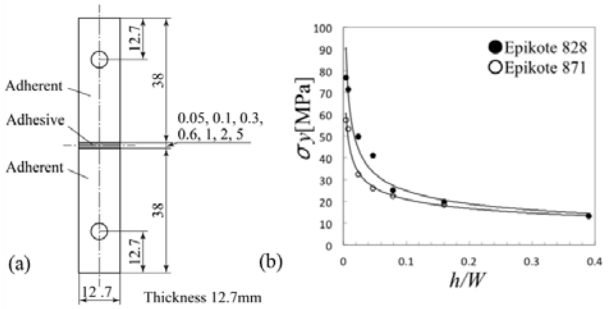


図９　(a)試験片寸法
(b)接着層厚さ h/W と接着強度σ_yの関係

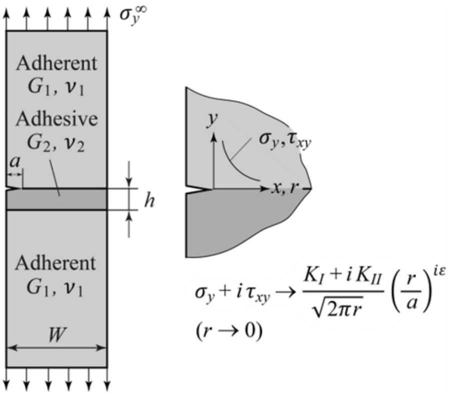


図 10　仮想き裂モデル

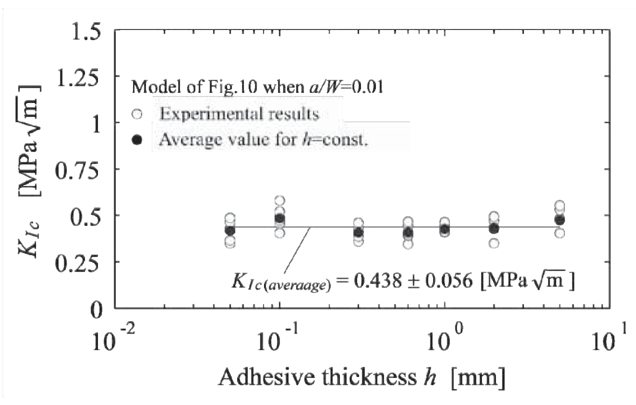


図 11　破壊じん性値K_{Ic}と接着層厚さ h との関係

図 11 にき裂の相対長さ a/W=0.01 の部分はく離モデルの破壊じん性値K_{Ic}と接着層厚さ h との関係を示す。表４より部分はく離モデルにおける破壊じん性値K_{Ic}の平均値と標準偏差は a/W=0.01 で$K_{Ic(average)}$=0.438±0.056 [MPa$\sqrt{\mathrm{m}}$]である。このような部分はく離モデルを用いて、特異応力場の観点から接着強度が破壊じん性値 K_{Ic}=一定で評価できる。この概念を用いることにより、接着構造部の強度設計においてより簡便で精度の高い評価が可能となる。

表４　それぞれの接着層厚さ h/W での無次元化応力拡大係数 F_Iと破壊じん性値 K_{Ic}

h/W	σ_c [MPa]	$a/W=0.01$		$a/W=0.1$	
		F_I	K_{Ic} [MPa$\sqrt{\mathrm{m}}$]	F_I	K_{Ic} [MPa$\sqrt{\mathrm{m}}$]
0.001	—	0.266	—	0.231	—
0.0039	52.7	0.364	0.419	0.255	0.856
0.0079	53.5	0.460	0.487	0.283	0.914
0.01	—	0.509	—	0.300	—
0.024	32.5	0.660	0.410	0.358	0.765
0.047	25.9	0.810	0.409	0.459	0.783
0.079	22.6	0.990	0.429	0.600	0.825
0.1	—	1.091	—	0.663	—
0.16	18.4	1.300	0.435	0.790	0.863
0.39	13.4	1.90	0.475	1.100	0.899
0.5	—	2.102	—	1.186	—
–	–	–	average 0.438	–	average 0.844

参考文献

(1) 石田誠:き裂の弾性解析と応力拡大係数(1976), p.145.

(2) 野田 尚昭, 荒木 清己, F. Erdogan:日本機械学会論文集Ａ編，Vol. 57, No. 537 (1991), pp. 1102-1109.

(3) 野田 尚昭, 張 玉, 高石 謙太郎, 蘭 欣:日本機械学会論文集A編, Vol. 59, No. 12 (2010), pp. 900-907.

(4) 小田 和広, 神杉 一吉, 野田 尚昭:日本機械学会論文集A編, Vol. 75, No. 752(2009), pp. 476-482.

(5) 松本 敏郎, 田中 正隆, 小原 亮:日本機械学会論文集Ａ編，Vol. 65, No. 638(1990), pp. 2120-2127.

(6) 結城 良治, 曺 相鳳:日本機械学会論文集A編,

Vol. 55, No. 510(1989), pp. 340-347.
(7) 宮崎 則幸, 池田 徹, 祖田 敏弘, 宗像健:日本機械学会論文集A編, Vol. 57, No. 544(1991), pp. 2903-2910.
(8) 野田 尚昭, 蘭 欣, 道中 健吾, 張 玉, 小田 和広:日本機械学会論文集A編, Vol. 76, No. 770 (2010), pp. 1270-1277.
(9) 蘭 欣, 道中 健吾, 張 玉, 野田 尚昭:材料, Vol. 60, No. 8(2011), pp. 748-755.
(10) 鈴木 靖昭:日本機械学会論文集A編, Vol. 53, No. 487 (1987), pp. 514-522.

技術解説

太陽電池モジュールの信頼性向上技術ならびに試験法開発

Improvement in reliability and development of test methods for photovoltaic modules

独立行政法人産業技術総合研究所
太陽光発電工学研究センター
連携研究体長

工学博士　増田　淳
Atsushi Masuda

1．はじめに

太陽光発電の世界市場は、2012 年の導入量が 30 GW に達し、2011 年と比較して成長は鈍化したが、依然として大きな成長が見込まれている。主要市場も欧州から中国を中心とするアジアに移行しつつある。日本でも 2012 年 7 月より固定価格での買取制度（フィードインタリフ）が始まったこともあり、国内市場規模は初めて 1 兆円を超えた。2014 年度には 3 兆円を超えるまでに急成長を遂げるとの予測もある。フィードインタリフの導入により、定格出力よりも発電量が太陽光発電システムの指標として重要視されるようになってきた。太陽光発電システムの生涯発電量は、太陽電池モジュールの変換効率だけでなく、寿命や信頼性によっても決まる。そこで、変換効率に比べて可視化しにくい寿命や信頼性を正確に予測可能な試験法の開発が重要になる。本稿では、まず太陽電池モジュールの信頼性向上技術について述べた後、試験法開発の重要性について議論する。

2．太陽電池モジュールの信頼性向上技術

太陽電池の長寿命化にはモジュール製造工程でのノウハウに繋がる技術が重要となり、これまでは学術的かつ系統的な研究はあまり行われてこなかったようにも思われる。図 1 には結晶シリコン系太陽電池モジュールの断面構造と使用される代表的な部材を示すが、シリコンや化合物半導体を用いた太陽電池の場合、モジュールの寿命を決める主要因は、無機材料であるシリコンや化合物半導体から構成されるセルではなく、封止材やバックシート等の高分子部材あるいはセル間を接続するインターコネクタと呼ばれる配線部材である。これらの材料が長期間屋外で曝露されることにより、材料自身が変質したり、太陽電池セルとの間で剥離を起こしたりすることで寿命が決まる。最近では、太陽光発電の大幅な普及により、設置箇所も、1 日の気温差の大きい砂漠や、塩害の懸念される海岸、あるいは酸性雨の影響を受けやすい地域など、従来よりも過酷さを増している。

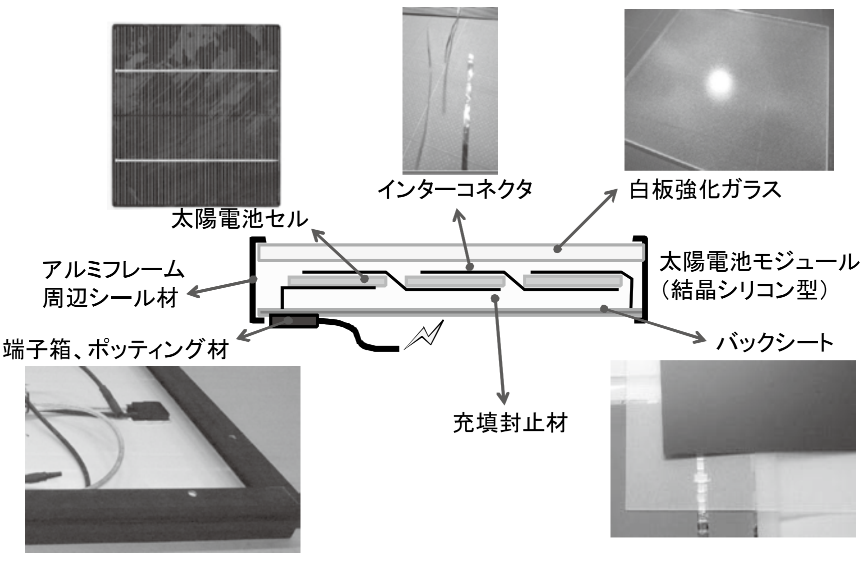


図 1　結晶シリコン系太陽電池モジュールの断面構造と使用される代表的な部材。

このような様々な環境でモジュールに使用されている部材がどのような変化を起こすかを科学的に解明し、より優れた部材の作製技術にフィードバックすることは重要である。また、部材の改善による長寿命化を図るのみならず、モジュール構造自体の改善による長寿命化も図るべきである。例えば、従来のバックシートを用いた構造のみならず、最近の太陽電池モジュールでは、2 枚のガラスで封止された構造も用いられるようになった。一方で、薄膜フレキシブル太陽電池では、ガラスを用いることができないために、封止はフロントシートやバックシートのみに頼らざるを得ない。このように、太陽電池は設置場所のみならず、使われる部材や構造も多様化してきており、長寿命化のためには、それぞれに応じた最適な封止材やモジュール構造を採用すべきであろう。

結晶シリコン系太陽電池を例に、モジュール化技術の詳細について以下に説明する。結晶シリコン系太陽電池セルは、単結晶では 12 cm 角～15 cm 角程度、多結晶では 15 cm 角程度のものが一般的である。このようなセルをインターコネクタで直列に接続する。インターコネクタとは半田で被覆された平角銅線である。半田には鉛が含まれていることが一般的であるが、環境面を考慮して、鉛の含まれていない半田が使用されることもある。また、インターコネクタを太陽電池セルのバスバー電極に接着する工程をタブ付けと呼ぶが、この際、一般的にはセル側にフラックスを塗布する必要がある。タブ付けされたセルが接続されたセル列をストリングスと呼び、さらに複数のセル列が横配線で接続されたものをマトリクスと呼ぶ。

通常の結晶シリコン系太陽電池モジュールでは、受光面側には白板強化ガラスをカバーガラスとして用い、受光面側から、カバーガラス、封止材、マトリクス、封止材、バックシートの順に積層（レイアップ）し、真空ラミネートすることで完成する。この際、封止材ならびにバックシートには切り込みを入れ、セル配線を外部に取り出しておく。真空ラミネータは上下 2 チャンバーの構成になっている。積層体を導入後、上下のチャンバーを真空排気して加熱し、封止材が溶融している状態で、上チャンバーを大気開放することにより、大気圧により積層体をラミネートする。

封止材として最も実績のある材料は、エチレンと酢酸ビニルの共重合体であるエチレンビニルアセテート（EVA）である。EVA の特性はエチレンと酢酸ビニルの比率や鎖の長さで大きく変化するが、太陽電池用途には酢酸ビニル含有率が 25～30%程度のものが用いられることが多い。太陽電池用 EVA には、架橋のための有機過酸化物や接着性向上のためのシランカップリング剤等が添加されている。EVA を加熱すると架橋反応により強固に固まり透明となるため、太陽電池セルを固定するには好適である。EVA にはスタンダードキュアタイプの他に、時間短縮が図れるファーストキュアタイプもあり、両者でラミネート条件が異なる。最近では、薄膜シリコン系太陽電池を中心に、バックシートを用いずに 2 枚のガラスでセルを挟んだ、いわゆるダブルガラス構造のモジュールも商品化されているが、この場合には、自動車等で使用されていて貼り合わせガラスの中間膜として実績のあるポリビニルブチラール（PVB）が用いられることも多い。PVB の場合は、モジュール化の際に、真空ラミネータではなく、対になったロールで圧力を印加してラミネートを行うニップロールプロセスで仮接着した後に、オートクレーブで纏めて脱気、接着を行うことも可能であり、タクトタイムの短縮に寄与する。また、PVB は非架橋のため、再加熱によりモジュール作製時のセルの位置修正や、回収されたモジュールのリサイクルが可能である。PVB は EVA に比べて長期保管も可能である。太陽電池モジュールの長寿命化に対する封止材の課題としては、封止材の着色、封止材とセル、ガラス、バックシートとの界面での剥離、あるいは封止材から発生する酸による電極部材の腐食が挙げられる。PVB は EVA に比べて酸の発生が少ないとのメリットもある。また、酸を発生させないシリコーンも封止材として古くから使用されている部材である。シリコーンを用いたモジュールでは、29 年の屋外長期曝露を経ても、最大出力の低下率がわずかに 0.22%/年とのことも報告されている [1)]。硬化時間が EVA よりも短いこともシリコーンの利点である。最近では、酸を発生させないポ

リオレフィンやアイオノマー等の封止材も開発されている。

結晶シリコン系太陽電池モジュールのバックシートには、多くの場合、ポリフッ化ビニル樹脂（PVF）/ポリエチレンテレフタレート（PET）/PVF の積層フイルムが使用されている。米国デュポン社の PVF の商品名 Tedlar の頭文字を用いて、この構成を TPT と略記することも多い。薄膜系太陽電池モジュールでは、結晶シリコン系太陽電池モジュールと比較して、高い水蒸気バリア能を有するバックシートが求められており、アルミニウム箔と PET の積層フイルムが用いられることが多い。しかし、封止材シートならびにバックシートに切り込みを入れて、そこからセルの配線を取り出す必要があるため、バックシート中にアルミニウム箔が用いられていると、セル配線とアルミニウム箔が短絡する恐れがあり、絶縁処理が必要となる。絶縁処理の工程を省略するためには、アルミニウムを積層せずとも高い水蒸気バリア能を有するバックシートが求められている。最近では、無機膜を蒸着することで水蒸気バリア能を高めたバックシートも開発されている。

真空ラミネート終了後は、積層体の四辺にアルミフレームを取り付ける。アルミフレーム取り付け時のシール材としては、多くの場合、結晶シリコン系太陽電池モジュールではシリコーンが、薄膜系太陽電池モジュールではブチルゴムが用いられている。ダブルガラスモジュールではフレームレスでも強度が維持できるために、アルミフレームのコストを節減できるが、エッジにはシール材を封入して、エッジからの水蒸気浸入を抑止することが重要である。バックシートから外部に取り出された配線は、端子箱内でケーブルと接続する。端子箱内には、部分影がかかったストリング列をバイパスし発熱を防止するためのバイパスダイオードが組み込まれている。端子箱内にはポッティング材を充填することで配線取り出し部からの水蒸気浸入を抑止するとともに、バイパスダイオードからの発熱を逃がすことで熱暴走を防ぐ。ポッティング材にもシリコーンが用いられている。このようにして完成した太陽電池モジュールは、電気特性測定後に梱包、出荷される。

結晶シリコン系太陽電池モジュールでは、主な劣化要因は長期曝露にともなう温度の上昇・下降によってモジュール内にストレスが発生し、そのことによってインターコネクタと半田接続部にクラックが生じ、結果的に直列抵抗が増大することと考えられている。

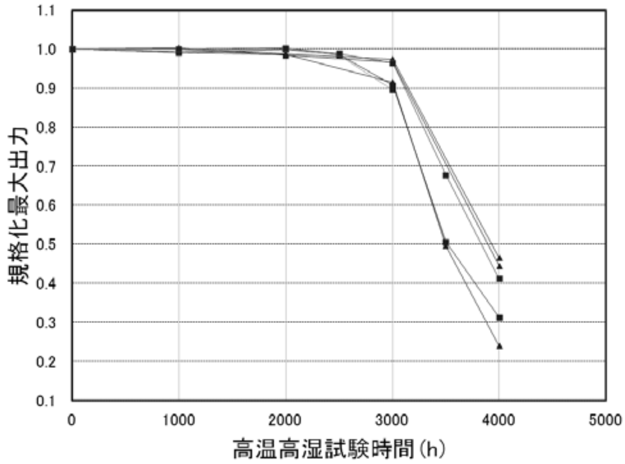


図２　結晶シリコン系太陽電池モジュールの規格化最大出力の高温高湿試験時間依存性。最大出力は試験前の値を１として規格化した。高温高湿試験は温度 85 ℃、湿度 85%で実施した。

しかし、温度 85 ℃、湿度 85%の高温高湿試験を IEC61215 の規格に定められている 1000 時間を超えて実施すると、結晶シリコン系といえども最大出力が低下する。例えば、図２に示すように、規格の３倍の 3000 時間を超えて試験を実施すると、出力が急激に低下し、4000 時間後には初期値の 30～40%まで低下する。このモジュールでは、試験時間 3000 時間を経ると、エレクトロルミネセンス（EL）の発光強度がセルエッジ部から急激に低下していき、発光強度が低下した箇所のフィンガー電極では、電極厚みの減少、電極上ならびに電極／シリコン界面への鉛の偏析、ナトリウム濃度の増加が観測された[2]。鉛は半田に、ナトリウムはカバーガラスに起因するものと考えられる。このモジュールでは、比較的水蒸気バリア能が低い TPT バックシートを使用しているが、このような電極の変性は、モジュール内への水蒸気の浸入によって直接生じるわけではなく、封止材に用いられている EVA が加水分解して発生した酢酸の影響によることが明らかにさ

れている[3]。モジュールの出力低下は試験時間に対して線形ではないが、この振る舞いはモジュール内での酢酸発生量の振る舞いとも類似している[4]。

このように、モジュールを劣化させずに長寿命を維持するためには、モジュール劣化の間接要因となる水蒸気の浸入を抑止することが重要である。そのためには、水蒸気バリア能の高いバックシートの開発が重要である。一方で、長期間にわたり屋外に曝露されるモジュール内への水蒸気の浸入を完全に抑止することは不可能と考えられるので、水蒸気と封止材の反応で発生した酸をモジュール内に滞留させない構造の開発が重要である。バリア能が高いバックシートは、かえって酢酸をモジュール内に滞留させるために、劣化が加速される場合があることも知られている[3]。さらには、水蒸気がモジュール内に浸入しても、加水分解による酸の発生が生じない封止材の開発も重要である。最近では、PVB、ポリオレフィン、アイオノマー、シリコーン等、加水分解で酸が発生しないか、発生したとしてもごく微量の封止材での信頼性の向上が報告されている。封止材にシリコーンを用いたモジュールで劣化が小さいことは前述のとおりであるが、このモジュールでは特段水蒸気バリア能の高いバックシートを使用しておらず、また、シリコーン自体の水蒸気バリア能も低いことを考えれば、むやみにバリア能の高いバックシートを求めてコスト増に繋がることは得策ではない。結晶シリコン系太陽電池モジュールにおいては、酸を発生させない封止材の開発に重点を置いた方がよいとも考えられる。

一方、薄膜系太陽電池モジュールは水蒸気そのもので劣化することが知られているため、結晶シリコン系太陽電池モジュールと比較して、バックシートに一層厳しい水蒸気バリア能が要求されると考えられている。図 3 には、TPT バックシート、シリカ蒸着バックシート、アルミニウムを含むバックシートのいずれかを用いて作製した 3 種類のアモルファスシリコン太陽電池モジュールに対して、TPT の水蒸気透過率を 1 として規格化した水蒸気透過率と、温度 85 ℃、湿度 85%の高温高湿試験 1000 時間後の最大出力の初期値からの変化率の関係を示す。図 3 より、最大出力の低下を初期値の 5%以内に抑えるためには、少なくとも 10^{-3} g/m^{2}day 台以下の水蒸気透過率が必要であることが示唆させる。しかし、バックシートの初期の水蒸気透過率だけではなく、水蒸気バリア能が劣化しないことも重要である。簡単な計算によれば、水蒸気バリア能の経時劣化が現行どおりならば 10^{-5} g/m^{2}day 台の水蒸気透過率でも不充分であるものの、水蒸気バリア能の劣化を現行よりも半減すれば、10^{-3} g/m^{2}day 台の水蒸気透過率でも充分であるとの結果も得られている。

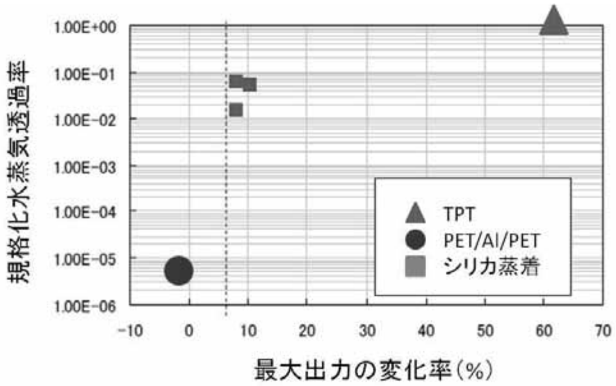


図 3　TPT バックシート、シリカ蒸着バックシート、アルミニウムを含むバックシートのいずれかを用いて作製したアモルファスシリコン太陽電池モジュールにおける、最大出力の初期値からの変化率とバックシートの水蒸気透過率の関係。水蒸気透過率は TPT における値を 1 として規格化した。

薄膜系太陽電池モジュールは水蒸気そのもので劣化するが、結晶シリコン系太陽電池モジュール同様、酢酸でも劣化する。EVA に代えて、酸の発生量が微量の PVB を封止材に用いたアモルファスシリコン太陽電池モジュールにおいて、PVB 自身のバリア性能を向上させることにより、エッジシール不要で、温度 85 ℃、湿度 85%の高温高湿試験 10000 時間後にも出力低下が観測されないことが報告されている[5]。

3．信頼性試験法開発の重要性

屋外に設置した太陽電池モジュールは、温度、湿度の他にも、光照射、モジュールに印加される電圧、モジュール内を流れる電流、風圧、降雹、降雪、黄砂、海岸近くでの塩水、酸性雨等、様々な劣化要因に曝される。

一方、モジュールの認証試験の方法は、国際規格として、結晶シリコン系では IEC61215、薄膜系では IEC61646 に定められているものの、これらの試験は初期故障の検出に効果があると言われており、太陽電池モジュールの長期信頼性を担保するものではない。また、これらの試験では、上述の劣化要因のうち、一つないし二つ程度しか含んでおらず、さらに、様々な試験をそれぞれ別個のモジュールに対して施しているという問題もある。したがって、これらの試験結果から、屋外曝露時の加速係数や寿命を算出することは極めて難しい。一つのモジュールに複数の試験を交互に実施することや、複数の劣化要因を組み合わせた試験法を開発し、屋外曝露に近い環境での試験を行うことが、モジュールの信頼性や寿命を正しく予測する上で重要であろう。

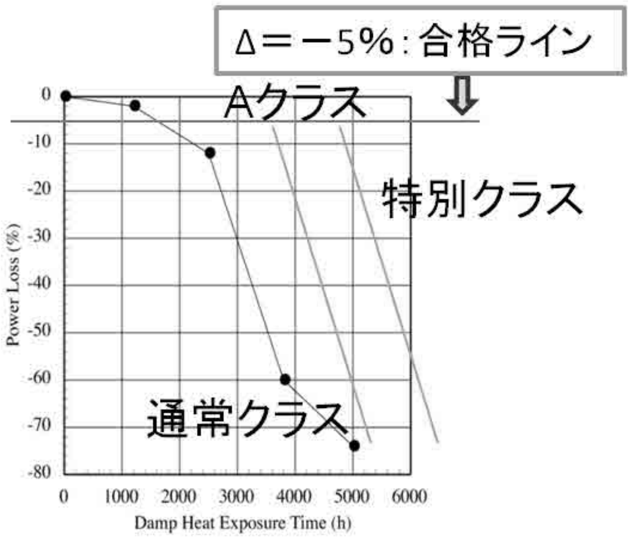


図 4 「通常クラス」、「A クラス」、「特別クラス」のモジュールの高温高湿試験に対する出力変化の模式図

前述のように、認証試験に使用されている高温高湿試験 1000 時間では、一般的な結晶シリコン系太陽電池モジュールの性能に低下は見られず、3000 時間を超えると性能低下が始まるが、このことは、現在用いられている試験条件は、モジュールの長期信頼性の良否を判定するには不充分で、信頼性の高いモジュールも、信頼性の低いモジュールも、いずれも認証試験に合格し、数年後には不良を発現する可能性のあるモジュールが市場に出回ることを示唆している。例えば、「通常クラス」、「A クラス」、「特別クラス」のモジュールが高温高湿試験に対して、それぞれ図 4 に模式的に示すような出力低下を示すとした場合、1000 時間の試験ではこれら 3 種類のモジュールの信頼性の差異を区別することはできない。つまり、信頼性の高いモジュールが正当に評価され、市場に粗悪品が出回らないようにするためにも、試験条件の厳格化が必要となる。ただし、例えば単純に試験時間を長くすれば、認証に要する時間が長くなり、コスト増に繋がったり、商品の開発サイクルが長くなったりするため、必ずしも太陽電池メーカーからは歓迎されない。そこで、試験時の温度や湿度を上げることで、試験時間の短縮を図ろうとする高加速試験も開発されている。例えば、温度サイクル試験の昇降温速度を、現行の 100 ℃/h から 400 ℃/h まで速めることで、早期に配線不良を検出可能なことも報告されている[6]。一方で、屋外曝露で生じる環境と線形性が保たれないような厳しい条件を与えることは無意味である。

このように、信頼性試験法開発には、様々な制約があるが、太陽電池モジュールの屋外曝露時の寿命を正確に可視化でき、信頼性を担保できる試験条件の探索が急務である。屋外曝露時の劣化を短時間に再現可能な新しい原理に基づく試験法の開発も重要性を増している。また、熱画像観察以外に、屋外曝露されている発電状態のモジュールを簡便に検査する方法は知られておらず、メガソーラーに設置されている大量のモジュールの劣化状況を効率よく検査する方法の開発も重要である。このような課題に対応するため、半導体やフラットパネルディスプレイ等の分野での経験を蓄積した検査・試験装置メーカーの太陽光発電分野への新規参入も望まれるところである。

４．まとめ

太陽光発電の一層の発展には、発電コストの低減が必須である。本稿では、長寿命化・信頼性向上による発電コスト低減の鍵を握るモジュールの信頼性向上技術や、モジュールの信頼性を正しく予測可能な試験法開発の重要性について紹介した。太陽光発電の分野では、石油ショック後に策定されたサンシャイン計画当初から緊密な産学官連携活動が展開され、今日の産業として花開いたことは周知であるが、太陽光発電産業の一層の発展のためにも、異なる分野との連携による技術開発がこれまで以上に重要になることは言うまで

もない。太陽光発電の普及拡大とは裏腹に、国内の太陽電池メーカーや関連メーカーは窮地に立たされているが、今後はこのようなオールジャパン体制での研究開発を推進することで、再び世界の中心的存在に返り咲くことを願ってやまない。

謝辞

本稿で紹介した成果の一部は、独立行政法人産業技術総合研究所が主催する「高信頼性太陽電池モジュール開発・評価コンソーシアム」ならびに、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託研究で得られたものであり、関係各位に感謝する。なお、上述のコンソーシアム成果報告書に研究成果の詳細が記載されており、入手を希望される方は筆者まで連絡願いたい。

参考文献

1) 伊藤厚雄、大和田寛人、降籏智欣、金亨培、山川直樹、柳沼篤、今瀧智雄、渡邉百樹、阪本貞夫: 第 9 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム予稿集, 2012, p. 54.

2) A. Masuda, C. Yamamoto, Y. Hara, M. Inoue, N. Uchiyama and T. Doi, *Proc. 28th European Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition*, *Paris*, *2013*,, 4DO.2.4, in press.

3) M. Miyashita and A. Masuda, *Proc. 28th European Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition*, *Paris*, *2013*, 4CO.9.4, in press.

4) T. Shioda *et al.*, *2012 Photovoltaic Module Reliability Workshop*, *2012.*

5) S. Muguruma, T. Mukose, H. Yasuda, A. Masuda, H. Shibata and S. Niki, *Proc. 28th European Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition*, *Paris*, *2013*,, 4AV.4.3, in press.

6) Y. Aoki, M. Okamoto, A. Masuda, T. Doi and T. Tanahashi, Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 10NF13.

技術解説

大面積ワンショット接合技術への期待

Prospect of One Shot Welding with Large Joint Cross-section

大阪大学
接合科学研究所
教授

工学博士　中田 一博
Kazuhiro Nakata

1．ワンショット溶接

「大面積の接合面を有する継手を一度の処理で、かつ瞬時に接合できたらどんなに良いだろうか。例えば、畳１枚分の広さの有る板を１shot（ワンショット）で重ね接合する、あるいは板厚 300 mm の板をワンショットで突合せ溶接する、こんなことができたら世の中のものづくりがまさに大きく変わるであろう」。

新しい溶接･接合技術開発に関するプロジェクトを企画しようとして、接合科学研究所の教員数名と企業有志とで雑談もどきの会合をしていた時に、出てきたフレーズである。「“一発”で溶接できれば、」という話し言葉であったが、少しスマートにした「ワンショット」というキーワードがすぐに出てきた。

現実には、厚板のアーク溶接では、図１に示すように大面積の開先部を多層溶接という方法で下から上に何層にも分けて溶接ビードを積み重ねて開先部を全て溶着金属で埋めて接合を完了するのであるが、いかに自動化が進んでいるとはいっても、時間や労力がかかり、また溶接品質確保の為にも細心の注意と多くの管理コストを払う必要が有る。

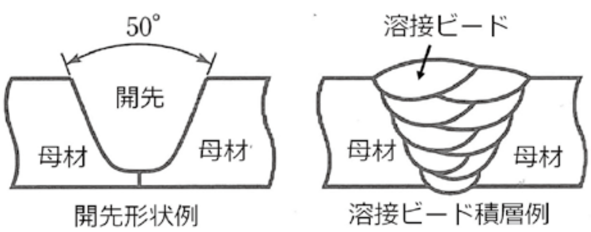


図１　アーク溶接における開先と積層法
（継手断面）

それでは、ワンショット溶接は現実に存在するのであろうかというと、幾つかの候補となる溶接法が浮かんでくる。その筆頭は、大出力電子ビーム溶接法である。

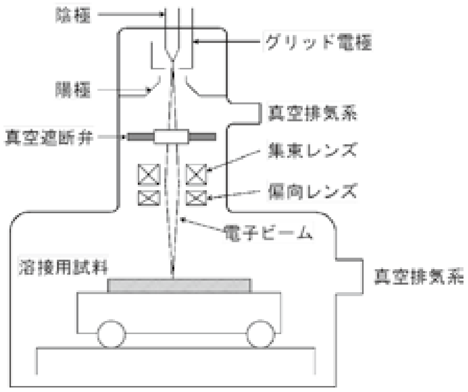


図２（a）　電子ビーム溶接装置

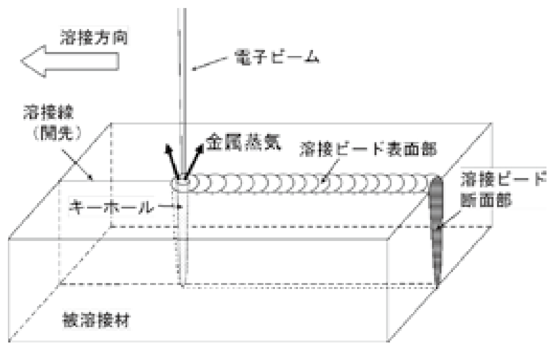


図２（ｂ）　電子ビーム溶接機構

電子ビーム溶接法は図２(a)に示すように、高真空容器中で高エネルギーの電子ビームを利用する溶接法である。真空中での金属の蒸発に伴なうキーホール現象を利用した深溶け込み溶接機構（図２(b)）により、厚板鋼材の突合せ溶接を１パスで完了する。アーク溶接のようなＵ形やＶ形開先も不要であり、板厚 300ｍｍ程度の超厚板の１パス溶接も可能である。しかし、このためには、100kW級の大出力

の電子ビーム溶接機が必要であり、残念ながら装置コストが極めて高く、ごく一部の実用化に留まっている。なお、中小出力の電子ビーム溶接機はその特徴を生かして精密・マイクロ溶接など多方面で使用されている。

このほかにワンショット溶接法の候補として浮かぶのは、圧接法であり、幾つかの種類はあるが、爆発圧接や摩擦圧接が挙げられる。火薬の爆発の衝撃エネルギーを利用して面接合を行う爆発圧接は、取り扱いに制約が大きい。一方図３に示す摩擦圧接は装置的にも簡便であるが、対象は小口径の棒材が主であり、その応用は限定されてきた。金属の塑性流動現象を利用する固相接合であり、接合部材の大口径化は困難と考えられてきたのである。

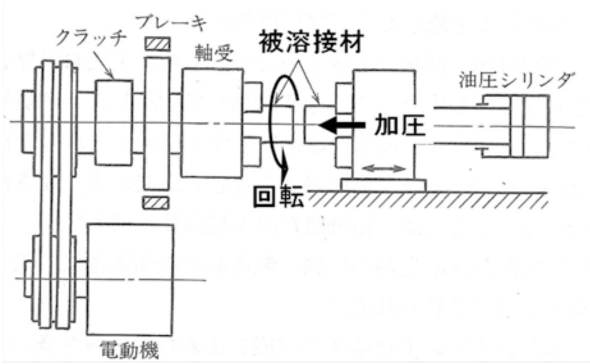


図３　摩擦圧接装置構成例（ブレーキ式）

２．摩擦圧接による鉄鋼／アルミニウムの異材溶接

大阪府堺市内に摩擦圧接を行っている面白い金属加工会社があるとのことで今年７月末に見学に伺った。特徴的な接合部材として、20mm 程度のステンレス鋼棒材とアルミニウム棒材の異材継手部材や、直径 30～70mm 程度のステンレス鋼とアルミニウムのパイプ異材継手部材などを作製しており、近年、異材接合部品の年間出荷量は数万個程度まで増加しているとのこと。摩擦圧接機に材料をセットすると、目の前であっという間に異材接合継手が出来上がる。継手は接合界面で破断することは無く、接合強度は十分に高いとのことである。確かに、何度も繰返し曲げ試験を行っても接合界面では破断していない。破断はアルミニウム母材部で発生している。図４にその曲げ試験後の継手外観写真を示す。

うわさには聞いていたが、これほど強固に鉄鋼材料とアルミニウムの異材接合継手が、このようにいとも簡単にできて良いのだろうかと、溶接・接合を専門とする研究者として狐につままれたような気になった。鉄とアルミニウムの異材接合は接合界面にもろい金属間化合物が形成されやすく、このため不可能ではないが、困難な異材継手の組合せの代表格であると、これまで紹介してきた[1～4]。

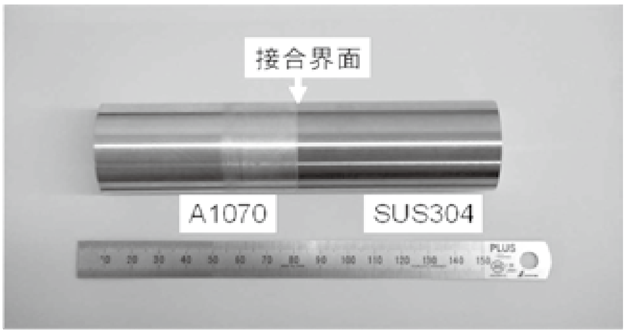


図４(a)　SUS304/A1070 異材接合継手、直径 24mm 丸棒、摩擦圧接後表面機械加工（精密工業㈱提供）

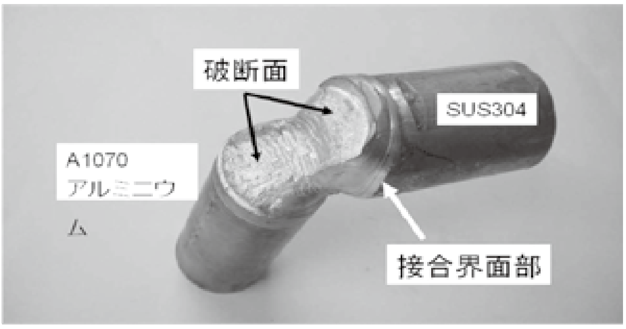


図４(b) SUS304/A1070 異材接合継手、直径 24mm 丸棒、表面機械加工後に 90 度曲げ戻し試験を繰返し実施；Al 母材部破断を呈する（精密工業㈱提供）

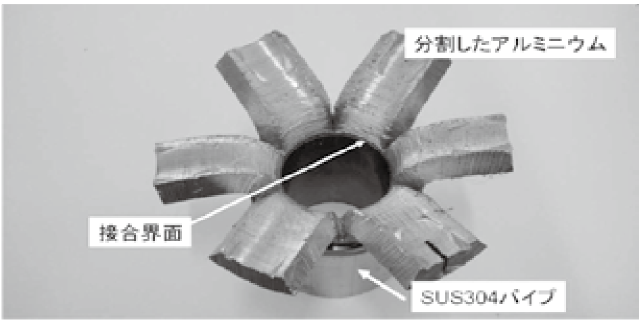


図４(c) SUS304/A1070 異材接合継手､外径 70mm､内径 50mm パイプ、表面機械加工後にアルミニウムパイプ部に長手方向にスリットを接合界面部まで入れて６分割し、曲げ試験を行った状態； アルミニウム母材部破断を呈する（精密工業㈱提供）

それが社会常識でもあるために、当然のことながらユーザーからはなかなか信用してもらえなかったそうである。このような状況下で、ユーザーの信頼を獲得し実用化にこぎつけた技術力には敬服する。

最近、同じ固相接合である摩擦撹拌接合を用いて、鉄鋼とアルミニウム合金の異材接合継手部品が自動車部品として、大手自動車会社において実用化されたとのことである。摩擦エネルギーを利用して接合分野で技術的なブレイクスルーを目指す動きが高まっており、今後の摩擦圧接の異材接合分野への展開に大いに期待致したいものである。

3．大口径摩擦圧接

つい最近、直径 265mmに達する Cr-Mo 鋼丸棒をたった一発の接合工程で完璧に接合できるという大型摩擦圧接機に対面する機会を得た。先に訪問した堺市の金属加工会社から、想像をはるかに超えた大口径の丸棒の摩擦圧接を実用化している会社が北九州にあるという話を伺い、その会社を紹介頂いて、8月初旬に早速北九州に飛んでいったのである。

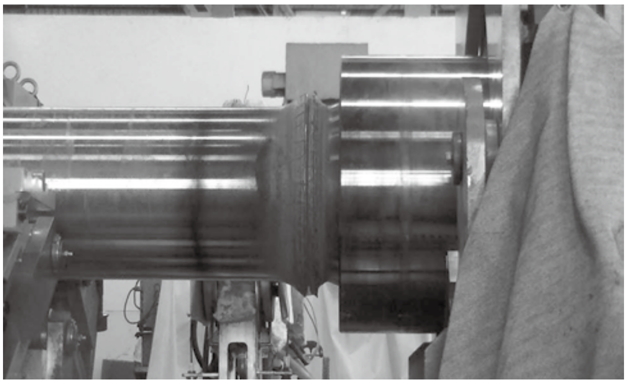


図5　大口径摩擦圧接継手例（Cr-Mo 鋼、直径265mm 丸棒）㈱フジコー提供）

私が知っているこれまでの摩擦圧接部品の想像を超えた巨大な丸棒部品が大型圧接機にセットされており、また、接合が完了して並べられた大口径の摩擦圧接継手製品に圧倒された（図 5）。まさに「ワンショット接合」が目の前にあったのである。担当者にお話を伺うと、あまりに話が大き過ぎて（接合対象部材の口径が大き過ぎて）摩擦圧接機の専門製作会社と共同で設計・製作したそうである。いわゆるサポインといわれる経済産業省の公的資金支援を受けたとはいえ、いわば未知の領域に挑戦したそのチャレンジ精神と、それをやり遂げて、実用製品として実際の評価を得た技術力に敬意を表したい。現在、新たな大型摩擦圧接機を自家設計で製作しており、接合口径 350mm までの部材が可能とのことで、さらなるチャレンジを目指すとのことであった。次回は実際の接合時にぜひ立ち会いたいものである。

4．摩擦圧接継手の品質評価

このように摩擦圧接は、異材接合法やワンショット接合法として大きな可能性を有しており、かつ溶融溶接よりはるかに低温での接合温度のために、省エネルギー接合法としても優れた特性を有している。一方、溶融を伴わない固相接合であり、金属の塑性流動を利用した接合機構の為に、溶融溶接継手に比して、その継手品質は低く見られがちである。その一因として摩擦圧接継手の品質評価に関する明確な基準や規格が十分には整備されていないことが挙げられよう。

このような背景を受けて、経済産業省の標準化事業の一環として、現在、摩擦圧接継手の品質評価に関するJIS 規格制定に関する一連の活動が進められている。学術面からの接合機構に対するさらなる深かぼりと併せて、その成果に大いに期待致したい。

5．おわりに

工場見学でお世話になるとともに貴重な摩擦圧接継手部品写真のご提供を頂いた株式会社フジコー取締役　永吉英昭殿、並びに精密工業株式会社接合事業部長　中島和之殿に御礼申し上げます。

参考文献

1) 中田一博、牛尾政夫、異材溶接・接合のニーズと今後の技術開発の動向、溶接学会誌、71巻（2002）、6号、418－421

2) 中田一博、異材接合への期待とその展望、溶接技術、50巻（2002）、2号、64－68

3) 中田一博、最新接合技術の可能性－異種材料接合（1）基礎と課題、日経ものづくり、2013年8月号、118－121

4) 中田一博、最新接合技術の可能性－異種材料接合（2）現状と展望、日経ものづくり、2013年9月号、116－121

技　術　論　文

SiC セラミックス耐摩耗複合材料の開発及び活用

Development of SiC Ceramics Composite Material for Wear Resistance and Its Applications

技術開発センター
商品・生産技術開発室 主任
博士(工学)　肖　陽
Yang Xiao

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

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

当社が開発した SiC セラミックス複合材料は耐摩耗性が良好で熱伝導率が高く、また耐酸化腐食性、耐熱衝撃性にも優れている。さらに、一般的な SiC セラミックス製造方法に比べ非常に加工性に富んだ製法を確立することに成功した。これらの特徴を活かすことで、これまで以上に従来のセラミックスの適用範囲が広がり、製鉄所内各種設備の長寿命化やメンテナンス費用の低減に貢献できるようになる。本稿では、SiC セラミックス複合材料の耐滑り摩耗性および耐衝突摩耗性を調査し、特に高温雰囲気下で良好な結果を得た。今後の取り組みとしては、高温で摩耗が激しい所で使われる実製品への適用にチャレンジする。

Synopsis:

SiC ceramics composite material developed by FUJICO is with the high performance of wear resistance and thermal conductivity. Furthermore, it has the characteristics of oxidation corrosion resistance and thermal shock resistance. And it is established this developed process is much richer workability than normal process. To utilize these characterizes can extend the adaptation range of ceramics more than ever. And it is also contributes to prolong the life and to decrease the maintenance of various facilities in ironworks. In this paper, the abilities of sliding wear resistance and impact wear resistance, especially, the characteristics under high-temperature of SiC ceramics composite material are researched. In the future, it is challenged to be used practically at high temperature and acute wear places in steel works.

１．緒言

当社が開発に取り組んでいるSiCセラミックス複合材料は、従来材の一般SiCよりも耐摩耗性が良好であり、高温下でも耐酸化性および耐熱衝撃性に優れている。さらには高い熱伝導性も兼ね備えていることから、熱歪が生じにくく高温環境において適応しやすい材料となっている。そのため、開発した SiC セラミックス複合材料はこれまで既存の耐摩耗材料で解決できなかった耐摩耗性、耐熱性、耐腐食性が要求される分野において、コスト面も含めて、新しい展開が大いに期待できる。

高温で耐摩耗性を要求される部材に関して、これまでは安価なアルミナセラミックスや、冷却設備を備えた鉄系耐摩耗材が主流であった。しかし、高温雰囲気下においては、常温時よりも遥かに耐摩耗性が低下するため、十分な耐久性が得られないため、交換頻度を多くするか、もしくは過剰に肉厚を持たせ寿命を延ばす措置が現状行われている。補修頻度の増加や設備部

材の重量増加により、費用や工期が増し、それに伴い、作業者の肉体的負担も大きくなると考えられる。近年、設備の低コスト化や長寿命化が求められる中、今回開発した材料の普及は今後の産業発展に欠かせないものと考えられる。

当社では、現状の問題を解決する一つの提案として、開発した SiC 材特性評価を行い、ニーズにあった新しい耐摩耗複合材料としての実用化を進めている。

また一方で、当社の主力製品であるロール・ローラー分野では、国内外の製鉄所にハイス材製品を中心に納めており、長年にわたる実績から、高い評価を頂いている。これまで圧延ラインの中で主に粗・中間スタンドを対象に営業活動を行ってきたが、近年では最終ライン工程の仕上げスタンドにも商品展開を図る。現在、棒線圧延の仕上げスタンドでは、最終径の仕上げと、異形の場合であれば節転写の機能が必要なため、非常に摩耗に強い超硬材を採用しているメーカーが多い。しかし、超硬材製ロールは非常に高価で、かつ熱衝撃による破断防止のため大掛かりな冷却設備を必要とすることから、多額の費用がかかり、メーカーとしては、安価で使い勝手の良いロールが望まれている。当社では仕上げスタンド用ロールの製品化を目標として掲げ、今回開発した SiC セラミックス複合材料を利用し、超硬の対抗材として可能性を探った。

本稿では、この SiC セラミックスの特性評価を行い、実用化に向け既存の耐摩耗性や耐熱性材料に置き代わる特徴ある新しい材料を紹介する。

2. SiC セラミックス複合材料

2.1 製造方法の概略

開発した SiC 材の製造方法は、2 段反応焼結法を基にしている。その工程を Fig.1 に示す。原料は SiC 源と特性を付与する特殊金属と成形用バインダを用いる。これらの粉末を均一混合後、金型に充填し成形する。この成形体を炭化炉に入れ、1 段目の反応焼結である炭化を行う。得られた炭化成形体を必要に応じて最終形状に近い形まで加工を施す。

次に、炭化成形体を Si 化合物に接触させた状態で、減圧高温雰囲気中において 2 段目の焼結である含浸および反応焼結を行う。この反応焼結により SiC 源材料と含浸した Si 成分とが炭素と反応し、緻密な SiC 材を形成する。

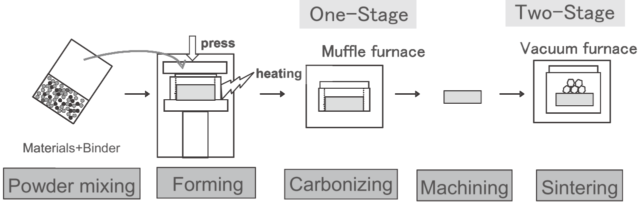


Fig.1 Manufacturing process of SiC ceramics composite material by post-sintering process

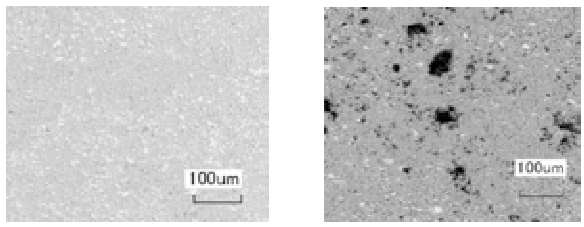
SiC 成形体は 2 段目焼結前後の寸法変化がすくないため、1 段目の焼結後に粗加工が済んでいるので、仕上げの研磨加工することで、所期表面粗さおよび寸法に仕上げて最終形状は完成する。

2.2 製造方法の特徴

2 段反応焼結法は原料を混合するときに、自由に材料配合が調整でき、SiC 源のみならず異種材料の配合も可能である。また 2 段目の焼結時にも、目的に応じて含浸金属を選択することが可能である。このことから、2 段反応焼結法を応用することにより、SiC 単一材料としてだけではなく、SiC セラミックス材料を基材とした複合材料製造の可能性が見出された。

1 段目の焼結後の炭化成形体は良好な快削性を有し、セラミックス製品の加工工程で難しいとされていた成形が容易に行えるようにになった。また、1段目から2段目へのステップは、ニアネットシェイプの焼結工程となっており、その寸法変化は 0.1%と非常に小さい。このため2段反応焼結法では、製品寸法に近い前加工が施せるので、加工に関わる費用や工期を大幅に削減できる。また、従来難切削性のために加工できなかった複雑形状な成形体にも対応することができる。

また、この焼結法では、含浸金属中の Si と C が反応焼結により SiC になる際、体積が膨張するため、成形および炭化時に発生する空隙を塞ぎ、非常に緻密な SiC セラミックス複合材料の製造が可能になった。Fig.2 a), b)にそれぞれ本報の開発法および従来法で製作した SiC 材の断面組織写真を示す。観察視野において空隙は認められず、従来法に比べて非常に緻密な組織になっていることがわかる。



a) Developed post-sintering　　b) Regular sintering

Fig.2 Micro-structures showing specimens of SiC ceramics composite material

3. SiC セラミックス複合材料の性能評価

3.1 耐摩耗性

Fig.3 に示すようにエンドレス研磨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 1 に示す。試験片サイズは 50mm×50mm×10mm で、試験片には 3.1 kgf の荷重を負荷し

た。ベルト回転速度を498 m/minとして連続2時間の摩耗試験を行った後、試験片の重量を測定し摩耗量を求めた。試験結果を Fig.4 に示す。比較材としては、アルミナセラミックス、WC-Co 超硬、Hi-Cr 鋳鉄と一般的に広く使用されている耐摩耗材を選定した。これらの材料において使用環境や用途形状は異なるが、材料特性

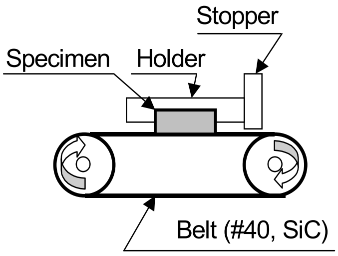


Fig.3 Schematic diagram of abrasive wear test

Table 1 Conditions of abrasive wear test

Load (kgf)	3.1
Speed (m/min)	498
Belt roughness	#40
Test time (hr)	2

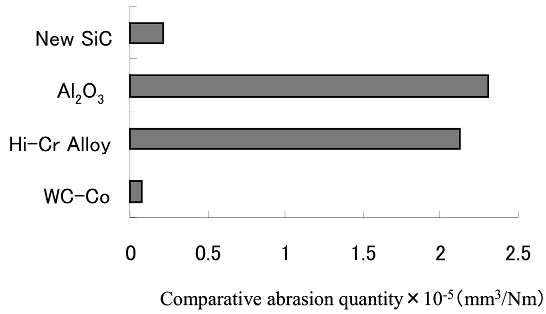


Fig.4 Comparison of specific wear rate on wear resistic materials

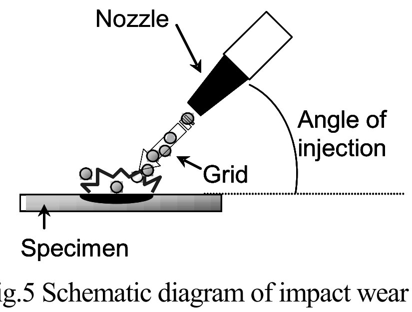


Fig.5 Schematic diagram of impact wear test

Table 2 Conditions of impact wear test

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

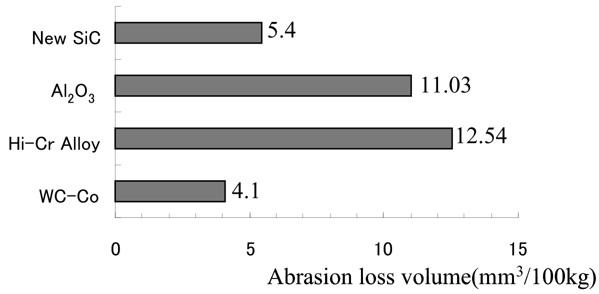


Fig.6 Comparison of collision wear test on wear resistic materials

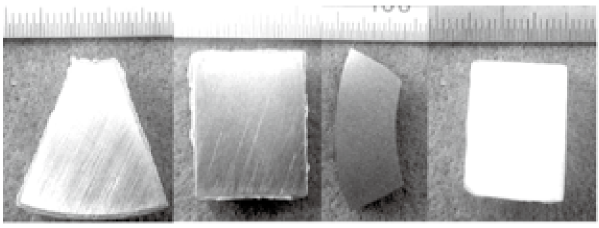
と価格を勘案して使い分けされている。試験結果から、SiC セラミックス複合材料の耐滑り摩耗性は、WC-Co の 0.5 倍、アルミナの 12 倍、Hi-Cr 鋳鉄の 10 倍となった。SiC セラミックス複合材料は WC 材よりも耐摩耗性が劣るものの、ライナーによく用いられるアルミナやHi-Cr鋳鉄に比べれば、耐摩耗材として非常に有望な材料であることがわかる。

次に、Fig.5 に示すショットブラスト機を用いて衝撃摩耗試験を行い、耐衝撃摩耗性の評価を行った。試験条件を Table 2 に示す。ブラスト材はマルテンショット#80を用い、射出圧力は7kgf/cm^2 とした。1 回の投射量は20kg とし連続 5 回繰返した。投射角度は 45°とした。試験後の重量減少量を測定し摩耗量として求め、5 回の総摩耗量の総和で評価した。試験結果を Fig.6 に示す。SiC セラミックス複合材料の耐摩耗性は WC-Co の 0.8 倍、アルミナの 2 倍、Hi-Cr 鋳鉄の 2.3 倍となった。衝突摩耗についても滑り摩耗とほぼ同様の結果を得た。

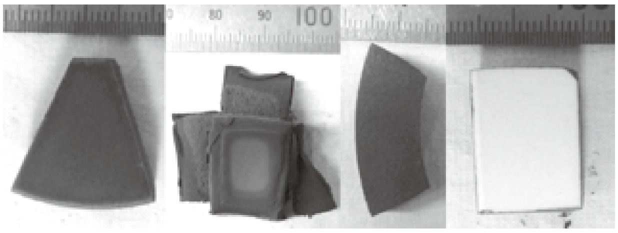
3.2 耐酸化腐食性

次に各種耐摩耗材料に対し、大気中での高温耐酸化腐食性を調査した。これは、圧延設備における圧延材との接触、あるいは近傍の高温雰囲気に晒された状況を想定し、常温時との変化を見ることにより、冷却の必要性や性能の変化の程度を把握するためである。大気マッフル炉で、1000℃を 30 分間保持した後、そのまま炉冷し常温で試料を取り出した。今回は、高温加熱後の外観変化の観察を目的として、試料の一面だけを大気に晒すことにし、観察面以外には市販の酸化防止材を塗布することで、酸化させる箇所を限定した。Fig.7 a)，b)に、それぞれ試験前、試験後の外観状況写真を示す。

WC-Co は表面から激しく酸化を起こした。反応した箇所は試験前に比べて2倍以上層状に膨張していた。また、試験前は金属光沢を示していたが、表面は緑色を呈し側面は黒色化した。Hi-Cr 鋳鉄は、表面の微小な酸化のみで、色もやや黒くなっただけで大きな変化は見られなかった。一方、開発したSiCセラミックス複合

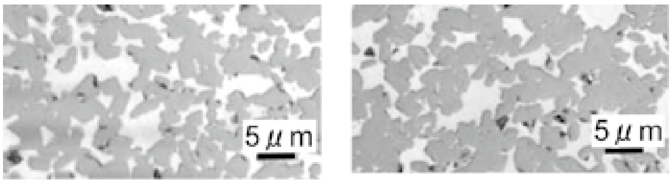


a) Before oxidization



b) After oxidization

Fig.7 Comparison of appearance on specimens after oxidation corrosion test at 1000℃



a) Before b) After

Fig.8 Micro-structures showing developed SiC specimens before and after oxidation corrosion test

材料は、試験前後の形状と色ともに変化が認められず、まったく酸化していなかった。

試験前後の SiC セラミックス複合材料の断面組織を調査した結果を Fig.8 a), b)に示す。試験前後で変化が生じていないことがわかる。この結果より、SiC セラミックス複合材料は高温耐酸化腐食性が他の一般的な耐摩耗材料に比べて、非常に優れていることが明らかになった。したがって、圧延製造ラインに適用しても、とりわけ冷却設備を必要とすることなく、現状設備のままで、十分に性能を発揮できる材料の可能性が高いことが明らかになった。

3.3 耐高温摩耗性

次に Fig.9 に示す高周波誘導加熱コイルを利用した転がり滑り摩耗方式の試験機を用い、熱間摩耗試験を行った。この試験は実操業上、圧延材が部材の通過時に直接接触することを想定している。試験条件を Table 3 に示す。相手材を 800℃で加熱し、約 10kgf で試験材に回転させながら押し付け 10 分間接触をさせた。一方、試験材の方は常時水冷しながら回転させた。回転数は、相手材 506rpm に対し、試験材 600rpm に設定し滑りを与えた。

また SiC セラミックス複合材料の実用化を進める上で、必須の確認事項として回転時にキー溝に掛かる応力があり、その耐性を評価した。試験材として、Fig.10 に示すように SiC 成形体単体と、破壊靭性を向上させるために内面とキー溝部を鋼製部材で構成した鋼軸タイプの2種類を用意した。同時に接触時に発生する熱衝撃への耐性および試験材の高温環境下での機能性の評価を行った。

試験後の写真を Fig.11 に示す。SiC 成形体単体の試験片の外観には変化なく、接触面やキー溝部にもクラ

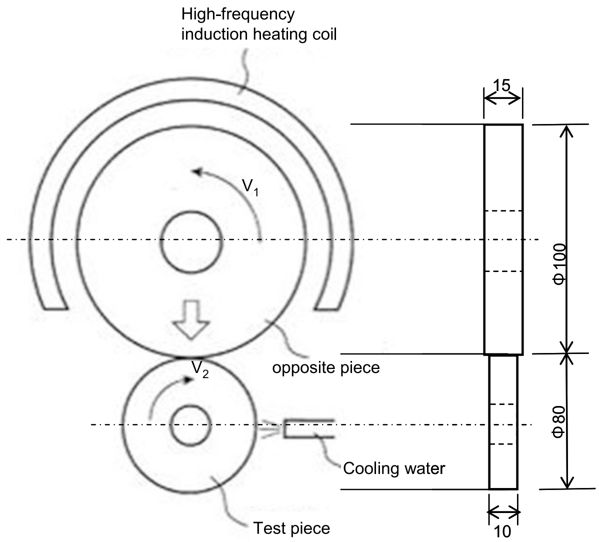
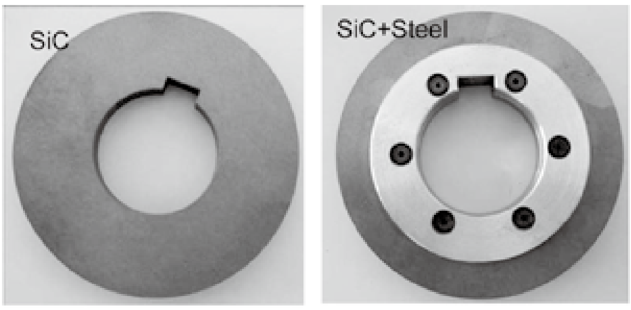


Fig.9 Schematic diagram of hot rolling wear test

Table 3 Conditions of hot rolling wear test

	Opposite piece	Test piece
Material	SS400	SiC
Diameter size (mm)	100	80
Revolution (rpm)	504	600
Temperature (℃)	800	Cooling
Load (kgf)	Fixed	10
Test time (min)	10	



a) SiC only b) SiC ring and steel axes

Fig.10 Photographs showing appearance of specimen before hot rolling wear test

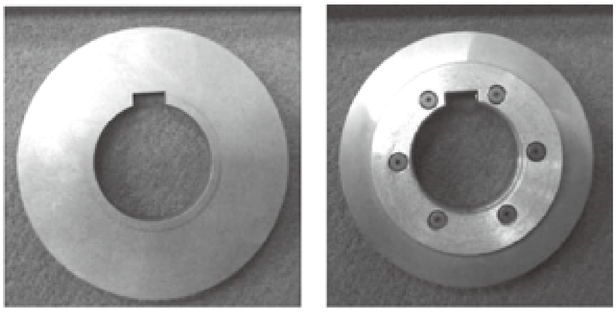


Fig.11 Photographs showing appearance of specimen after hot rolling wear test

ックや欠け割れは発生しておらず試験前後で変化はなかった。また試験前後の重量変化もなく、優れた耐摩耗性を持つことが確認できた。一方で、SiC 成形体と鋼軸を組合せた試験片は、構造的な破損もなく、健全に稼動できることが確認できた。また、試験材の方にも割れ欠けも認められなかった。

3.4 耐熱衝撃性

近年では、仕上げロールに WC-Co 超硬材を採用するメーカーが多い。しかしそこには、ロール温度を上げないよう大量に水をかける冷却設備が必須である。この設備が何らかの原因で冷却能を低下すると、熱衝撃によるロールが破断を起こし、甚大な損失が発生する怖れがある。このことから、現状として超硬製ロールは操業条件のみならず、設備のメンテナンスにも細かい注意が必要となっている。

そこで耐熱衝撃性の評価を行った。その試験の概略図を Fig.12 に示す。3mm×4mm×40mm の SiC セラミックス複合材料を加熱炉に入れて加熱し、規定温度に

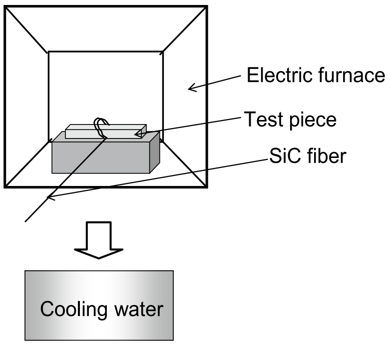


Fig.12 Schematic diagram of thermal shock test

達した直後に、試験片を水中へ投入して瞬時に冷却した。試験条件は、試験片の加熱保持温度と冷却水温度との差を⊿T とし、⊿T を 50℃から開始して、50℃間隔で増加させていった。冷却後の試験片の状態から、欠けや割れの外観調査を行った。

結果として、⊿T が 500℃までは試験材にクラックは発生しなかった。これは SiC セラミックス複合材料の熱伝導率が非常に高く、局所的な温度上昇を抑制したためと思われる。このことから、圧延時のような頻繁に高温材が接触し表面温度が極端に変化するような状況では、有効な材料であると推察される。

4．SiC セラミックス複合材料の活用

最後に、以上のような SiC セラミックス複合材料の特性評価で得られた結果をもとにした製品実用化に向けた取り組みの例を紹介する。

4.1 仕上げロール

当社では、超硬の対抗材として SiC セラミックス複合材料の実用化を進めている。これまでの知見から超硬材と比較して、いくつかの優位性を見出しており、実機試験投入に向けた試作品の作り込みを行った。一般的に仕上げロールの大きさはφ400mm 前後で、軸部一体もしくはリング状となっている。製品が異形棒線用ロールの場合、最終スタンドでは節加工を施すため、高い精度の寸法形状を求められ、加えて相当量の圧延が材を通すための耐久性が必要とされている。当社の SiC セラミックス複合材料の研究は、現状開発初期段階であり、設備能力、加工技術や材料特性の見道から、より小径で形状が比較的単純な製品から展開する方針である。

そこで、まず取り組んだのが、棒鋼圧延材を搬送ガイドするテンションローラーで、現品の材質は Hi-Cr 鋳鉄である。使用済ローラーを Fig.13 に示す。使用後のローラーの各箇所 a~g 点の摩耗量を Table 4 に示す。最も摩耗が激しい箇所で片 6mm の減肉があった。また Fig.14 に示すように、ローラー表面には肌荒れや錆が見られた。

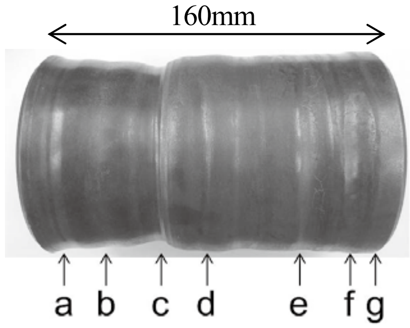


Fig.13 Appearance of tension roller on hot mill line

Table 4 Diameter and wear depth of roller after milled

test point	a	b	c	d	e	f	g
diameter(mm)	95.70	93.23	87.93	95.56	96.03	97.79	100.10
wear depth(mm)	2.20	3.44	6.08	2.27	2.04	1.15	0.00

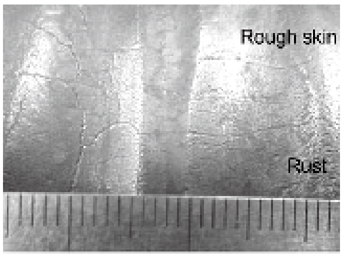


Fig.14 Rough skin and rust of surface

Fig.15 Appearance of SiC ring part for roller

SiC セラミックス複合材試作品として、Hi-Cr 鋳鉄をベースに特に摩耗が激しい箇所での対応できるような構造を検討中である。現在 Fig.15 に示すようなリング状の SiC 成形体のコストを抑える製造方法の確立に取組中である。

4.2 エルボーパイプ

現在、発電所や製鉄所など粉体の搬送ダクトとして、曲がり管（エルボーパイプ）または内面の摩耗を抑制するため、アルミナ管あるいはアルミナ片内張管が良く用いられている。これは適度な耐摩耗性を有して安価であることから、幅広く耐摩耗材として使用されている。Fig.16 にアルミナ管材を示す。

一般的にアルミナ管は、加圧焼結法で製造されている。しかしエルボーパイプにおいては、形状の制約から加圧焼成が困難なため、原料のアルミナスラリーを鋳込み、その後、常圧焼成による製法が主流となっている。鋳込み方法[4)]を Fig.17 に示す。焼成中に圧力がかからないため気孔が生じ易く、緻密性が低下するため、加圧式に比べて耐摩耗性は劣ると考えられる。

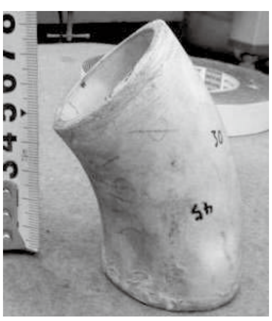


Fig.16 Elbow pipe of Al_2O_3

Fig.17 manufacturing process of Al_2O_3 pipe by casting method

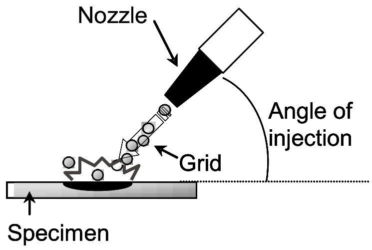


Fig.18 Schematic diagram of impact wear test

Table 5 Conditions of impact wear test

Abrasives	Alumina grid, #24
Angle of injection (°)	30,45,60,90
Air pressure (kgf/cm^2)	4.0
Quantity of projected materials (kg)	1.5
Injection time (s)	60
Number of tests (cycle)	5

そこで、Fig.18 に示すブラストエロージョン摩耗試験を行い、エルボーパイプの耐衝突摩耗性の評価を行った。試験条件を Table 5 に示す。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 30°，45°，60°，90°と条件を変えて摩耗量を調査した。試験後の重量減少量を測定して摩耗量として求め、5 回の総和摩耗量で評価した。エルボーパイプとプレス成形法で製造される平板の摩耗試験の結果を Fig.19 に示す。いずれの投射角度においても、エルボーパイプの耐摩耗性は板材の 2 分の1以下になった。これにより、エルボーパイプでは本来のアルミナの性能を十分に活かされていないことが判明した。

そこで当社では独自開発した SiC/SiC 接合技術を利用して、板状と同じ製法で切れ目や組織変化のないパイプの製造方法で試作した。まず Fig.20 a)に示すように半割パイプを2つ作製し、Fig.20 b)に示すようにうまく合わせ目どおりに接合し、パイプ状に成形することに成功した。

作製した SiC セラミックス複合パイプの耐摩耗性を調査したところ、Fig.21 に示す結果となった。パイプ状 SiC セラミックス複合成形体は通常板状の耐摩耗性とほぼ

同等の性能を示した。また接合部を調査すると、全く継ぎ目が認められなかった。継目以外の箇所と同じような組織を呈しており、性能として劣化もなかった。したがって、この接合方法を用いれば、SiC セラミックス複合材のパイプは板状と同じ成形法で製作でたことから、形状に関わらず本来の性能が発揮できる製法であることが確かめられた。

SiC パイプとアルミナパイプとの耐摩耗性を比較した結果を Fig.22 に示す。SiC パイプの耐摩耗性がアルミナパイプの 1.8 倍あることがわかった。これにより、現在主流のアルミナパイプが当社の SiC セラミックス複合材に置き代われば、耐用は 1.8 倍以上に伸びて長寿命化に貢献できることが考えられる。今回は曲がりが 30° のパイプの試作製作を行ったが、さらに対象を広げ 60° や 90° のパイプや従来のセラミックス製法では性能に問題が残る一体物製作などを視野に入れ、幅広く展開を進めていく予定である。

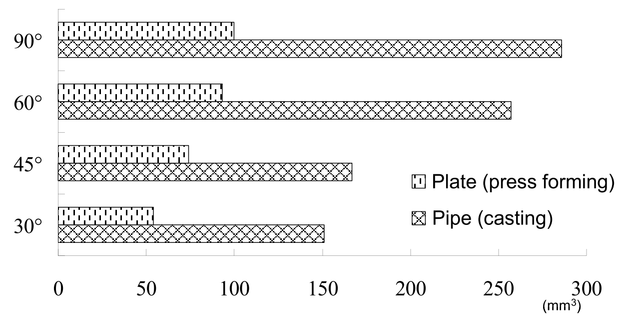
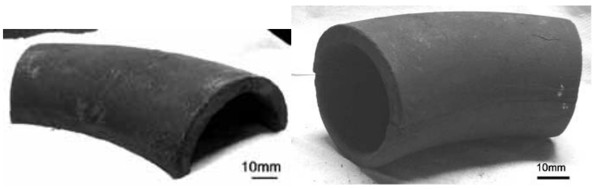


Fig.19 Comparison of wear resist between plate and pipe of Al_2O_3



a) Half pipe　　　　b) Whole pipe

Fig.20 Photographs showing appearance of SiC pipe by developed manufacturing process

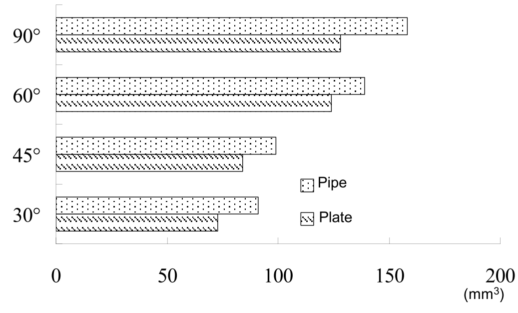


Fig.21 Comparison of wear resist between plate and pipe of SiC

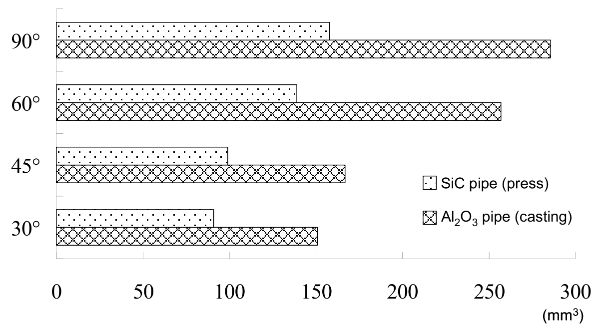


Fig.22 Comparison of wear resist between SiC pipe and Al_2O_3 pipe

5. 結論

本報では、SiC セラミックス複合材料の高温耐摩耗性、耐熱衝撃性、耐腐食性、耐摩耗性評価を行った。そこで明らかになった特性を活かした製品への展開を進めてきた。以下に得られた知見を示す。

1) SiC セラミックス複合材料は、一般的な耐摩耗材やアルミナ等と比べると、耐摩耗性に優れている。また、温度によって組織が変化せず、高温でも高い耐摩耗性が持つことがわかった。
2) 熱間摩耗試験を行い、ローラーとしての高温耐摩耗性と構造的耐性が確認できた。その結果、ローラーの代替部材として活用できる見込みができた。
3) アルミナパイプに比べて 1.8 倍の耐摩耗性が期待できる SiC パイプを製作できた。開発した SiC/SiC 複合法により形状によらず性能を維持でき、高い性能をもったままで複雑な形状の製作が可能になった。

参考文献

1) 大野　京一郎, 吉永　宏, 嵩　純孝:フジコー技報, 15 (2007) , 47-52
2) 大野　京一郎, 野村　大志郎:フジコー技報, 13 (2005) , 60-64
3) 花田　喜嗣, 吉永　宏,藤田　和憲:フジコー技報, 17 (2009) , 43-48
4)有田のうつわ, http://www.okugawa-touki.jp/aritayaki/, （2013 年 11 月 12 日）

技 術 論 文

光触媒内蔵型空気清浄機（MaSSCクリーン）とオゾン脱臭機の諸特性とその比較

Characteristics and the comparison of photocatalyst air cleaner (MaSSC clean) and ozone deodorization unit

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

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

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

技術開発センター
事業化開発室
焼山 なつみ
Natumi Yakiyama

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

オゾン脱臭機は装置からオゾンを放出することで消臭殺菌を行い、近年、ホテルの室内、待合室等で用いられている。しかし、オゾンは一定の濃度を超えると人体に有害であり、労働衛生的許容濃度は0.1ppm以下と定められている。そのため、使用環境が制限される。一方、当社が開発した光触媒内蔵型空気清浄機（MaSSCクリーン）は、筐体内にガスまたは菌を取り込み光触媒フィルターを用いて、消臭殺菌を行うため人体に無害である。本稿ではMaSSCクリーンとオゾン脱臭器の性能比較試験を行い、性能面においてもMaSSCクリーンの優位性を見出したので報告する。

Synopsis:

The ozone generators perform deodorant sterilization by producing ozone from a device. It is used mainly the place such as the hotel room and waiting room lately. However, ozone is harmful to the body which was exposure to exceeding constant value of ozone. Ozone standard of the maximum allowable concentration for workers is less than 0.1ppm. Therefore, using the environment of ozone is limited.

On the other hand, we developed the photocatalyst air cleaner (the MaSSC clean), takes in gas or bacteria within an air purifier and perform deodorant sterilization using a photocatalyst filter. Therefore it is harmless to the body. In this report, we carried out the performance comparison between MaSSC clean and ozone generators. We report superiority of the MaSSC clean in the performance.

1. 背景

オゾンは酸素原子3つでできている不安定な分子であり、独特な青臭いにおいがあるが、悪臭物質や菌と接触することで無臭気物質に変化させる特性を持つ。代表的な臭気物質のオゾンとの化学反応式を示す（式1-1～式1-4）。

- アンモニア　$2NH_3+O_3 \Rightarrow N_2.3H_2O$　・・(式1-1)
- 硫黄化水素　$H_2S+O_3 \Rightarrow H_2O,SO_2$・・(式1-2)
- 尿素　$NH_2CONH_2+O_3 \Rightarrow N_2,CO_2,H_2O,NO_2$ ・・(式1-3)
- アセトン $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3+O_3 \Rightarrow 2CO_2 \cdot 2H_2O$ ・・(式1-4)

しかし、オゾンは人体に有害な物質であり[1)]、低濃度の場合は定期的な換気、高濃度の場合は無人環境下

での使用が一般的である。さらに、日本のオゾンに対する労働安全基準は0.1ppm 以下（8時間労働/日）と定められている（Table 1)。また、WHO の空気質ガイドラインでは、8 時間平均値で 120μg／m³ のガイドラインが定められている[2)]。

Table 1 Influence on human body of the ozone.

空気中濃度（ppm）	影響
0.01	敏感な人への嗅覚閾値
0.01～0.015	正常者における嗅覚閾値
0.06	慢性肺疾患患者における吸気能に影響ない
0.1	正常者にとって不快、大部分の者に鼻、咽喉の刺激
（労働衛生的許容濃度）	
0.1～0.3	喘息患者における発作回数増加
0.2～0.5	3～6時間曝露で視覚低下
0.23	長期間曝露労働者における慢性気管支炎有症率増大
0.4	気道抵抗の上昇
0.5	明らかな上気道刺激
0.6～0.8	胸痛、咳、気道抵抗増加。呼吸困難、肺のガス交換低下
0.5～1.0	呼吸障害、酸素消費量減少
0.8～1.7	上気道の刺激症状
1.0～2.0	咳嗽、疲労感、頭重、上気道の乾き、 2時間で時間肺活量の20%減少、胸痛、精神作用減退
5～10	呼吸困難、肺うっ血、肺水腫、脈拍増加、体痛、麻痺、昏睡
50	1時間で生命の危機
1000以上	数分間で死亡

オゾンは長時間曝露すると人体へ影響があるため、オゾン脱臭を行っている際は、室内作業が行えない。そのため、ホテル等の清掃業務の際の作業効率が著しく低下する。また、某駅男性トイレではオゾン脱臭器が使用されている。トイレの述床面積は約 50m² でオゾン脱臭器を入口付近と部屋中央部に２機設置している（Fig.1)。

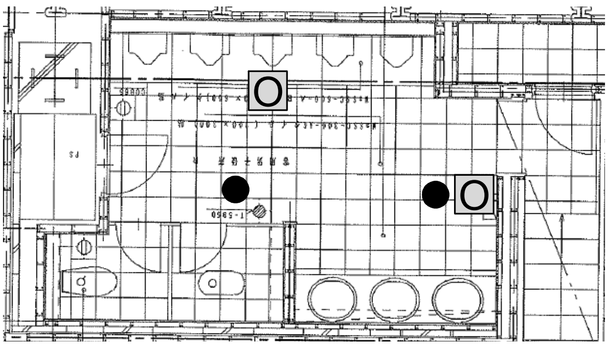


Fig.1 Men's toilet sampling point.
O:Ozone deodorization unit,●sampling point

2 機を同時に起動させた時の入口付近でのオゾン濃度は35.73ppm と長時間曝露すると人体に影響を与える高い数値を示した。また、部屋中央部のオゾン濃度値は 0.18ppm であり、労働衛生的許容濃度を上回る数値を示した（Table 1)。上記のようにオゾン脱臭機は使用環境に十分留意しなければならない。

一方、光触媒内蔵空気清浄機（MaSSC クリーン）は、強制吸引した外気が光触媒担持フィルターを通過することで、臭気成分を吸着し、分解を行う。吸着分解は主に二酸化チタンで行い、人体に無害なものへと変換する。このように、MaSSC クリーンは低環境負荷な製品であるため、使用環境を選ばず多岐にわたるシーンでの使用が可能である。MaSSC クリーンは MC-C、MC-VⅡ（2013 年 12 月発売)、MC-F(2013 年 12 月発売)、MC-T１～３、MC-A の計７機種がある。Fig.2 に MaSSC クリーンの商品ラインナップとその性能による適用範囲を示す。MC-C、MC-VⅡ、MC-F は主に家庭や車内等で使用し、MC-T や MC-A は強力かつ迅速な脱臭・殺菌が求められる公共施設や病院等で使用されている。

本稿では MaSSC クリーンとオゾン脱臭機の脱臭性能を比較し、MaSSC クリーンの優位性が見出されたので報告する。

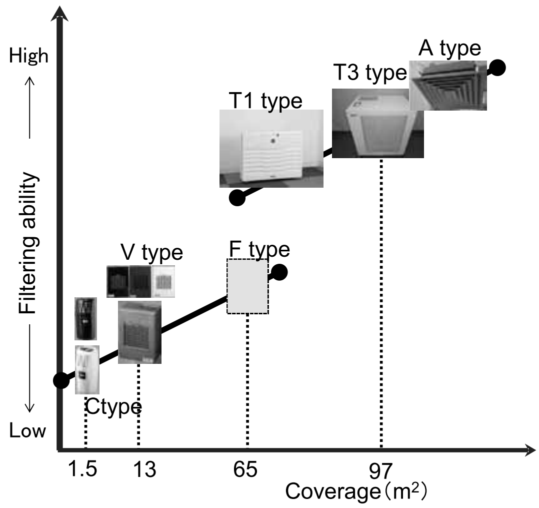


Fig.2 Product lineup of the MaSSC clean.
Relationship of coverage and the filter ability.

2. MaSSC クリーンの構造と捕集原理

MaSSC クリーンの基本構造と捕集原理を Fig.3 に示す。MaSSC クリーンはプレフィルター、二酸化チタン担持アルミ繊維フィルター、イオナイザー、ファンで構成されている。臭気成分、塵、ホコリ、VOC(揮発性有機化合物)、病原菌等が含まれた外気はファンにより強制的に筐体内に吸引される。プレフィルターで数百 μm 程度のものは捕集され、捕集できなかった菌または臭気成分、VOC 等がアルミ繊維フィルターに吸着し、二酸化チタンがそれらを分解する。アルミ繊維での捕集原理は１）フィルターを構成するアルミ繊維による粒子（臭気成分、菌等）流線の遮り、２）粒子が慣性によって流線からはずれ、アルミ繊維に接触、３）重力による粒子の沈降、４）粒子のブラウン運動によるアルミ繊維への接触、５）イオナイザーより放

出されるマイナス電子がアルミ繊維フィルターをマイナスに帯電させ、待機中のプラスに帯電している粒子を引き付けるといった事が挙げられる。

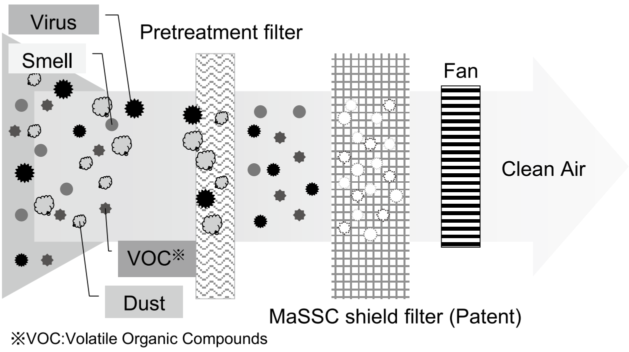


Fig.3 Structure and sampling principle of MaSSC clean.

3. 実験方法

脱臭評価試験には弊社が製造販売している空気浄化装置 MaSSC クリーン MC-T3 型、MC-T1 型を用いた（Fig.4）。MC-T3 の仕様を Table 2 に、MC-T1 の仕様を Table 3 に示す。MC-T3 は MC-T1 の上位機種で内蔵されているフィルター数等が異なり、より大空間に適用できる仕様となっている。風量は MC-T3 は $9m^3/min$、MC-T1 は $8m^3/min$ で起動させた。

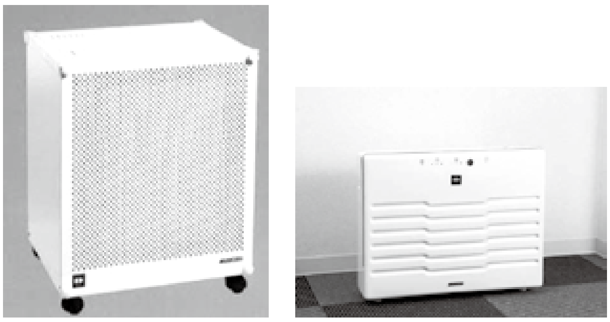


Fig.4 MaSSC Clean MC-T3（left） MC-T1（right）

Table 2　Parformance of MaSSC Clean MC-T3

Power supply	Low/340W、Normal/350W、High/360W AC100V　50/60Hz
Air volume	Low/5.5m^3/min、Normal/7.5m^3/min、 High/9m^3/min
Weight	38Kg
Working temperature, humidity	5～40℃、20～85%
Size	525（W）×400(D)×600(H)mm

Table3 Parformance of MaSSC Clean MC-T1

Power supply	Low/85W、Normal/92W、High/110W AC100V　50/60Hz
Air volume	Low/1m^3/min、Normal/5m^3/min、 High/8m^3/min
Weight	10Kg
Working temperature, humidity	5～40℃、20～85%
Size	570（W）×175(D)×450(H)mm

また、オゾン脱臭器は一般的に市販されているものを用いた。オゾン脱臭器の出口オゾン濃度は 40ppm、オゾン発生量は 1000mg/h で起動させた。

脱臭評価及びオゾン濃度測定は空間容積 $25m^3$ を用い調査を行った。試験ガスはアセトアルデヒドガスを用いた。アセトアルデヒドは独特の臭気と刺激性を持ち､自動車の排気ガスやたばこの煙に含まれる。また、合板の接着剤などに由来し、シックハウス症候群の原因物質の一つである。アセトアルデヒドガス注入はあらかじめ試験空間内を 1 時間程度換気し、二酸化炭素濃度が一般大気濃度程度である 450ppm 以下になったことを確認し注入を行った。アセトアルデヒド濃度は試験空間内が 2.5ppm になるように調整した。その後、MC-T3 またはオゾン脱臭機を起動させ、アセトアルデヒド濃度を観察した。

オゾン濃度測定は気体検知管（No.18L/測定範囲 0.025～3ppm、No.18M/測定範囲 4～400ppm 株式会社ガステック社製）を用い測定を行った。オゾン濃度測定は壁から検知管を通し測定を行った。アセトアルデヒドガス等のガス種の測定は INNOVA 製マルチガスモニターを用いた。アセトアルデヒト濃度または他のガス種においては $25m^3$ 空間中央にスタンドを立て、床から 700mm の位置よりガスを採取した。Fig.5 に試験を行った各装置の配置図を示す。アセトアルデヒド濃度観察中はファンを起動させ空間の空気循環を行った。

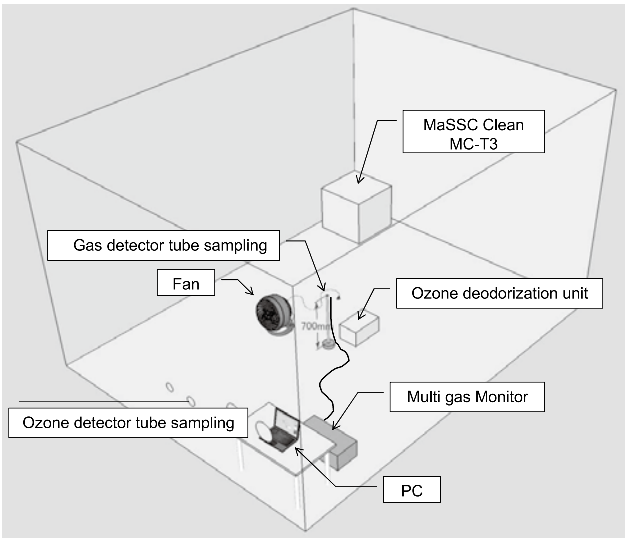


Fig.5 Schematic diagram of the experimental setup for decomposition of ozone gas and acetaldehyde by air purification equipment.

4. 結果及び考察

Fig.6 にオゾン脱臭機と MC-T3 稼働時において、$25m^3$ 空間内のオゾン濃度の推移を示す。オゾン脱臭器の出口オゾン濃度は 40ppm である。オゾン脱臭機は起動時より、オゾン濃度は約 0.09ppm/min で上昇していき、90 分後には 8ppm の値を示した。この数値

は、長時間曝露すると、呼吸困難、肺うっ血、肺水腫、脈拍増加、体痛、麻痺、昏睡の症状が考えられ、起動時の同時作業は危険である。MaSSC クリーン MC-T3 は 90 分後も 25m^{3}空間内のオゾン濃度は 0 である事を確認した。

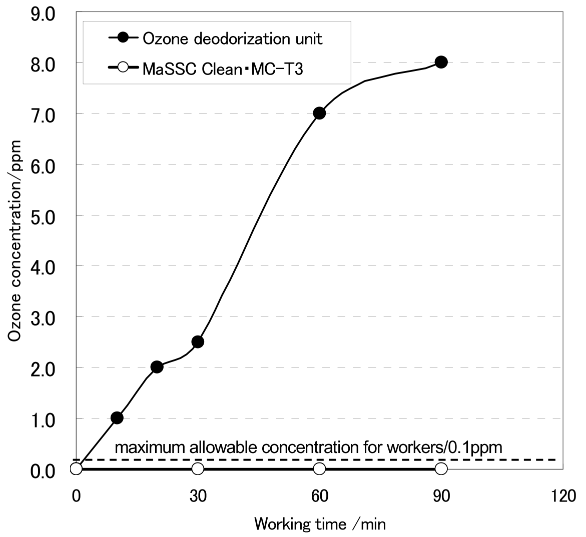


Fig.6　Ozone density when I started a ozone deodorization unit or MaSSC Clean MC-T3.

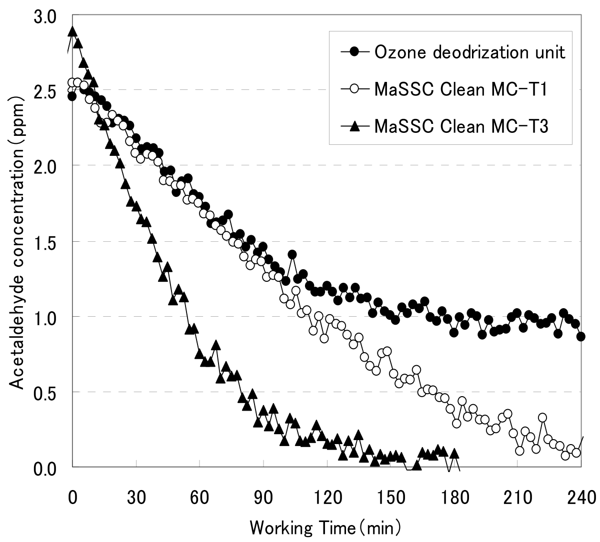


Fig.7 Acetaldehyde resolution examination of ozone deodrization unit and MaSSC clean.

Fig.7 にオゾン脱臭機、MC-T3、MC-T1 のアセトアルデヒド分解試験を行った結果を示す。オゾン脱臭器は出口濃度 40ppm で起動させた。オゾン脱臭機は約 120 分で 2.5ppm から 1ppm までアセトアルデヒド濃度が減衰した。しかし、その後は飽和傾向にあり、120 分以降の 25m^3 空間中のアセトアルデヒド濃度の減衰はほとんど見られなかった。アセトアルデヒド濃度の減衰が飽和傾向になった理由として、オゾン脱臭機は空間中にオゾンを放出し、アセトアルデヒド成分に接触することで分解を行う。そのため、アセトアルデヒド濃度が低くなると、オゾンとの衝突確率が低下し、分解しにくい環境になったと考えられる。また、MC-T1 は装置起動後 90 分まではオゾン脱臭機と同じ減衰曲線を描くが、その後、オゾン脱臭器は分解されないのに対し、MC-T1 は分解し続け、装置起動後 240 分には 25m^{3}内のアセトアルデヒド 2.5ppm を完全分解した。MC-T3 も同様に装置起動後約 120 分で完全分解した。

アセトアルデヒドガスはオゾンにより酸化されると酢酸になる（式 4-1）。

$$CH_3CHO + O_3 \rightarrow CH_3COOH \quad \cdot\cdot\cdot (4\text{-}1)$$

酢酸は食用酢にも使われており人体に影響はないが、酢酸の嗅覚閾値は 0.006ppm であり、高濃度になると不快に感じる人も少なくない。Fig.8 にアセトアルデヒドをオゾン脱臭機で酸化を行っている際の酢酸の濃度推移を示す。酢酸濃度はアセトアルデヒド濃度が減衰するにつれ 0.016ppm/min で上昇した。アセトアルデヒドがオゾンにより完全分解できず酢酸に酸化されてしまう要因は、オゾンの酸化ポテンシャル（2.07V）が炭素単結合の結合エネルギー（2.4V）よりも低いためである。

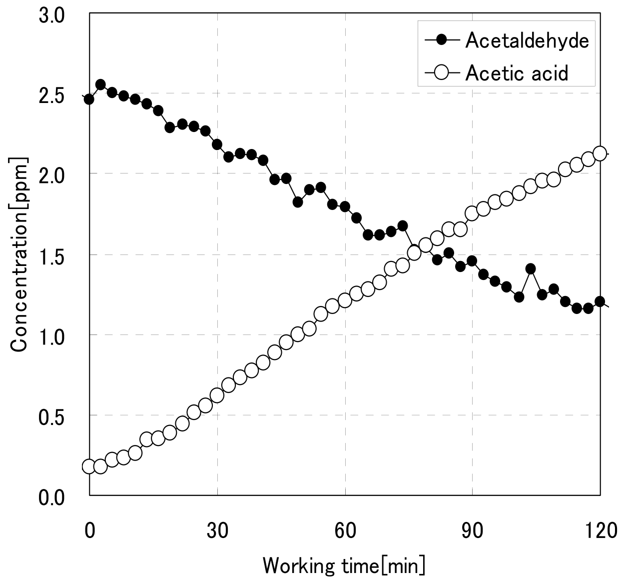


Fig.8 Relationship of the resolution of acetaldehyde and the acetic acid generation when I started a ozone deodorization unit.

一方、光触媒内蔵 MaSSC クリーンはアセトアルデヒドを分解する際の酢酸濃度値は MaSSC クリーン排気口、25m^3 空間中央部、共に上昇は見られなかった（Fig.9）。

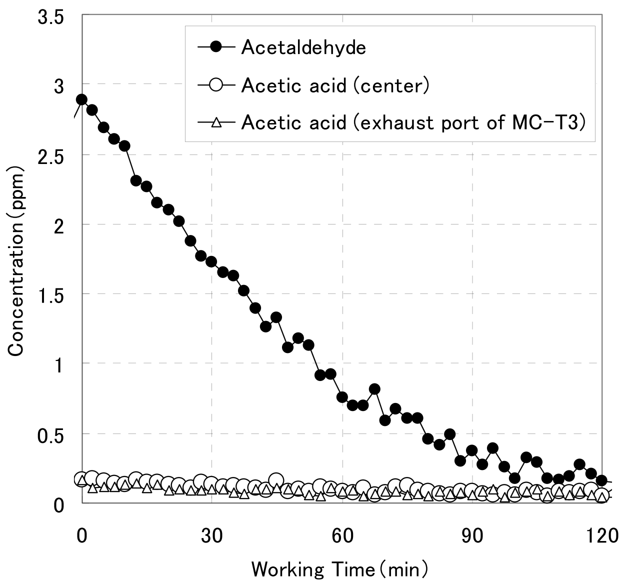


Fig.9 Relationship of the resolution of acetaldehyde and the acetic acid generation when I started a MaSSC Clean.

光触媒を用いてアセトアルデヒドを分解する際においても、中間生成物として酢酸が生成される（式 4-2)。

$$CH_3CHO+\cdot OH \rightarrow CH_3COOH \rightarrow CO_2+H_2O \quad \cdot\cdot(4\text{-}2)$$

しかし、MaSSC クリーンは多層フィルター構造となっており、本機筐体内で中間生成物まで分解したため、25m^3 空間内の酢酸濃度値が上昇しなかったと考えられる。

5. 結言

本稿では、オゾン脱臭機と弊社が開発した MaSSC クリーンの分解及び酸化性能を比較し、MaSSC クリーンの方が短時間でアセトアルデヒドガスを分解できることを示した。また、アセトアルデヒドガス分解、酸化時に生成される中間生成物（酢酸）においてもオゾン脱臭機は、空間内に中間生成物（酢酸）が拡散したが、MaSSC クリーンにおいては筐体内で完全分解していることを示した。

今後、他のガス種や菌についても継続して調査検討を進めていく。

参考文献

1) 入江建久、「IAQ 専門委員会報告（前半)」空気清浄, Vol.34(5), p357-405, 1997

2) World Health Organization (WHO), Geneva, “Air quality guidelines”, December 10, 1999

技 術 論 文

光酸化分解反応の数理モデル化と室内濃度低減性能の数値予測

Numerical Modeling and Prediction of Photocatalytic Decomposition Effect on the Improvement of IAQ

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

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

要 旨

弊社は，本報を含む一連の研究において，光触媒反応を期待して酸化チタン(TiO_2)を組み込んだ空気清浄装置ならびに建築材料の性能評価法を確立すると共に，室内汚染物質濃度の低減性能を数値的に定量評価するための，数理モデル開発に取り組んでいる．その第一報として本報では，室内汚染物質濃度予測の基礎と，TiO_2による光酸化分解反応の数理モデルに関して整理した結果を報告すると共に，光触媒による濃度低減効果を実大スケール実験チャンバー(バイオクリーンルーム)で評価するための基礎検討を行った結果を報告している．併せて，光触媒を搭載した空気清浄装置を用い，バイオクリーンルーム内で浮遊菌の濃度減衰試験を実施した結果に加え，対応する数値解析の結果について報告する．

Synopsis:

Photocatalysis and photocatalytic decontamination effect have been investigated in recent decades and building materials coated with a photocatalyst have been used to improve indoor air quality. Photocatalytic decomposition effects on building material surfaces are mainly governed by the mass transfer phenomenon as a function of air velocity and contaminant concentration, and it is important to optimize the position/layout of photocatalytic material in the room to increase the decontamination efficiency of indoor contaminants. Toward this end, a fundamental numerical simulation for the design of a real scale test chamber that conducts detail experiment for evaluating contaminant concentration reduction performance of photocatalytic building materials is carried out in this study and time-dependent/ non-uniform contaminant concentration distribution formed by the convective flow from air purifier set up in a real scale test chamber are also discussed.

1. はじめに

室内環境中には，建築材料，家具･什器などから発生する VOC (揮発性有機化合物)や人体起源ならびに微生物起源の臭気物質といった知覚性物質が多様に存在しており，GC/MS(ガスクロマト重量分析法)による分析によれば，数十から数百種類以上の揮発性有機化合物が検出されることも希では無い．これらの物質は居住者に不快感を与えると共に，MCS (化学物質過敏症)やシックハウス症候群を引き起こす原因の一つになっているとも指摘されており，様々な規制･対策が講じられている．この問題に対する環境工学的対策は，発生源対策ならびに発生後の換気･吸着･分解等の発生後対策の 2 つに大別することが出来るが，特に後者の対策として，近年では光照射のみで有機化合物を分解する光触媒反応に着目した研究が数多く行われており，室内建材への応用も含め，その結果が報告されている．このような背景のもと，本報を含む一連の研究では，光触媒反応を期待して TiO_2 を組み込んだ建築材料の

性能評価法を確立すると共に，室内濃度の低減性能を数値的に定量評価するための，数理モデル開発に取り組むものである．

2. 光触媒反応の基礎 [1)2)]

光触媒反応の歴史は，水を光により分解することを発見した「本多—藤嶋効果」と呼ばれる光電気化学反応を起源とする．水溶液中に TiO_2 電極と白金(Pt)電極を置き，TiO_2 に紫外線を照射すると，TiO_2 電極から酸素，Pt 電極から水素が発生し両電極間に電流が流れた現象である．暗所では反応が生じなかったことから，植物系の光合成の過程とよい相関を持つ．この効果は Nature 紙に論文が掲載された後，第 1 次オイルショックを契機に世界中から注目され，太陽エネルギーとして，また石油代替エネルギーとして水素を利用する期待が高まる契機となり，さらには植物が二酸化炭素を還元して有機化合物を得ていることから，有機合成反応に利用しようという研究も開始された．現在でも精力的に研究は続けられているが，90 年代から環境中の有害物質などを分解し環境浄化に利用する試みが始まり，強力な酸化力を活かした有害物質の除去に関する研究開発等に継続的に取り組まれている．

光触媒反応では，触媒自身は反応の前後では変化しない，所謂，触媒反応であり，光を吸収することにより進行する．アナターゼ型 TiO_2 光触媒反応に利用できる光については，一般に光の波長が 380nm 以下の近紫外線のみであるが，近年，ルチル型の開発が進んでおり，可視光レベルでも一定の反応の進行が確認されている．

ルチル型で約 413nm 以下の光を照射すれば，価電子帯の電子が励起され伝導帯まで引き上げられると同時に伝導帯にあがった電子の個数と同じだけの正孔が価電子帯に生じる．このようにして生じた正孔と伝導電子が表面に移動して，正孔が化学物質に移動して酸化を起こし，伝導電子が化学物質に移動して還元し，光触媒表面で表面化学反応を起こす．

光触媒反応の 2 つの基本反応として，「酸化分解」「超親水化」が挙げられる．本報を含む一連の研究においては、酸化分解のみを光触媒反応の基本技術として取り組む．

光触媒と呼ばれる材料は，光を照射することにより表面に付着した汚染物質(有機物)を分解する．TiO_2 表面上では光を照射することにより励起された伝導電子と空気中の酸素が反応して強力な酸化分解力を持つ O_2^-(スーパーオキサイドイオン)を，励起により発生した正孔が空気中の水分と反応して，強力な酸化分解力を持つ・OH(水酸化ラジカル)の 2 つの活性酸素が生じる．活性酸素により，有機物は酸化分解され，二酸化炭素と水になり自然界へと放出される．この反応は光が照射された量の分だけ生じる(光律速)．通常の燃焼反応とは異なり，反応による温度上昇はなく室温の状態で反応が進行する．

本報を含む一連の研究では，この TiO_2 を特殊なバインダーを使用しない溶射法を用いて建材表面に光触媒を担持させ，そのパッシブ型の室内濃度低減建材を対象として，その濃度低減性能予測と数理モデル開発に取り組んだ．

3. CFD(計算流体力学)による室内濃度分布予測

化学物質等のスカラ量は(1)式で示される輸送方程式により，その室内空気中での挙動が支配される．

$$\partial\phi / \partial t + \partial U_j \phi / \partial x_j = \partial / \partial x_j \; D \, \partial\phi / \partial x_j + S' \qquad (1)$$

ここで，ϕは化学物質等のスカラ量，D は物質の拡散係数を示す．光触媒による化学物質の分解反応は，所謂，触媒層表面での表面反応であり，室内を想定した場合には，建材表面と室内空気との界面における濃度輸送に着目することとなる．一般に，建材表面の触媒層と近接する空気層の間で化学物質輸送量が保存される．化学物質輸送量はフラックス量保存による．

$$-\rho_{air} \cdot D_c \left. \partial C / \partial x \right|_{B-} = -\lambda_a \left. \partial C / \partial x \right|_{B+} \qquad (2)$$

上記の(2)式はフラックス保存を示しており, B+は建材側表面，B-は室内空気側表面を示す．またλ_aは空気中の対象とする化学物質の拡散係数 [kg $_{voc}$/m・s・(kg $_{voc}$/kg $_{air}$)]を示し，空気密度ρ_{air} [kg $_{air}$/m^3]で割ったものが動粘性係数 $\nu(=\lambda_a/\rho_{air}$, [m^2/s])となる．

4. 光酸化分解反応の数理モデル

4.1 吸脱着現象のモデル化 [3)]

光触媒反応は触媒層での表面反応であることを鑑みれば，室内空気中に存在する化学物質の建材表面までの輸送と，表面での反応効率を分けて検討することが妥当だと思料される．建材表面までの化学物質輸送は(1)式で示す移流・拡散方程式を解くことで数値的に予想することが可能であり，表面反応は，既存の吸脱着モデルのモデル定数を調整することで表現することが可能である．

建材表面の吸着層(ここでは触媒層)に存在する化学物質は，一般に気相とは異なる状態(固相・液相もしくは吸着相)にあると考えられる．そのため，触媒層における反応現象を，吸脱着モデルを基にモデル化するためには，触媒層における濃度と気相における濃度の関係を明確にし，触媒層濃度を気相濃度の関数により表現し，一貫して気相濃度で表現するのが便利である．この触媒層の濃度 C_{ad} と気相濃度 C の関係を表現するモデル関数が吸着モデルにおける吸着等温式と呼ばれるものである．

触媒層のごく近傍では触媒層濃度と平衡状態にある

気相濃度 (平衡気相濃度 C_{eq})が存在する．ここでは，局所平衡を仮定し，気相濃度 C と平衡気相濃度 C_{eq} は等しいとしている．

$$C_{eq} = C \tag{3}$$

$$C_{ad} = f\left(C_{eq}, T\right) \tag{4}$$

ここで，モデル関数 f は吸着等温式である．当然の事ながら，(4)式において等温過程においては変数としての温度 T は削除される．

以下，CFD において用いられる代表的な吸着等温式を示す.

Henry 型吸着等温式：(4)式で表現される吸着等温式において，最も単純なものが触媒層(吸着相)濃度と気相濃度の間に線形関係を仮定したもので，(5)式のように表現される．

$$C_{ad} = k_h \cdot C_{eq} = k_h \cdot C \tag{5}$$

ここで，C_{ad} は吸着相濃度 [kg $_{voc}$/ kg $_{solid}$]，C_{eq} は吸着相と平衡する気相濃度 [kg $_{voc}$/ kg $_{air}$], C は気相濃度 [kg $_{voc}$/ kg $_{air}$]，k_h は Henry 定数 [-]である．Henry 型の吸着等温式は気中濃度が希薄な場合にのみ成立することが知られている．

Langmuir 型吸着等温式：(5)式で示した Henry 型の吸着等温式は触媒層(吸着相)濃度と気相濃度に線形関係を定義したもので，気相濃度が上昇した場合，無限の吸着量をもつことを意味している．しかし，現実には気相濃度が高くなるにつれ吸着量は増加しなくなり，ある飽和吸着量に達するとそれ以上吸着しなくなる．吸着物質が吸着面に対し，単分子層を形成した場合に飽和吸着量に達し，それ以上吸着しない，という仮定の下に導かれた吸着等温式が(6)式に示す Langmuir 型吸着等温式である．

$$C_{ad} = C_{ad0} \cdot k_l \cdot C \Big/ \left(1 + k_l \cdot C\right) \tag{6}$$

ここで，C_{ad0} は飽和吸着量 [kg $_{voc}$/ kg $_{solid}$]であり，吸着物質毎に決まる値 (一定値)である．即ちこれ以上は吸着しないという吸着相側の飽和量を指す．k_l は Langmuir 定数 [1/(kg $_{voc}$/ kg $_{air}$)]である．Langmuir 定数は(7)式で示されるように吸着速度係数と脱着速度係数より成る．

$$k_l = k_a \big/ k_d \tag{7}$$

ここで，k_a は吸着速度係数 [kg $_{voc}$/(m^{2}s(kg $_{voc}$/ kg $_{air}$))]，k_d は脱着速度係数 [kg $_{voc}$/m^{2}s]である．

Freundlich 型吸着等温式：実験データを基に統計的手法によりモデル定数を算出した吸着等温式が Freundlich 型吸着等温式であり，(8)式で表現される．

$$C_{ad} = k_f \cdot \left(C\right)^{1/n} \tag{8}$$

ここで，k_f 及び n は経験的に算出される Freundlich 定数 [-]である．

Polanyi DR 型吸着等温式：(5)式から(8)式までに示した吸着等温式は等温過程でのみ成立するモデルであるが，Polanyi DR 型吸着等温式は温度効果が陽に組み込まれた形で定式化されており，温度分布，温度変化の存在する室内環境を取り扱う場合に便利な吸着等温式である．Polanyi DR 型吸着等温式は，吸着物質が吸着材表面の微少空間に充填される際に，吸着ポテンシャル理論による自由エネルギーが最小となるように振る舞うことを前提として導かれたモデルであり，吸着材と吸着物質はその種類に関わらず特性曲線により表現することが可能である．特に等温過程においては(9)式のように表現される．

$$C_{ad} = C_{ad0} \cdot \exp\left(-k_p \left(T \big/ V_m\right)^2 \cdot \ln\left(C_{sat} \big/ C\right)^2\right) \tag{9}$$

ここで，C_{sat} は吸着相側でなく，気相側の飽和気相濃度[kg $_{voc}$/ kg $_{air}$]を示す. T は絶対温度 [K], k_p は Polanyi 定数 [(m^3/mol/･K)^2]，V_m はモル容量 [m^3/mol]を示す.

4.2　表面反応に特化した界面濃度輸送モデル

伊藤･村上ら[3)4)]は前述の吸着等温式を CFD 解析に組み込むための一方策として，建材表面に体積を有する仮想的な沈着層を設定し，この沈着層内での瞬時の吸脱着平衡を仮定することで，建材表面に特化したスカラ量の界面輸送モデルを提案している．このモデル化をベースに，建材表面の触媒層を CFD 解析の 1 つの Control Volume (C.V.)と想定し，(2)式のフラックス保存式を C.V.内で体積積分して整理すると，次式が導出される．

$$-\lambda_a \left.\partial C \big/ \partial x\right|_{B-} = -\left(\rho_{sol} \partial C_{ad} \big/ \partial t\right) dV \big/ dS = -\rho'_{sol} \partial C_{ad} \big/ \partial t = -ads \tag{10}$$

$$\rho'_{sol} = \rho_{sol}\, dV \big/ dS \tag{11}$$

ここで，ads は吸着速度 [kg $_{voc}$/m^{2}s]であり，空気中から触媒層に向かう方向を正とする． ρ'_{sol} は触媒となる TiO_2 の面密度 [kg $_{voc}$/m^2]を示す.

界面でのフラックス保存式である(10)式を閉じた形とするために，吸着等温式を導入することになり，例えば, 前節で示した Linear 型の吸着等温式である Henry 型吸着等温式((5)式)を用いた場合，吸着速度 ads は次式となる．

$$ads = \rho'_{sol} \partial C_{ad} \big/ \partial t = \rho'_{sol} \cdot k_h \, \partial C \big/ \partial t \tag{12}$$

また，Langmuir 型吸着等温式((6)式)を用いた場合の吸着速度 ads は次式となる．

$$ads = \rho'_{sol} \partial C_{ad} \big/ \partial t = \rho'_{sol} \cdot C_{ad0} \cdot k_l \Big/ \left(1 + k_l \cdot C\right)^2 \cdot \partial C \big/ \partial t \tag{13}$$

Polanyi DR 型吸着等温式((9)式)を用いた場合の吸着

速度 ads は次式となる．

$$ads = \rho'_{sol} \, \partial C_{ad} \big/ \partial t \tag{14}$$
$$= 2 \cdot \rho'_{sol} \cdot k_p \cdot (T/V_m)^2 \cdot C_{ad0} \big/ C \cdot \ln\left(C_{sat} \big/ C \right)$$
$$\cdot \exp\left(-k_p \left(T \big/ V_m \right)^2 \ln\left(C_{sat} \big/ C \right)^2 \right) . \partial C \big/ \partial t$$

4.3 モデル定数の同定方法

前述した化学物質の触媒層と気相間の界面輸送モデルを実際の CFD 解析に適用するためには各種のモデルパラメータを同定する必要がある．光触媒反応に特化した場合には，触媒層を底面に設置した上で，光源を上部に設定したリアクタを用いて流通式反応装置を組み立てることで実験が実施されることが多い. 所謂，一定濃度供給法である．モデルパラメータ同定のためには, 供給する対象化学物質濃度を段階的に変化させ, その転化率を計測したデータセットを整備する必要がある．

4.4 モデル化まとめ

本章では，光触媒反応の基礎的な原理と室内の汚染物質濃度予測手法，触媒表面での濃度輸送モデルに吸着等温式を導入した数理モデル化に関して，基礎的な検討と整理を行った．

今後は，光触媒反応に特化した独自の界面輸送モデルの構築を目指し，吸着等温式ベースの数理モデルの改良を進めると共に，小型チャンバーならびに実大スケールの大型チャンバー実験と整合化を図ることで，モデルパラメータ同定を進める計画である．

また本報におけるモデル化では，光照射（波長特性）に関して検討を行っていないが，このモデル化も今後の重要な課題の 1 つである．

5. バイオクリーンルームの気流性状の数値解析

5.1 バイオクリーンルームの概要

現在，弊社では室内環境中のガス状物質ならびにバイオエアロゾルの空間分布の再現と濃度低減性能評価を可能とする設備として，実大スケール実験チャンバーである 25 m^3 のバイオクリーンルームを保有している．このバイオクリーンルームは，実際に菌もしくは VOC ガス等をクリーンルーム内に噴霧させ, 対象汚染物質の濃度低減効果のある光触媒反応を担持した建材ならびに空気清浄装置の性能評価(濃度低減効果評価)を実スケールで可能とする設備である．

バイオクリーンルームの平面図を Fig.1 に示す．また，バイオクリーンルームの仕様をまとめて Table 1 に示す．バイオクリーンルームは，室内環境学会の学会規格 [5)]に準拠するよう配慮して設計されている．本実験施設は実験室バイオセーフティ指針(WHO 第3版)

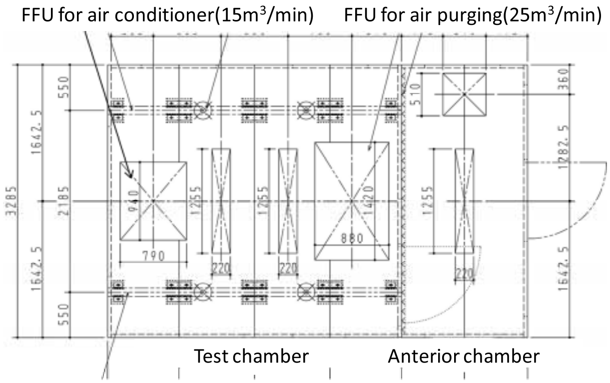


Fig.1 Ground plan of real scale test chamber

Table 1　Specification of real scale test chamber

Material	SUS304
Cleanliness	Class 1000
Temperature [K] (normal test condition)	298±1
Humidity [%] (normal test condition)	50±10
Bacteria available	Virus, bacteria (BSL2)
Gas available	Acetaldehyde, Xylene etc.
Supply airflow rate for FFU	25m^3/min
Supply airflow rate for PAC with FFU	15m^3/min
Supply airflow rate for scrubber	10m^3/min

に規定されたバイオセーフティレベル 2(BSL2)をクリアし，バイオエアロゾル噴霧試験にも BSL2 以下の菌およびウイルスを使用可能な仕様を備えている．バイオクリーンルームのサイズは 3.5m(x)×3.285m(y)×2.4m(z)である．試験室はバイオクリーンルームと前室で構成され，万が一，汚染物質がバイオクリーンルームの入口から漏れた場合でも試験室外の被害を最小限に留めることが可能である．主な仕様として，試験前後のクリーンルーム内の空気清浄度を制御する装置として，HEPA フィルター搭載 FFU(ファンフィルターユニット) (25m^3/min)を採用し，給気用は天井面に，排気用は壁面に設置されている. また, 空調機用の HEPA フィルター搭載 FFU (15m^3/min)も給気用と排気用としてそれぞれ天井面と壁面に設置されている．ガス状物質試験前後の有害物質除去装置として，スクラバー(10m^3/min)を備え付けてある．

壁面パネルの表面材は全面 SUS304 を使用しており, サンプリングボード等の一部に, 5mm 厚のアクリル板を採用している．また，室内の温度勾配を低減させるため，全てのパネルに断熱加工を施してある．室内の光源は天井部に 40W の可視光の蛍光灯が 4 灯取り付けてあり，試験後の安全対策として，殺菌用の 254nm の紫外光ランプを同様に 4 灯設けている．

5.2 試験の流れ

本研究でバイオクリーンルームを用いた試験を行う場合，試験はパージ・雰囲気温湿度制御，汚染物質噴霧・拡散，汚染物質分解の 3 段階に分類できる．

パージ作業は汚染物質を用いる試験前後に行う．対象汚染物質として菌を用いる菌試験時には，試験前に 25 m^3/min の給排気用 FFU を稼働させてクラス 1000 以下の清浄度を出した後，空調機により温湿度を制御する．一方，ガス試験時には，スクラバーを運転させ，室内のガスを除去した後に，空調機により温湿度を調整する．

パージ作業後の汚染物質噴霧・拡散の段階では，前室に接する壁面にある汚染物質発生位置(1 ヶ所)から汚染物質をクリーンルーム内に流入させ，クリーンルーム内に設置した撹拌ファンを用いて，効率よく混合する．

最後に，汚染物質発生を停止した後，光源を供給しクリーンルーム内に設置した光触媒を担持した建材や空気清浄装置による濃度低減効果を評価する．本研究においては，ガス体からエアロゾルまで各種汚染物質を対象にしていることに加えて，空気清浄装置の稼働条件や，光触媒建材の種類や設置箇所を変更すること等により，室内の空気環境を効率よく改善する手法を探査することが目的である．

5.3 数値解析の概要

5.3.1 室内モデル

室内に形成される気流分布ならびに汚染物質濃度分布を把握するため，数値的にバイオクリーンルームを再現し，パージ作業時を想定して空調機のみを稼働させる条件と，空気清浄装置による汚染物質低減試験を実施する条件の 2 条件にて，気流場ならびに汚染物質拡散場解析を行った．解析対象空間の形状を Fig. 2 に示す. クリーンルームのサイズ･幾何形状は実形状を忠実に再現しており，空調用の給気口を天井面に，排気口を壁面に，各 1 ずつ設定した．また室内には空気清浄装置と撹拌ファンを配置した．

5.3.2 解析条件

定常･等温 25℃状態を仮定し，乱流モデルとして RNG k-⊠モデルを用いて解析を行った．解析条件を Table 2 にまとめて整理する．流れ場の解析条件は，空調機用 FFU を運転させてクリーンルーム内のパージ作業を実施する場合の空調機による雰囲気制御時の条件を Case 1，空気清浄装置のみ作動させる空気清浄装置性能試験時の条件を Case 2 とする．解析空間は非構造格子(四面体セル形状)を採用してメッシュ分割しており, 約 25m^3 の容積に対し, 総メッシュ数は 2,224,981 である．

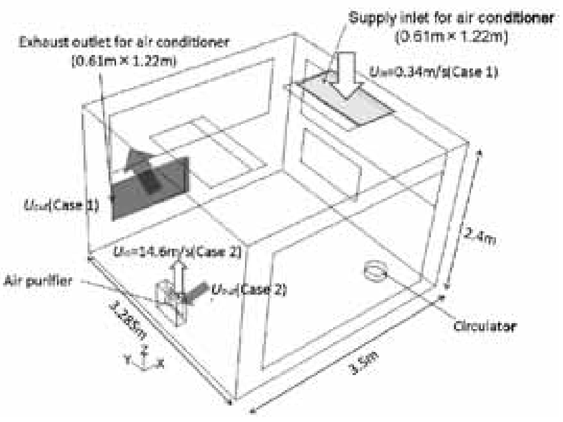
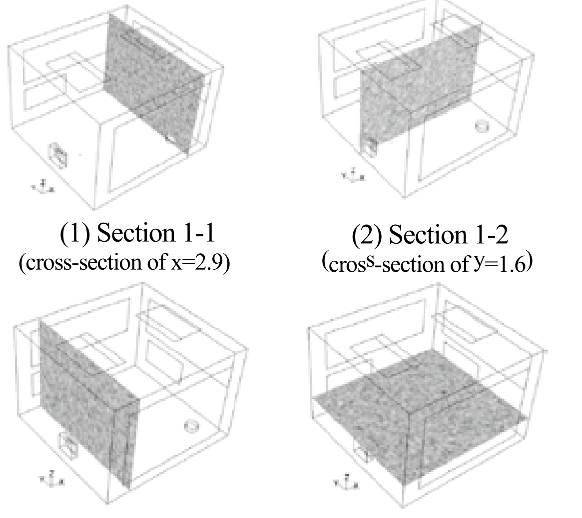


Fig.2 The test chamber model

Table 2 The flow field analysis conditions

Domain	3.5m (x) × 3.285m (y) × 2.4m (z)	
Turbulent model	RNG k-ε model	
Mesh number	Unstructured grid (Tetra): 2,224,981	
algorithm	SIMPLE	
Discretization scheme	Second order upwind for advection term	
Inflow boundary conditions	Case 1 : U_{in}=0.34 [m/s], Q_{in}= 900 m^3/h Case 2 : U_{in}=14.6[m/s], Q_{in}= 336m^3/h	
	$k_{in}=3/2\times(U_{in}\times0.1)^2$, $\varepsilon_{in}=C_\mu^{3/4}\times k_{in}^{3/2}/l_{in}$, $C_\mu=0.09$, $l_{in}=1/7\times L_{in}$	
Outflow boundary conditions	U_{out}= free slip, k_{out}= free slip, ε_{out}= free slip	
Wall boundary conditions	Velocity: wall function (Generalized log law)	



(1) Section 1-1 (cross-section of x=2.9)

(2) Section 1-2 (cross-section of y=1.6)

(3) Section 1-3 (cross-section of x=0.6)

(4) Section 1-4 (cross-section of z=0.6)

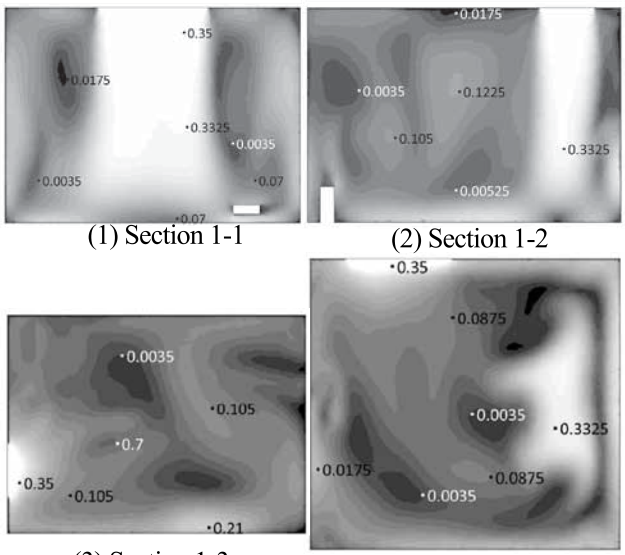
Fig. 3 Section view of analysis results in Case 1

主な解析表示断面を Fig. 3 に示す．Case 1 での空調機用の FFU 給気口と排気口を含む 4 断面を採用した．給気口を含む 2 面を Section 1-1, 1-2，排気口を含む 2 面を Section 1-3, 1-4 とする．

5.4 解析結果

5.4.1　Case 1 解析結果：空調機運転時

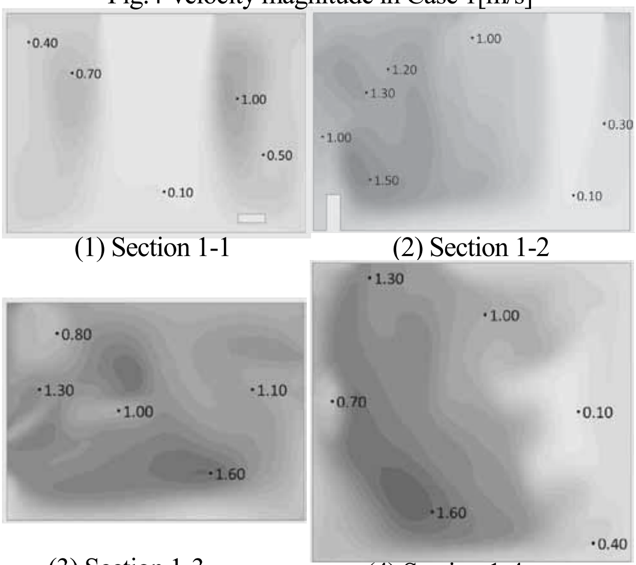
空調機運転条件 Case 1 の風速分布解析結果を Fig. 4 に示す(表示断面は Fig. 3 参照のこと)．室内には 0～0.35m/s の分布が形成されている．給気口と排気口の位置がクリーンルーム全体に対して非対称であるため，複雑な流れ場が形成されている．天井からの吹出噴流が到達しないクリーンルームの中央部には循環流が数か所で形成されていることが確認できる．



(1) Section 1-1　(2) Section 1-2

(3) Section 1-3　(4) Section 1-4

Fig.4 Velocity magnitude in Case 1[m/s]



(1) Section 1-1　(2) Section 1-2

(3) Section 1-3　(4) Section 1-4

Fig.5 Age distribution (SVE3) in Case 1[-]

空調機運転条件 Case 1 のクリーンルーム内空気齢分布(SVE3)を Fig. 5 に示す．空気齢分布(SVE3)は室内一様に汚染質が発生する際の各点の濃度及びその分布により，定義される．この指標は吹き出し空気がその点に到達するまでの時間(行程)が長いほど，汚染の確率が上昇するという想定に基づき，以下の式で表される．

SVE3(**X**)＝$C_X{}'$ (**X**)/*Cs*　　(15)

ただし，*Cs*＝*q*/*Q*　　(16)

ここに

SVE3(**X**)　:**X** における換気効率指標(室内一様汚染質発生時の各点濃度を瞬時一様拡散濃度で基準化した無次元濃度)

$C_X{}'$ (**X**)：室内一様に総量 *q* の汚染質発生がある場合の **X** 点の濃度　[kg/m^3]

Cs：瞬時一様拡散濃度　[kg/m^3]

q：汚染源の汚染室発生量　[kg/s],

Q：換気量　[m^3/s]

第三の換気効率指標である SVE3 は，主に汚染質の排出を意識した換気効率指標とその分布とは異なり，室内の任意の点に関し，吹き出し空気がそこに到達するのに要した平均的な時間(行程)を示すものである．吹き出し空気が到達するのに要した行程が短ければ短いほど，その到達した空気が汚染されている可能性が小さく，行程が長くなるほど途中で汚染されている可能性が増すと考えられる．

Case 1 における空気齢は，新鮮空気が供給される空調機の給気口の SVE3=0 とし，排気口の SVE3=1.0 とした場合の無次元化されたパラメータで表されている．

Case1 では，クリーンルーム内には 0～1.6 の空気齢分布が形成されることが示された．室中央の循環流が観察される領域で滞留するため，その領域における空気齢が最大値 1.6 となった．

5.4.2　Case 2 解析結果：空気清浄装置運転時

Fig. 6 に示した通り，結果の表示は空気清浄装置の吹出，吸込が含まれる室中央 z-x 平面 (Section 2-1), サンプリング箇所の濃度比較が可能な z=0.6 の x-y 平面を(Section 2-2)の 2 断面を採用する．

浮遊菌の濃度減衰試験の実施時には，実験室の空調系は停止しており，空気流動は試験室内に設置された空気清浄装置の稼動によって作り出される．空気清浄装置を運転させた場合(吹出流量：5.6m^3/min)を想定した風速分布解析結果を Fig. 7 に示す．

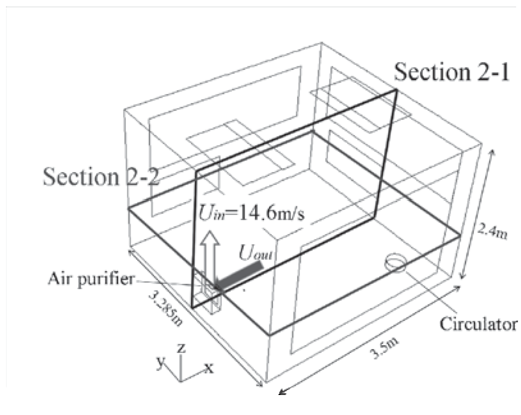


Fig. 6　Section view of analysis results in Case 2

空気清浄装置上部にある吹出口(0.04m(x)×0.16m(y))から 14.6m/s の高風速で空気が鉛直方向に吹出される

ため，吹出気流は天井に衝突した後，天井面に沿って流れる様子が確認できる(Section 2-1). 空気清浄装置の吹出噴流の影響が及ぶ領域外では，室全体的に0.4m/s程度の滞留期域となる．空気清浄装置の位置は1壁面近傍の中央であることからほぼ対称な流れ場が形成される(Section 2-2).

空気清浄装置運転時のクリーンルーム内空気齢分布(SVE3)解析結果をFig. 8に示す．ここでは空気清浄装置の吹出口がSVE3=0であり，空気清浄装置の吸込口でSVE3=1.0となる条件で解析を実施した．空気清浄装置運転時では室中央部に空気齢の最大値が1.03の部分が形成されるものの，室内はほぼ完全混合状態に近い濃度場が形成されている.

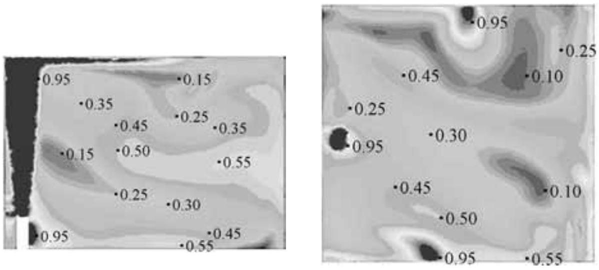

(1)Section 2-1　(2)Section 2-2

Fig. 7　Velocity magnitude in Case 2[m/s]

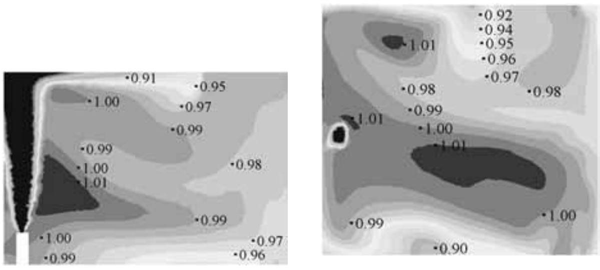

(1)Section 2-1　(2)Section 2-2

Fig. 8 Age distribution (SVE3) in Case 2 [-]

5.5 結論

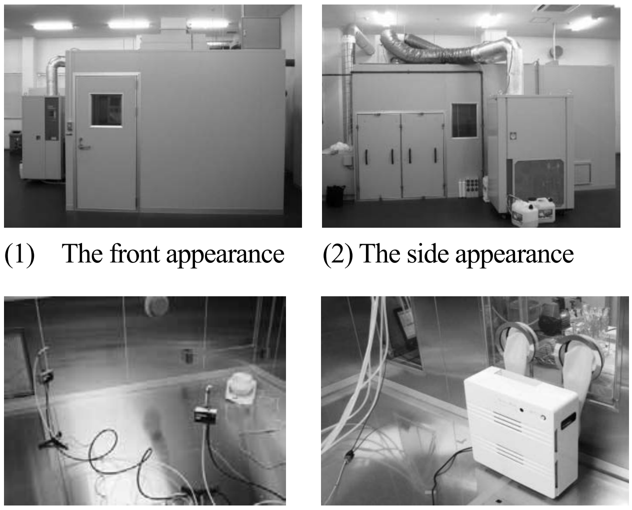
本章では実大スケール実験チャンバーで評価するための基礎検討として，空調機による雰囲気制御(空調機運転)時における流れ場・拡散場解析を実施し，風速分布と空気齢分布を用いて気流性状について報告した．雰囲気制御時の流れ場では，風速分布では給気口と排気口の位置関係から循環流が室中央域を含む数か所に形成され，空調機の排気口の空気齢に対して空気齢の最大1.6倍大きい領域が存在することが示された.

空気清浄装置性能評価試験時の流れ場では，空気清浄装置の吹出噴流域以外の広範囲で，0.4m/s以下の小さい風速が形成された．その領域では空気清浄装置吸込口での空気齢1.0に対して，約0.94～1.05の空気齢分布が形成され，現状では空気清浄装置からの吹出空気が効率よく，空気を撹拌させていないことが示唆された．今回の結果を踏まえ，壁面に光触媒建材を設置した場合の解析を行い，建材表面に汚染物質を効率よく輸送させる流れ場の形成を検討する予定である.

6. 浮遊菌濃度減衰試験

6.1 バイオクリーンルームの概要

本研究では光触媒関連の性能試験，特に微生物関連の濃度低減効果の評価を目指したバイオクリーンルームを使用しており，その試験時の内外観をFig. 9に示す.


(1)　The front appearance　(2) The side appearance

(3)　Sampling equipment　(4)　Air purifier

Fig. 9　The appearance in the bio-clean room

6.2 対象浮遊菌と発生･サンプリング方法

前述のとおり本実験施設ではBSL2に対応する各種の菌･ウイルスでの試験が可能であるが，本報では表皮ブドウ球菌を対象とした実験について報告する.

凍結保存した菌液を37℃，1時間で解凍し，リン酸生理食塩水で希釈を行い，10^{10} CFU/mLに調整した懸濁液を7mL用意した．その後，懸濁液をネブライザー(オムロン，NE-C29)の先端の噴霧位置に取り付け，0.4mL/minの流量で約20分間室内噴霧して浮遊させた．捕集器具として，リン酸生理食塩水を10mL入れたミゼットインピンジャーを用いた．1回の捕集につき，5L/minで2分間 (計10L) の試験室内の空気を3箇所同時に吸引し，浮遊菌を採取した.

6.3 試験方法

試験に先行して25 m^3/minの給排気用FFUを稼働させ，試験室内をクラス1000以下の清浄度にした後，15m^3/minの流量で空調機により温度を25±1℃，湿度50±10%に制御する.

試験室内の調整完了後，試験室内の攪拌ファンを作動させながら菌液を20分間噴霧し，5分間攪拌した後に攪拌ファンを停止させ，試験室内の初期条件(t=0)の浮遊菌を捕集した．その後，空気清浄装置を運転し，30, 60, 90, 120 分後に試験室内の浮遊菌を捕集した.

試験終了後，254nm の殺菌用紫外光ランプを 30 分間照射し，試験前と同様に，パージ作業を行い，25 m^3/min の給排気用 FFU を稼働させて試験室内をクラス 1000 以下の清浄度にした．

浮遊菌濃度減衰試験の実験条件を Table 3 に示す．

Table 3 The experiment condition of airborne bacteria concentration damping test

Cleanliness	CLASS 1000
Temperature [℃] (at the beginning)	25±1℃
Humidity [%] (at the beginning)	50±10%
Bacteria	Staphylococcus epidermidis (BSL1) [NBRC 12993]
Supply airflow rate for scrubber (Case 2)	5.6m^3/min
Supply airflow rate for air purifier (Case 3)	6.0m^3/min

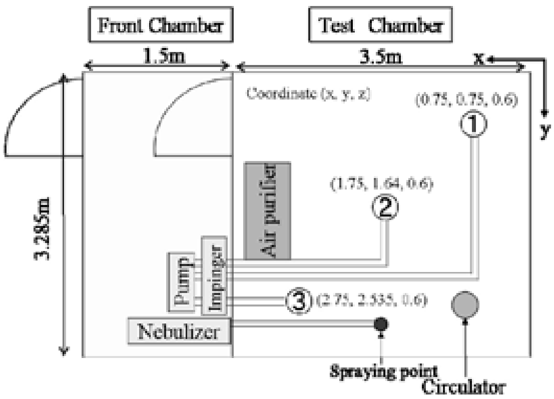


Fig. 10 The sampling point of airborne particle and airborne bacteria

6.4 浮遊菌数のカウントと同定

浮遊菌捕集後のミゼットインピンジャー内の捕集液を試料原液とし，生理食塩液で 10 倍段階希釈列を作製した．その試料原液または希釈液の各 0.1mL を Tryptic Soy Agar (TSA 培地) に平板培養した．また，試料原液の 1mL および残り全量を TSA 培地と混釈培養した．これらの培地を 37℃で 48 時間培養後，コロニー数を計測し，空気 10 L あたりの浮遊菌数 CFU を算出した．

また，培養可能な菌数の他，空気中に浮遊する粒子数を計測するため，レーザー式パーティクルカウンター (TSI，Aero Trak 7301-02F) を試験室内に 3 箇所設置し，0.3/0.5/1.0/5.0μm の 4ch で 1 分間おきの浮遊粒子数のモニタリングを行った．サンプリング流量は 2.83L/min/1 台 (ニッタ，LPU-0.1-6-CR)である．

浮遊菌および浮遊粒子のサンプリングは，Fig. 10 に示すように室中央を含む 3 カ所(全て床上 0.6m(z)位置)で実施した．

6.5 試験条件

本報では室内温湿度を一定条件とし，実験室内に設置した光触媒フィルター組込型の空気清浄装置の稼働の有無を条件として, (1) 自然減衰条件 (Case 1), (2) 空気循環条件 (処理流量 5.6m^3/min，送風機のみ，Case 2), (3) 空気清浄装置運転 (処理流量 6.0m^3/min, Case 3), の 3 条件を設定した．自然減衰試験では，空気清浄装置を稼働しない条件での各サンプリングポイントにおける浮遊粒子および浮遊菌数の時間変化の確認に主眼があり，本実験の基本ケースである．空気循環条件は光触媒フィルターを取り除いた状態で空気清浄装置を稼働させ，実験室内に空気循環を作出するケース，空気清浄装置運転条件は光触媒フィルターを組み込んだ空気清浄装置を稼働させるケースである．

6.6 試験結果

実験室内に設置した 3 カ所のサンプリングポイントにおける 1.0μm の浮遊粒子数と浮遊菌数の時間変化を Fig. 11 に示す．浮遊粒子数，浮遊菌数共に実験の初期濃度(t＝0)で無次元化して表示している．今回試験に使用した表皮ブドウ球菌は約 1.0μm のサイズを有しているため，1.0μm の浮遊粒子数の時間減衰傾向と浮遊菌数の培養結果には強い相関が確認された．

空気循環を実施した Case 2 では，自然減衰条件 Case1 の結果と比較して浮遊粒子数の減衰が有意に促進されたが，これは移流の増加に伴い壁面や床面等への沈着量が大きくなったことが一因と考えられる．

光触媒フィルターを組み込んだ空気清浄装置を運転した条件 Case 3 では，空気循環のみを作出した Case2 と比較して，120 分経過後では浮遊粒子数を 3 桁以上低減させる結果となっており，浮遊菌 CFU の結果も同様な傾向を示している．光触媒フィルターが浮遊菌濃度低減に与える定量的な効果が確認されたと云える．

6.7 考察

Fig. 11 に示した実験結果では，試験開始後 90 分を経過すると測定箇所によっては浮遊菌と浮遊粒子の結果に乖離が生じている．この一因として，浮遊菌のフィルター沈着や壁面沈着といった物理的除去効果の時間スケールと光触媒反応に伴う不活化の時間スケールが異なることが考えられるものの，試験精度の不確かさの問題も含まれるため，今後の検討が必要である．

実験で得られた浮遊粒子数の濃度変化を 1 次の反応速度 k_1 でモデル化した際の，各条件での速度定数を算出した結果を Table 4 に纏めて示す．各条件において

浮遊粒子の計測を行った3点での速度定数を算出したところ，空気清浄装置を運転させたケースでは，②の地点が他の2点に比べて速度定数が10%程度低く，濃度減衰性状と不均一流れ場の関係が示唆される．

7. 結語

本報では，光触媒反応の性能評価のために開発したバイオクリーンルームを用い，浮遊菌の濃度減衰試験を実施した結果の報告を行った．特に光触媒フィルターを組み込んだ空気清浄装置の性能評価を，チャンバー内に形成される流れ場･汚染物質拡散場形成の視点を踏まえて考察した．

浮遊菌濃度減衰試験では，空気清浄装置内の光触媒フィルターによる濃度低減に与える定量的な効果が示された．

今後は，空気清浄装置による清浄空気供給，浮遊菌除去に加え，光触媒を担持した建材を壁面に併用した場合の室内濃度低減効果に関して，実験を行い，数理モデルの検討を加えていく予定である．

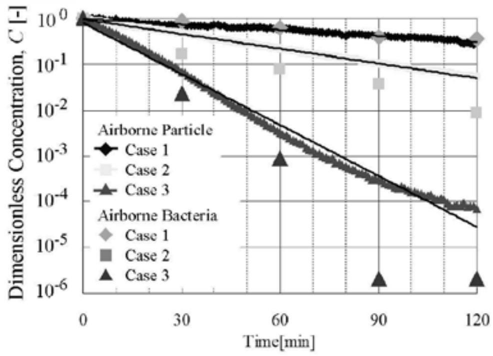
謝辞

本研究は九州大学と共同で行っているものであり、伊藤一秀准教授，Lim Eunsu 特任助教，堂本氏の協力に感謝いたします．

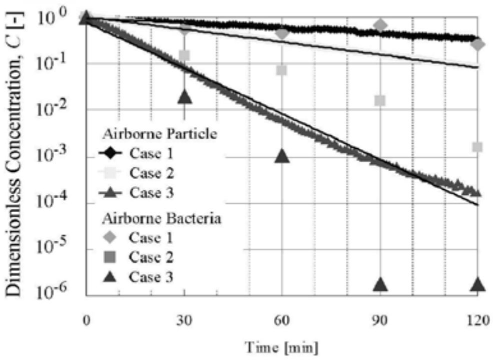
本研究の一部は経済産業省イノベーション拠点立地支援事業先端技術実証・評価設備整備費等補助金の助成を，一部は科学研究費補助金 (課題番号24560717)の助成を受けたものである．

参考文献

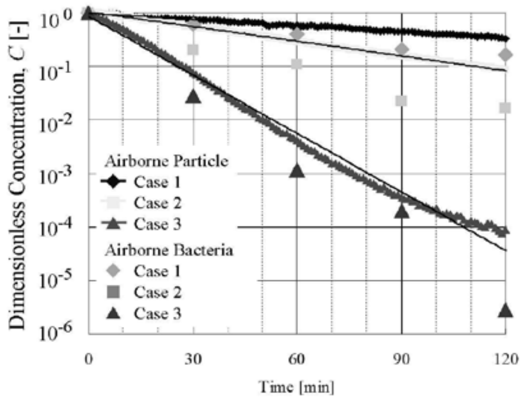
1) 橋本和仁, 藤嶋昭 : 光触媒のすべて, 工業調査会, 2004 年
2) 橋本和仁， 藤嶋昭：酸化チタン光触媒研究動向 1991-1997， シーエムシー出版，2005 年
3) Shuzo Murakami, Shinsuke Kato, Kazuhide Ito, Akira Yamamoto, Yasushi Kondo, Junichi Fujimura, : Distribution of Chemical Pollutants in a Room Based on CFD Simulation Coupled with Emission / Sorption Analysis : *ASHRAE transaction* 107, 1., 2001, AT-01-13-3
4) Shuzo Murakami, Shinsuke Kato, Kazuhide Ito, Qingyu Zhu, : Modeling and CFD Prediction for Diffusion and Adsorption within Room with Various Adsorption Isotherms : *Indoor Air*, 13 (6), 2003.1, pp20-27
5) 室内環境学会：室内環境学会標準法 20110001 号 家庭用空気清浄機によるカビ胞子除去性能の評価試験法(2012)



(1) Sampling point ①



(2) Sampling point ②



(3) Sampling point ③

Fig. 11 The number of airborne particle and airborne bacteria

Table 4 The results of reaction rate constant

Test condition	Sampling point	Reaction rate constant, k_l[1/min]
Case 1	①	9.7×10^{-3}
	②	8.5×10^{-3}
	③	8.7×10^{-3}
Case 2	①	24.6×10^{-3}
	②	21.0×10^{-3}
	③	21.1×10^{-3}
Case 3	①	85.2×10^{-3}
	②	75.5×10^{-3}
	③	84.0×10^{-3}

技　術　論　文

発電量と光透過量がコントロールされた色素増感太陽電池の作製

Preparation of Dye-Sensitized Solar Cell which controlled a power generation rate and light transmittance

技術開発センター	技術開発センター	技術開発センター	技術開発センター	技術開発センター
基盤技術開発室	基盤技術開発室 係長	基盤技術開発室	基板技術開発室	センター長
係長 野村 大志郎	博士(工学) 坂口 昇平	主任 増住　大地	センター長付 志賀 真	博士(工学) 永吉 英昭
Daishiro Nomura	Shohei Sakaguchi	Daichi Masuzumi	Makoto Shiga	Hideaki Nagayoshi

要　旨

色素増感太陽電池(DSC)は、光の入射角に対する性能への影響が少ない、また、光強度の低下による光電変換効率の低下が少ないことから、従来の太陽電池に比べ、設置場所の制限が少なく、窓面や壁面への設置が可能である。人目に触れやすいこれらの場所に設置される太陽電池は意匠性に優れ、光透過型であるといった特性が有用である。意匠性に優れた光透過型の DSC セル開発では、光発電量と光透過量のコントロールが重要になってくる。一般的には、DSC の光起電層である二酸化チタン電極を薄膜化することにより、光透過性を高められる。しかし、窓面に設置できるほどの光透過量をこの方法で得るのに、光発電量の大幅な低下が伴うことを免れなかった。我々はこの課題を解決するために、特殊耐熱マスクと溶射法による電極形成技術を利用することで、意匠性に優れ、光発電量と光透過量を自在にコントロール出来る DSC サブモジュールを開発したので報告する。

Synopsis:

DSC(Dye-sensitized Solar Cell) has little influence changes on performance to the incidence angle of light and it has little decline of the photoelectric conversion efficiency by drop of the light intensity. Therefore, there are fewer restriction of the setting place than the conventional solar cell, and it is possible to set a window or wall. The capability that may do excellent design characteristics and light transparence is useful for the solar cell installed in the place where easy to touch with the public eyes. In the transparent solar cell development which is superior in design characteristics, control of an optical power generation rate and optical transmissivity rate is important. Generally, light transparency is raised by using TiO_2 electrode of the thin film which is an optical electromotive layer of DSC. However, it is not avoid to being largely decreased as for the power generation rate to obtain the optical transmissivity rate as it is set up in a window by this method. This paper reports that we developed the DSC sub-module which also excellent design characteristics, power generation and light transmission are controlled freely by using a special heat-resistant mask and the electrode formation technology by the thermal spraying method to solve this problem.

1．緒言

色素増感太陽電池(DSC)は、従来の太陽電池に比べ、光の入射角に対する性能への影響が少なく、低照度でも光電変換効率の低下が無いことから [1)]、設置場所の制限が少なく、窓面や壁面等への設置が可能である。しかしながら、これらの場所に設置される太陽電池は

人の目に触れるため、都市景観やインテリア空間と調和させる必要があり、高い意匠性や、光透過性が求められる。

光透過型の太陽電池の開発において、光発電量と光透過量のコントロールが重要になる。一般的には、DSC の光起電層を構成する、二酸化チタン膜を薄膜化することにより、光透過性は向上する。以前、我々は溶射法を用いることで二酸化チタン膜の膜厚がコントロールされた透過型 DSC モジュールを作製した[2)](Fig. 1)。しかし、同方法では、窓面に設置できるほどの光透過量を得るのに、光発電量の大幅な低下が伴うことを免れなかった。

また、デザイン性に優れた電極形成を溶射法で行うためには、精度の良いマスキング技術が必要になってくる。溶射フレームの温度は1000℃以上あるため、金属マスクを用いるのが一般的であるが、金属マスクを利用した場合、マスクの精密加工にコストがかかる上、ガラス基板に熱伝導性の良い金属が接触することにより、温度差がガラス基板内で生じ、ガラスが割れることもあり、生産移行時の歩留まり低下が懸念された。

そこで我々は、前報で報告した溶射法を利用した電極形成技術[3)]に加え、溶射時に発生する熱および粒子衝突に耐えうる樹脂を利用したマスキング技術を利用することにより、光発電量と光透過量が両立し、意匠性に優れた DSC サブモジュールの作製を試みた。

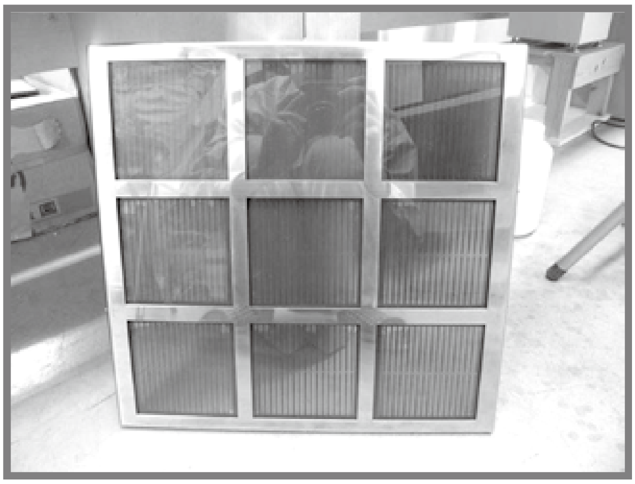


Fig.1 Photo showing appearance of dye-sensitized solar cell module made by high velocity thermal spraying method

２．試験方法

２－１．溶射法による電極形成

利用した溶射装置の構造を Fig.2 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、光起電極には、二酸化チタン粉体である P90(日本アエロジル社製)を、対極には塩化白金酸 (関東化学社製) 水溶液を用いた。

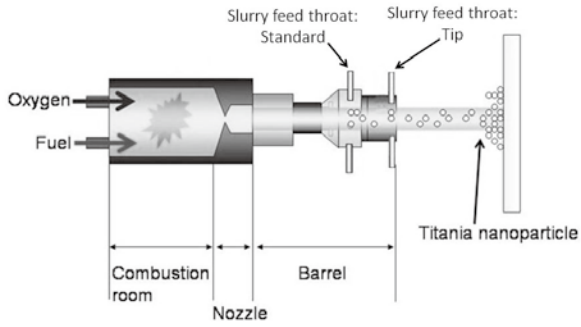


Fig.2　Schematic illustration showing structure of HVOF thermal spray gun

前記のとおり、高速フレーム溶射法を用いて電極を形成した。溶射条件としては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。光起電極の形成においては、P90 粉体を純水に 20wt%加えたものをスラリーとして用いた。また、対極の形成においては、塩化白金酸粉体を純水に 0.1wt%加えたものを前駆体溶液として用いた。厚さ 3mm の透明導電膜付ガラス基板(FTO:F dope SnO_2)にスラリー又は溶液を吹き付けることで二酸化チタン膜および白金膜を形成した。

２－２．電極の膜厚調整による透過率コントロール

溶射による吹き付け回数(パス数)を変えることにより、膜厚のコントロールを行った。二酸化チタン成膜については、一層目は基材との密着性に優れた膜が形成可能なスタンダードバレルを用いて、2 パス目以上は比表面積の向上に有利なティップバレルを用いた[3)]。白金の成膜はスタンダードバレルを用いた。

形成した二酸化チタン膜を 24 時間、色素に浸漬することで光起電極を形成した。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た。また、形成した白金膜を 450℃、30 分間焼成することで、対極を形成した。

パス数を変えて作製した二酸化チタン膜に色素を吸着させた光起電極、および白金対極について、膜厚測定および光透過率の測定を行った。膜厚測定は、超精密非接触表面性状測定器(TalysurfCCI-Lite:AMETEK 社)を用いて、光透過率測定はヘーズメータ(HZ-V3:スガ試験機社製)を利用して行った。

種々の膜厚の光起電極と対極を用いて、DSC セルを

作製した。光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を利用して封入した。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)を添加した溶液を用いた。電解液封入後、樹脂の隙間を封止した。作製したセルについて、光透過率と光電変換効率の測定を行った。光電変換効率の測定は、100mW/cm^{2}に調整した疑似太陽光照射条件下で、I-V 特性計測装置を用いて計測した。

２－３．発電部と光透過部を分割したDSCの作製

現在、市販されているシースルー型の薄膜シリコン太陽電池では、基板の一部に電極の成膜されていないスリット部を形成することで、10～20%程度の光透過性を実現している。DSC について、同様の手法で発電量と光透過量の両立を試みた。耐熱樹脂をマスク材として利用した電極形成プロセスを Fig.3 に示す。厚さ3mm の FTO ガラスを洗浄後(Fig.3-①)、ハンドプリント装置(SHP-2530V-AJ: SERIA 社製)を用いて、UV 硬化型の耐熱樹脂をスクリーンプリントした(Fig.3-②)。樹脂を紫外線硬化させた後、二酸化チタン膜および白金膜について溶射成膜を行った(Fig.3-③)。二酸化チタンの溶射パス回数は 2 回に、塩化白金酸溶液の吹き付け回数は 5 回に固定した。溶射後、耐熱樹脂を 50℃程度に加熱した水に 10 分程度浸漬させることで、樹脂マスクを剥離させ取り除いた(Fig.3-④)。前述の方法と同様に、二酸化チタン膜に色素を吸着させて、光起電極を形成した。白金膜を 450℃、30 分間.焼成することで、対極を形成した。電極は Fig.3 のように 1cm×10cm の短冊状のセルを 8 セル並列に並べる構造であり、電極面積を 80cm^2 に設計した。同様の方法で、Fig.4 のように面積を 40cm^2 に設計した電極を作製した。

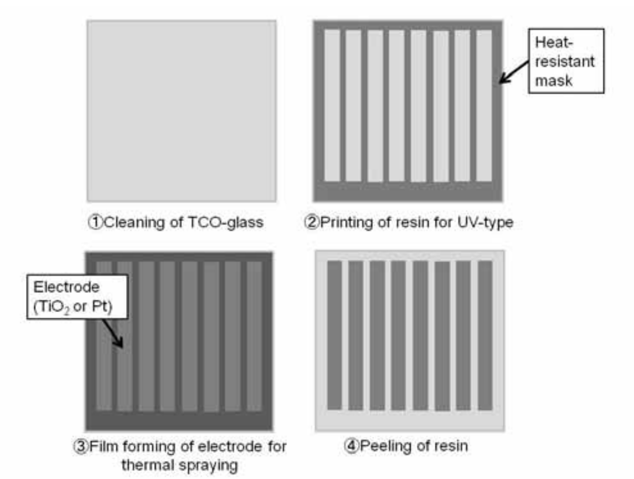


Fig.3 The electrode formation process using heat-resistant resin as mask material

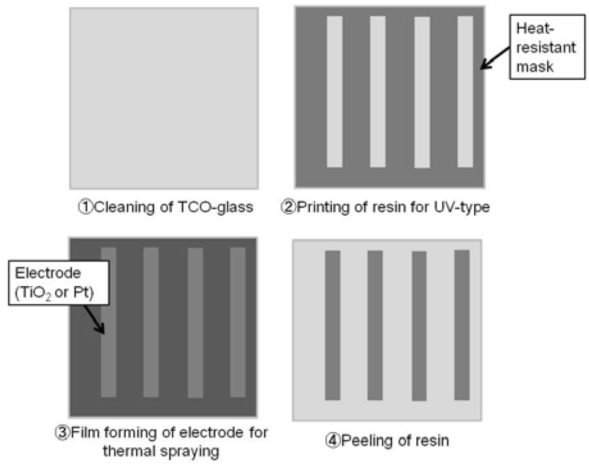


Fig.4 The electrode formation process with transparent area

作製した光起電極基板、対極基板を用いてサブモジュールを作製した。短冊状のセル間には金属配線および保護層を設けた。対極側に電解液注入口を穿孔した後、スペーサー入りの紫外線硬化型の樹脂を用いて、電極間をシーリングした。注入口より電解液を充てん後、注入口を封止して、サブモジュールを形成した。作製したサブモジュールを Fig.5 に示す。サブモジュール(A)は 80cm^2 の発電部を設けた。サブモジュール(B)は50%(40cm^2)の発電部と50%(40cm^2)の光透過部を設けた。それぞれのサブモジュールについて、光透過率と光電変換効率の測定を行った。

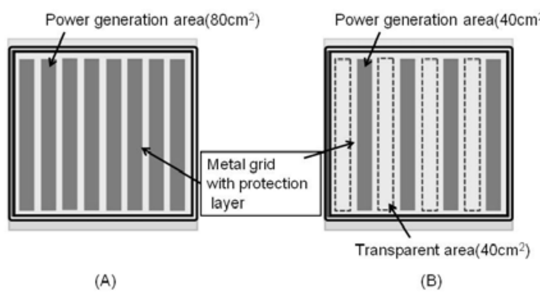


Fig.5 Structure of the manufactured DSC sub-module

さらに、デザイン性を考慮したサブモジュールの作製を試みた。JPEG 画像より、スクリーンプリント用のマスクを製作した。製作したマスクを基に、先述と同様に耐熱樹脂マスクの形成、二酸化チタン膜の溶射、マスクの除去後に、形成した二酸化チタン膜に色素を吸着させ光起電極を作製した。対極は、Fig.3 で示した方法で電極面積 80cm^2 になるよう設計した。電極を二枚用いて、Fig.6 に示した DSC サブモジュールを作製した。

Fig.6 Preparation of DSC sub-module which improved the design[4)]

３．試験結果および考察

３－１．電極の膜厚調整による透過率コントロール

Fig.7 に FTO 基板上に溶射成膜した二酸化チタン膜のパス回数に対する膜厚を示した。Fig.8 に色素を吸着させた二酸化チタン膜の膜厚に対する光透過率を示した。パス回数が増加するのに伴い、膜厚は増加した。一方、二酸化チタン膜を成膜する前の FTO ガラス基板の光透過率は 83.7%であったのに対し、二酸化チタンの膜厚が 1.9 μｍの時、基板の光透過率は 40.2%、12 μｍの時は 4.18%と透過率は膜厚の増加に伴い、大幅に低減した。

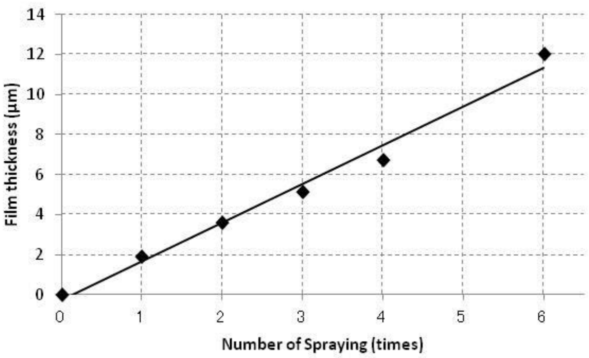


Fig.7 Relationship between number of spraying and film thickness of a titanium dioxide film

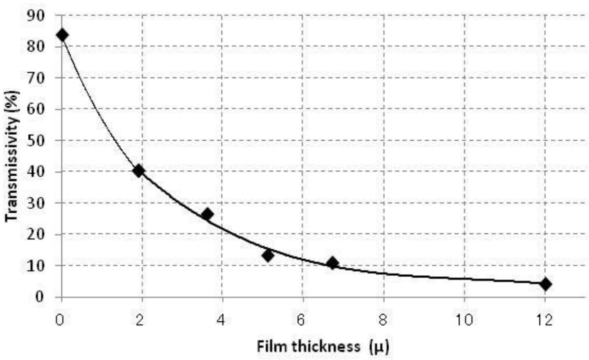


Fig.8 Relationship between film thickness of a titanium dioxide and light transmittance

Fig.9 に FTO 基板上に溶射成膜した白金膜のパス回数に対する膜厚を示した。Fig.10 に白金膜の膜厚に対する光透過率を示した。二酸化チタンの時と同様、パス回数の増加に伴い、膜厚は増加した。白金膜の膜厚が 20nm 以上になると、光透過率は著しく低下し、45nm の時、光透過率は 43.1%と非成膜時に比べ半減した。

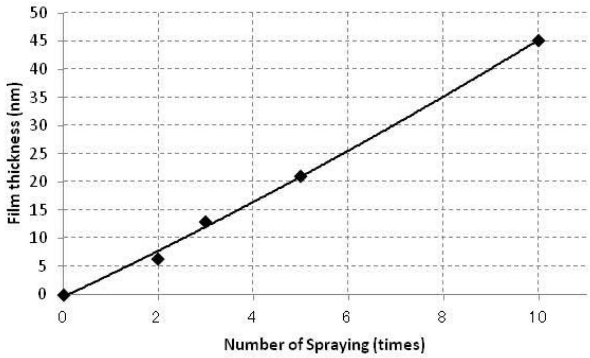


Fig.9 Relationship between number of spraying and film thickness of platinum film

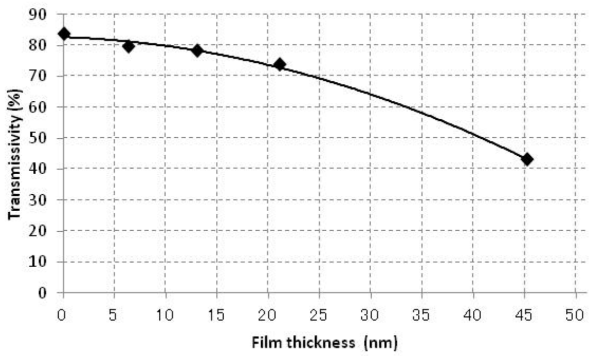


Fig.10 Relationship between film thickness of platinum film and light transmittance

膜厚の異なる二酸化チタン膜を用いてセルを作製した。対極には透過率の低下が軽微な白金を 21nm 成膜した基板を用いた。光電変換効率を Fig.11 に示した。光電変換効率は光起電膜の膜厚の増加と共に、増加したが、対極をスパッタ成膜した基板と比較すると変換効率は低かった[3)]。これは、白金膜の薄膜化により触媒作用が低減した事と、白金膜が光起電極から透過した光を反射出来ないため、光捕集効率が低減したためと考えられる。更に、同セルの変換効率に対するセル全体の光透過率を Fig.12 に示した。Fig.12 に示した通り、セルの変換効率が 2.06%(光起電層の膜厚 1.9 μｍ)の時、セルの光透過率は 20.3%であり、同様に、4.30%(光起電層の膜厚 12 μｍ)の時、5.2%であった。

変換効率が増加すなわち、光起電層の膜厚が増加するほど、光透過率は減少した。窓面に使う場合、光透過率は20%程度では不十分であるが、光透過率を更に増加させるためには、光電変換効率が大幅に低下することは免れない。以上の結果から、二酸化チタン膜の膜厚コントロールによる発電量と光透過量の両立は、非常に困難であることが分かった。

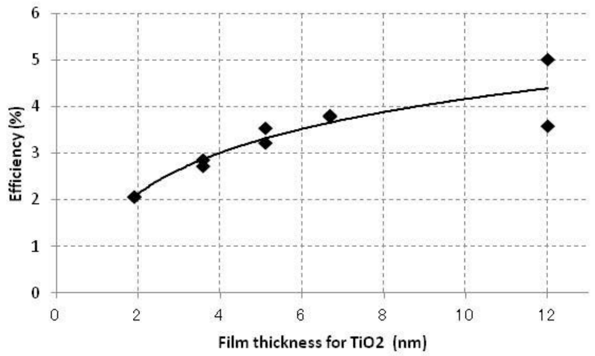


Fig.11 Relationship between film thickness of titanium dioxide film and efficiency

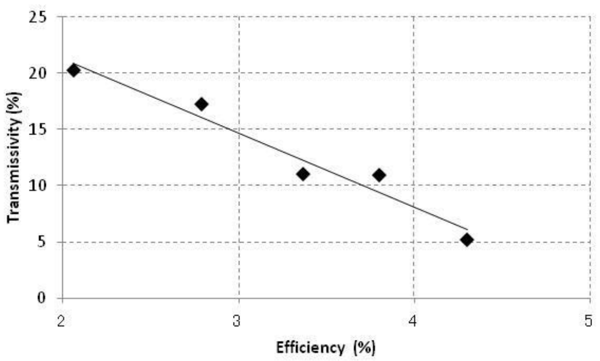


Fig.12 Relationship between efficiency and light transmittance of DSC cell

３－２．発電部と光透過部を分割したDSCの作製

Fig.13に、作製したセルの光透過率を示した。セルAについて、発電部の透過率は20.9%、セルBについて、発電部の透過率は26.1%、セルの半分の面積を占める光透過部の透過率は71.45%であった。

電極面積80cm^2(Fig.13 (A)), 40cm^2(Fig.13 (B))のセルと025cm^{2}のセルのIV特性をFig.14に示した。セル面積の増大により、Jsc(短絡電流密度)とF.F.(フィルファクター)が低減した結果、光電変換効率はFig.14より電極面積0.25cm^{2}の時、2.79%であったのに対し、80cm2の時は、2.44%、40cm2の時は2.54%であった。

JscとF.F.の低下の原因としては、金属配線による集電効果が不十分であったこと、集電配線の形成により、電極間距離が増大したことなどが考えられる。また、セルAの出力は194.8mW、セルBの出力は101.7mWであり、セルBの出力はセルAのおおよそ半分であり、発電部と透過部を分割したセルの発電量(変換効率)と透過量の関係は比例関係であった。一方、光の透過率は膜厚に対し指数関数的に減衰する[5)]。発電部と透過部を分割したセル、および電極の膜厚を変更したセルの透過率に対する変換効率を、Fig.15に示した。Fig.15で示した通り、電極の膜厚をコントロールする方法に比べ、発電部と透過部を分割したセルの方が光透過量の増大に伴う、変換効率の低下を抑制することが分かった。

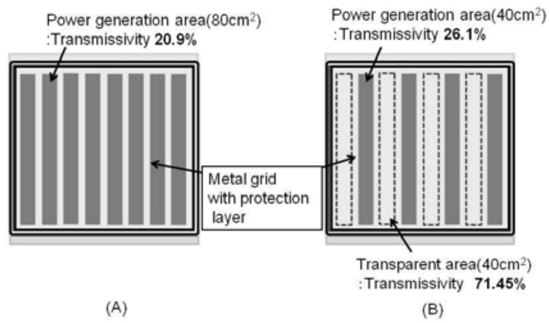


Fig.13 Light transmittance of the manufactured sub-module

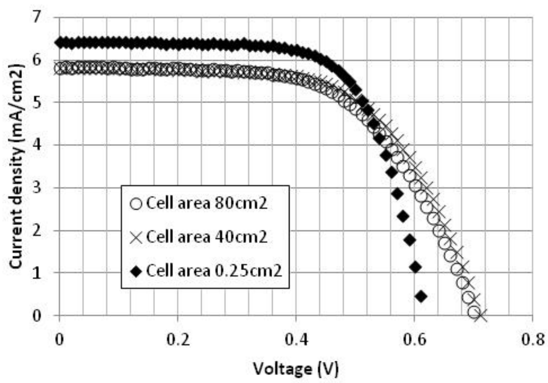


Fig.14 IV curve characteristic by cell area

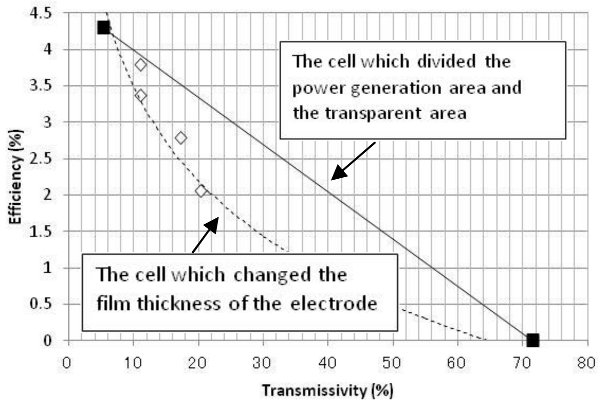


Fig.15 Relationship between conversion efficiency and light transmittance when the preparation methods of a cell are changed

Fig.16 に意匠性を考慮して、発電部と光透過部を分割したセルの画像を示す。特殊マスキング技術を用いることで、JPEG 画像を基に太陽電池を作製することが出来た。発電部の面積は 56.15%、光透過部の面積は 43.85%であった。従来の太陽電池には無い、意匠性を兼ね備えながら、マスクの形状を変えることで光透過量と発電量を自在にコントロール出来る色素増感太陽電池作製が可能になった。今後、デザインに調和した集電配線の構造設計などを行って行く予定である。

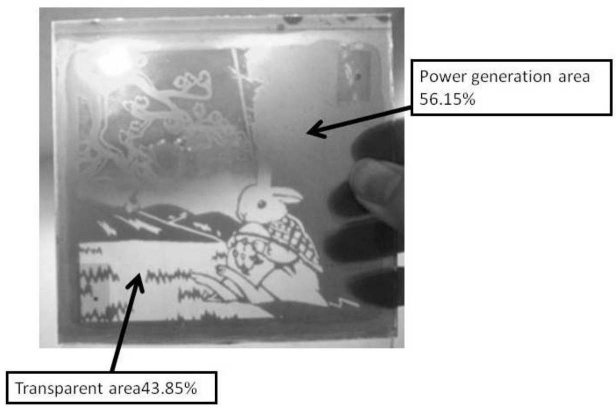


Fig.16 DSC sub-module which divided the power generation area and the transparent area in consideration of design

４．結論

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) 溶射法で形成した電極を利用したとき、光起電層を構成する二酸化チタン膜の膜厚コントロールによる発電量と光透過量の両立は、非常に困難であることがわかった。
2) 従来の太陽電池製造で用いられる手法を用いると、DSC の発電量と光透過量のコントロールは可能であった。
3) 耐熱樹脂マスクを用いた特殊マスキング技術と溶射法による電極形成技術を組み合わせることで、発電量と光透過量コントロールに加え、従来の太陽電池では実現出来ない、意匠性に優れた DSC サブモジュールを作製することが出来た。

参考文献

1) 手島健次郎,村上拓郎,宮坂力:色素増感太陽電池の最新技術Ⅱ,1(2013),259
2) 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(2010),56-61
3) 野村 大志郎,坂口 昇平,増住 大地,永吉 英昭：フジコー技報,20(2012),40-44
4) H.P.,http://blog.goo.ne.jp/my3375goo/e/66827c9cba7270b2ae57f675fbf4c61d
5) Atkins.P.W.,千原秀昭,中村亘男訳:アトキンス物理化学 下,6(2001),495

新　製　品	新　技　術

摩擦圧接法による圧延ロール軸継ぎプロセス

1．はじめに

近年、省エネルギーや品質向上の観点からビレット抽出温度の低温化が進められ、これに伴い圧延反力が増大することから、圧延ロール胴部表面材質の耐摩耗性向上及び高強度化が求められております。さらにロール軸部の高強度化のニーズも高まっております。

弊社では、これらのニーズに対応するため、CPC プロセスによる新しい粗圧延用特殊鋼ロール材質（FKC-705）を開発しております。今回、ロール軸部の高強度化のニーズに対応するため摩擦圧接法による圧延ロール軸継ぎプロセスを開発しましたので以下に紹介します。

2．新軸継ぎプロセスの特徴

まず、摩擦圧接法とは2つの圧接材料のうち一方を回転させ､接合する面を接触させ摩擦圧力をかけると、両素材の接触面で摩擦により発熱します。摩擦面近傍がさらに高温になると、摩擦圧力と摩擦による捩り力によって、摩擦面がバリとして外周方向へ押し出されます。これにより、両素材の接合面の酸化物や汚れなどが排出され、清浄面同士が接触することになり、接合に十分な程度に近接する。この過程を所定時間続けてから回転を停止し、圧力を一段と高くしてアプセットすることで接合します。

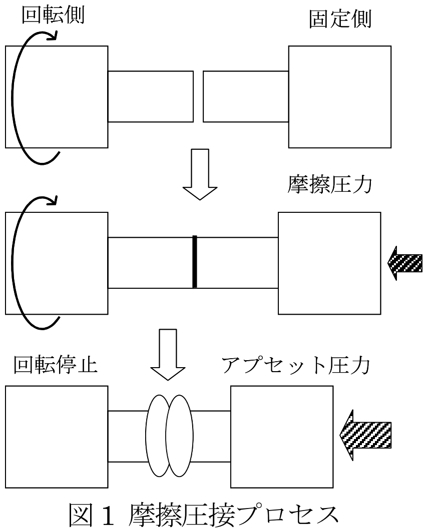


図1 摩擦圧接プロセス

弊社の圧延ロール軸材には、高強度の SCM 材を使用しており、これを摩擦圧接するには、摩擦圧力 80MPa で､アプセット圧力 160MPa が必要となります。例えば、外径ϕ350mm の SCM 材を接合するには推進力 15400kN（1570tf）の過大な摩擦圧接装置が必要となります。今回､開発した新軸継ぎプロセスの特徴は、従来の摩擦圧接で必要な設備能力を4分の1以下に抑えることができます。軸継ぎプロセスで使用する摩擦圧接装置を図2に示します。図中の右側に摩擦圧力を伝えるシリンダー2 本があり、左奥側に素材回転部があります。図 3 に圧延ロール胴部とϕ340mm の軸材（SCM）の接合写真を示します。

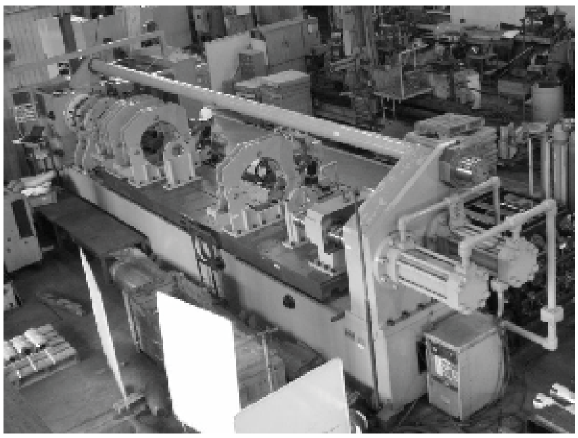


図2 摩擦圧接装置外観

図3 ϕ340mm の摩擦圧接

３．新軸継ぎプロセスの品質

新軸継ぎプロセスは、弊社の従来溶接工法と比較して、過大な熱影響及び組織変化が非常に少ないため、高強度の接合部が得られます。また、従来溶接法では、回避不可能であった芯合わせのためのφ40㎜ の未接合部を完全に無くすことが可能となります。

新軸継ぎプロセスの接合強度は、従来溶接工法以上の疲労強度を示します。

表１ 新軸継ぎプロセスの疲労強度例

	材質	疲労強度	引張強度
		N/mm^2	N/mm^2
新軸継ぎ工法	SCM-SCM	≧290	700
従来溶接工法	SCM-SCM	≧220	610

４．使用実績

以下に、新軸継ぎプロセスで軸部を接合した圧延ロールを実圧延ミルで使用した結果を示します。

実機適用ミル：KCS 粗スタンドミル
　　　　　　　拓南製鐵株式会社殿
圧延材　　　：異形棒鋼 D6～D51
ロール寸法　：φ410×350×1475㎜
接合部軸径　：φ245㎜

表２　適用圧延条件

Std.		1H	2V	3H	4V
圧延速度	m/sec	0.11～0.27	0.15～0.38	0.22～0.54	0.29～0.72
圧延荷重	ton	171～191	174～190	159～174	117～128

新軸継ぎプロセスで製作した圧延ロールは、実圧延において何ら問題なく使用できることを確認しました。

以上の結果から、開発した新軸継ぎプロセスを用いることで、安全性が高く高品質の圧延ロールをご提供できると確信しております。

５．最後に

今回開発した新軸継ぎプロセスは、従来の溶接工法以上の接合品質及び接合強度を有しており、今後、圧延ロールへの適用を広く進めていきます。将来はφ350mm 以上の接合技術の展開も視野に入れ研究開発を進めております。

なお、新軸継ぎプロセスは、平成 22～24 年度戦略的基盤技術高度化支援事業において研究開発した成果です。また、今回開発に当たりましては、拓南製鐵株式会社殿に全面的にご協力を頂きました。

ここで改めて拓南製鉄株式会社殿には、厚く御礼を申し上げる次第でございます。

問い合わせ先
技術開発センター
商品・生産技術開発室
担当：木村　健治、 園田　晃大
TEL　093－871－0761
FAX　093－882－0522

新　製　品　　新　技　術

高性能光触媒製品　「MaSSC」　第４報

１．光触媒専用工場「若松響工場」の竣工とﾃﾚﾋﾞ放映による反響

H25 年４月に、新しく光触媒製品の専用製造工場として「環境事業本部若松響工場」が竣工し漸く光触媒事業の量産化製造基盤が出来上がりました。（写真.１　参照）

これに併せて、九州地区では RKB 放送で２度（「4/12、夕刻のﾆｭｰｽ（約１分）」と「5/12、「世界一の九州が始まる」（15 分番組）」）で取り上げていただき、さらに全国放送では TBS 放送「夢の扉＋」（30 分番組）で当社、光触媒技術と商品について丁寧に紹介して頂きました。

これによりにわかに当社製品に関する引合いや注文、技術的な問合せが増える一方で一時製品の在庫が無くなり製造と新商品発売が追い付かない状況に陥りお客様には大変ご迷惑をおかけ致しました。

写真.　１　「若松響工場」
（住所；福岡県北九州市若松区響町）

２．MaSSC 技術の特長と性能について

MaSSC 製品が通常の光触媒製品と最も異なる点は、抗菌金属の入ったﾊｲﾌﾞﾘｯﾄﾞ光触媒材料を使用していることおよびその接着に当社独自の低温溶射技術（特許技術）を活用していることです。（図. 1）

これにより、当社製品では接着剤（=ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰ）の無い被膜が出来、溶射表面全体に光触媒材料が露出した状態になっています。（図. 2）

その結果、ﾊｲﾌﾞﾘｯﾄﾞ光触媒の活性度を極限まで高めかつ可視光領域にまで分解能力を拡大することが出来力・繁殖力の強いﾉﾛｳｨﾙｽやｲﾝﾌﾙｴﾝｻﾞｳｨﾙｽさらに VOC などﾊｳｽｼｯｸの原因となる有害物質までも室内光で強力に分解除去することが可能になりました。

当社はこの技術・製法を住宅用建材（ﾀｲﾙ・ﾎﾞｰﾄﾞ）の表面改質に応用して「MaSSC ｼｰﾙﾄﾞ」を、また当社独自のｱﾙﾐﾌｨﾙﾀｰ表面に応用し空気清浄機の分解能の心臓部として活用した「MaSSC ｸﾘｰﾝ」を開発・販売開始致しました。（図.3）

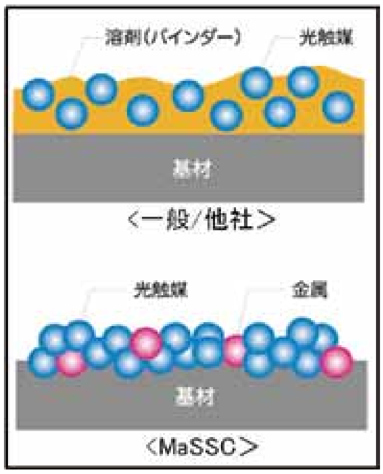


図.１「MaSSC 技術」　　図.２「MaSSC の被膜状況」

図.３　「ｲﾝﾌﾙｴﾝｻﾞｳｨﾙｽへの効果」

図.4「MTC ｶﾗｰﾀｲﾙ（5 色）」

３．建築材料の新商品（ｶﾗｰﾀｲﾙ「MTC ｼﾘｰｽﾞ」）の発売

従来は、床用の磁気ﾀｲﾙは「MTF ｼﾘｰｽﾞ（2 色）」しか用意してはおりませんでしたが、色味が暗い・用途が限定される・・・などと言った販売部門の開発要求もありこの度ｶﾗｰﾀｲﾙのﾗｲﾝﾅｯﾌﾟ拡充を視野に入れて「MTC ｼﾘｰｽﾞ（5 色）」（図. 4）の販売を開始しました。

このｼﾘｰｽﾞは、色揃えの増加だけでなく従来製品では水浸みや尿落ちによる変色を防止しつつ殺菌・消臭性能を従来品と同等に確保する新しい技術を加えさらには量産化によるｺｽﾄﾀﾞｳﾝをも両立させた画期的な商品に仕上がっています。

今後は、この製品の色揃えをさらに拡充し様々な生活ｼｰﾝでご愛顧頂ける商品に育てて行きたいと考えています。

4. 家庭用空気清浄機ﾗｲﾝﾅｯﾌﾟの充実（MC-VⅡ型＆MC-F 型発売）

本年はMaSSC商品を最も気軽かつ身近に体感頂ける商品として家庭用の空気清浄機「MaSSC ｸﾘｰﾝ」のﾗｲﾝﾅｯﾌﾟを充実させました。

昨年発売した MC-CA1 型（車載用）に加え、今年はMC-VⅡ型（8 畳用）、MC-F 型（20 畳用）の 2 機種を新たに開発し量産体制を整備することによりお客様により快適な生活環境のお役にたてるよう販売開始致しました。（図. 5　, 6 , 7）

また、分解・消臭性能はもちろん今話題の PM2.5 を 99.5%以上吸着・捕獲（図. 8）できる独自のｱﾙﾐﾌｨﾙﾀｰをﾌﾟﾚﾌｨﾙﾀｰにも併用するなど人に優しい商品設計をｺﾝｾﾌﾟﾄにそれぞれの使用ｼｰﾝをｲﾒｰｼﾞしﾆｰｽﾞを先取りした「静粛性」と「安心機能」をふんだんに盛り込んでいます。

（表. 1　「製品仕様一覧表」参照）

図. 5　「MC-CA1 型」

図. 6　「MC-VⅡ型」

図. 7　「MC-F 型」

表．１　「MaSSC ｸﾘｰﾝ　/　製品仕様一覧表」

型　名		MC-CA1型	MC-VⅡ型	MC-F型
用途例		車載用	寝室・勉強部屋など	居間・事務所・病室・ﾚｽﾄﾗﾝなど
適用広さ		約3.6㎡	約8畳（14㎡）	約20畳（33㎡）
ﾌｨﾙﾀｰ	光触媒ﾌｨﾙﾀｰ	ｱﾙﾐ製	ｱﾙﾐ製	ｱﾙﾐ製
	ﾌﾟﾚﾌｨﾙﾀｰ	ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ製	ｱﾙﾐ製	ｱﾙﾐ製
風　量		0.05㎥/分	0.1　～　0.4㎥/分	0.6　～　2.2㎥/分
運転音		約28dB	22　～　42　ｄB	30　～　56　ｄB
付属機能		ﾏｲﾅｽｲｵﾝ （別売）ACｱﾀﾞﾌﾟﾀｰ有	ﾏｲﾅｽｲｵﾝ・静音設計 ・風量3段切替	切ﾀｲﾏｰ・においﾒｰﾀｰ・ﾁｬｲﾙﾄﾞﾛｯｸ ・ﾏｲﾅｽｲｵﾝ・おやすみ表示・ﾀｰﾎﾞ運転
外形寸法　（mm）		φ66×130H	188W　×　124D　×　264H	348W　×　213D　×　557H
電　源		12V　ｶｰﾌﾟﾗｸﾞ	AC100V　（ｱﾀﾞﾌﾟﾀｰ付属）	AC100V　（ｺｰﾄﾞ1.8m）
消費電力		9.0W	11 ～　15W	46　～　86W
電気代　/連続1日あたり		4.8円/日	5.8円/日	24円/日
（定格、@22円/ｋｗ）		（144円/月）	（174円/月）	（720円/月）
本体重量		約220ｇ	約1.0Kg	約5.6Kg
販売価格（税別）		13,000円/台	29,800円/台	98,000円/台

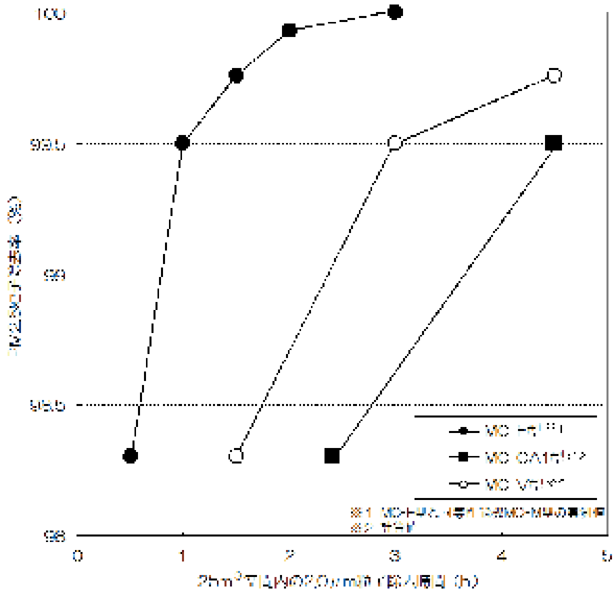


図.８　「PM2.５捕獲特性」

5. MaSSC 事業のこれから・・・

H25 年度は、新工場の竣工立上に始まり数々のお引合とご愛顧をいただきました。お陰様で上記数種類の新商品発売に漕ぎ着けることが出来、当社 MaSSC 事業の展望も着々と開けつつあります。

今後とも引き続き光触媒の技術革新と商品ﾆｰｽﾞの先取りを心掛けお客様に感動して頂ける商品開発に勤しんで参りますので引き続きのご支援・ご愛顧を賜りますようお願い致します。

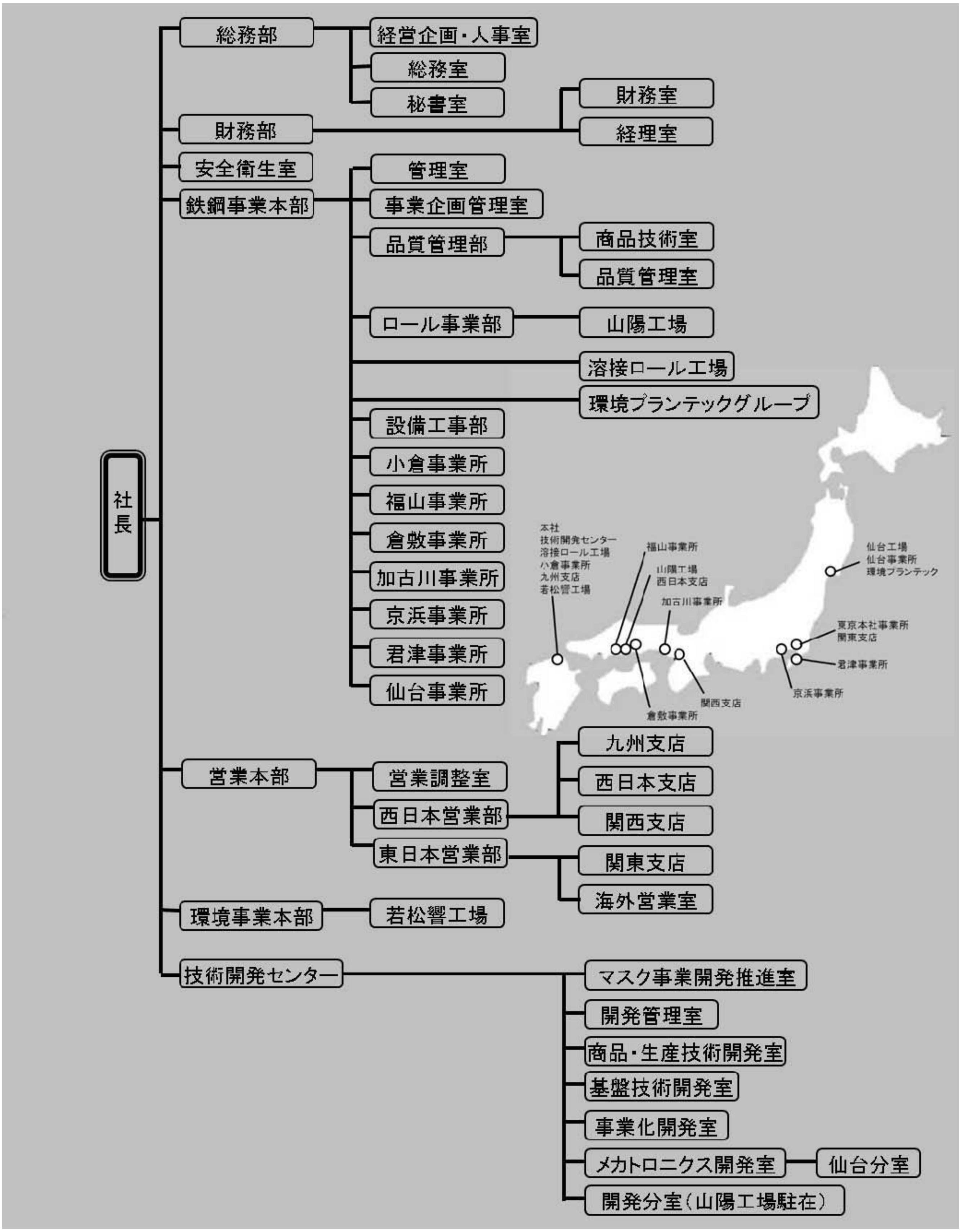
注． MaSSC の語源は、「Material with Strong Sterilization Capability：強い殺菌能力を発揮する材料」の略

問い合わせ先

株式会社　マスクフジコー
（ﾌﾘｰﾀﾞｲﾔﾙ）　0120-80-2450
（ﾒｰﾙ問合せ）　masscfujico@kfjc.co.jp
HP ｱﾄﾞﾚｽ　；　http://www.massc.jp

FUJICO　運営組織図

平成25年10月1日現在



FUJICO　事業所・工場所在地

平成 25 年 10 月 1 日現在

□本　社
〒804-0011 福岡県北九州市戸畑区中原西 2 丁目 18-12
☎ 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-
〒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

■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

□環境プランテック
〒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

□溶接ロール工場
〒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

□若松響工場
〒808-0021 福岡県北九州市若松区響町 1 丁目 110-5
☎ 093-701-6245　FAX 093-701-6849

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

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

□京浜事業所
〒210-0868 神奈川県川崎市川崎区扇島 1－1
JFE スチルー(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-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-ル(株)西日本製鉄所
福山地区構内
☎ 084-941-0924　FAX 084-941-0937

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

■営業部・支店
□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
〒719-0253 岡山県浅口市鴨方町鳩ヶ丘 1-1298
山陽工場内
☎ 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 4F 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-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 5-18
ランドスペース馬借 2F
☎ 093-513-2450　FAX 093-513-2453

□富士栄工業株式会社
〒737-1206 広島県呉市音戸町高須 3-11-6
☎ 0823-52-1141　FAX 0823-52-1142

□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－tsukuru No.21　平成25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ー１２
PHONE 093(871)3724(代) FAX 093(884)0009