

 FUJICO

技報「創る」  
tsukuru

FUJICO Technical Report 2016

No.24



---

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。

---

## 津屋崎人形

### ■解説

約200年の歴史を持つ素朴な素焼きの人形。職人の家に代々伝わる土や石膏の「二枚型」の手押し製法で作られており、重厚な安定感に魅力があります。顔料と水とニカラワを調合して彩色した姿は、力強くて色鮮やか。時代を反映した「風俗人形」や縁起が良いとされるフクロウの形をした「モマ笛」などが良く知られています。

---

(表紙写真 福岡県提供)

## 目 次

## 卷頭言

- ・フジコー技報第24号によせて

JFEスチール株式会社

代表取締役社長 柿木 厚司 1

## 随想

- ・フジコー技報第24号によせて

公益財団法人北九州産業学術推進機構

半導体・エレクトロニクス技術センター 開発支援部

部長 田中 康彦 4

## 技術解説

- ・加工用高クロム鉄合金の作製法とその耐食性

九州工業大学大学院 工学研究院 物質工学研究系

教授 惠良 秀則 6

- ・炭酸マンガン微粒子からコア・シェルおよび中空構造の新規酸化チタン複合体の創成

北九州市立大学大学院 国際環境工学研究科

教授 李 丞祐  
李 学根 11

- ・人工光型植物工場におけるワサビ栽培の試み

岐阜大学 応用生物科学

教授 田中 逸夫 19

## 技術論文

- ・熱間圧延ピンチロール用新材質の特性について

園田 晃大、 姜 孝京、 古田 博昭、 宮崎 裕之、 永吉 英昭

24

- ・溶射法を用いて作製した熱電変換モジュールの端面形状と熱伝導との相関について

増住 大地、 野村 大志郎、 志賀 真、 永吉 英昭

30

- ・光触媒脱臭装置を用いた養豚舎における環境保全の実証評価

山本 清司、 藤井 恵理子、 樋口 友彦、 高巣 圭介、 牟 用煥

35

- ・LED光源を利用した光触媒脱臭装置の性能向上

志賀 真、 野村 大志郎、 増住 大地、 道家 隆博、 永吉 英昭

42

- ・酸化チタン光触媒による水槽中の水環境の改善について

襄 銀榮、 樋口 友彦、 牟 用煥、 永吉 英昭

48

## 新製品・新技術

- ・最近の特許活動について

福田 隆三

52

## 運営組織図

54

## 事業所・工場所在地

55

# tsukuru

Fujico Technical Report 2016

No.24  
2016

## CONTENTS

### Foreword

Koji Kakigi

1

### Memoir

Yasuhiko Tanaka

4

### Commentary

- Fabrication Method and Corrosion Resistance of High Chromium Iron Alloy for Forming Application

Hidenori Era

6

- Fabrication of Template-Assisted Core-Shell- and Hollow-Structured Titania Composites from MnCO<sub>3</sub> Microspheres

Seung-Woo Lee, Hack-Keun Lee

11

- Cultivation of Wasabi in a Plant Factory with Artificial Light

Itsuo Tanaka

19

### Technical Paper

- New Materials Characteristics of Pinch Roll for Hot Strip Mill

Akio Sonoda, Hyo-Gyoung Kang, Hiroaki Furuta, Hiroyuki Miyazaki,  
Hideaki Nagayoshi

24

- Correlation Between Heat Conduction and Section Shape of Thermoelectric Conversion Module Made by Thermal Spray Method

Daichi Masuzumi, Daishiro Nomura, Makoto Shiga, Hideaki Nagayoshi

30

- Demonstration of Environmental Protection in Pigpen with a Photocatalyst Deodorizing Equipment

Kiyoshi Yamamoto, Eriko Fujii, Tomohiko Higuchi, Keisuke Takasu,  
Yong-Hwan Mo

35

- Performance Enhancement of Solar Reactor by Using LED Light and Photocatalyst

Makoto Shiga, Daishiro Nomura, Daichi Masuzumi, Takahiro Douke,  
Hideaki Nagayoshi

42

- Improvement of Water Environment for Water Tank with TiO<sub>2</sub> Photocatalyst

Eunyoung Bae, Tomohiko Higuchi, Yong-Hwan Mo, Hideaki Nagayoshi

48

### New Products and New Technology

- Recent patents

Ryuzo Fukuda

52

### Organization

54

### Address

55

## 卷頭言

フジコー技報第24号によせて

JFEスチール株式会社  
代表取締役社長

柿木 厚司  
Koji Kakigi



今回伝統ある、フジコー技報に寄稿する機会を  
いただいたことをまず感謝申し上げたいと思いま  
す。

今年の日本経済は、年初より円高、株安の大き  
な変動に見舞われました。更に世界の政治情勢の  
不安定化もあって波乱含みの年となっています。  
振り返ってみると、安倍政権は、政権発足当初  
は、『三本の矢』政策を打ち出し、大胆な金融緩和  
策が功を奏して、円安、株高を実現させ、永く続  
いたデフレ脱却が実現したかと称賛の声が鳴り響  
いておりました。しかしながら、ここへきて金融  
政策偏重の限界が見えてきており、新たな成長戦  
略が描けないまま、経済は減速傾向に入ってきて  
いると言わざるを得ません。雇用環境は良好なもの  
の、足元の企業活動においては、鉱工業生産も  
停滞しており、中国経済の減速傾向が強まるなか  
輸出も停滞し、国内では個人消費も先行き不透明  
感のあるなか伸びがみられません。懸案だった消  
費税の増税も見送られ、少子高齢化の進展、医療  
費・年金等の社会保障費の増大に伴う、財政の悪  
化など日本経済を取り巻く環境は厳しく、益々不  
透明な時代に入っているというのが、我々企  
業経営者の実感です。

世界経済を見ても、本年当初はIMFなど各國  
際機関では、世界経済は回復に向かうと予測して  
いましたが、英国のEU離脱など大きな変動もあり、  
前回予測から成長率見通しを引き下げています。  
さらに地政学的なリスクなど様々な要因によ  
って、成長率見通しの下振れリスクを指摘してい

るのが現状です。特に、中国経済の減速傾向が明  
らかになって以降、原油をはじめとした資源安は、  
資源高に頼っていた発展途上国経済を直撃して  
おり、経済的較差の増大、政情不安を招いていま  
す。

私どもの日本の鉄鋼業を取り巻く環境も、大変  
厳しい状況がつづいています。国内では生産年齢  
減少に伴う経済停滞、国外では中国経済の減速と  
それに伴う鉄鋼の過剰設備問題が世界的な問題と  
なっているからです。昨年は、中国からの鋼材輸  
出が1億1240万トンに達し、各国の鉄鋼市場を  
かく乱する要因となりました。しかも、中国の鉄  
鋼会社もコスト構造が優れている訳では無く、輸  
出の大半は赤字であり、これが鋼材価格を世界的  
に下落させることになりました。ある統計では、  
昨年中国鉄鋼メーカーの赤字総額は2兆円に達  
したことです。よって、昨年は世界中の鉄鋼  
メーカーの大半が赤字決算となりました。その後、  
主に中国製鋼材をターゲットとした、通商問題が  
各国で起きて、自国の鉄鋼業保護に走る傾向が強  
まり、保護貿易主義的な動きが顕著になってきま  
した。これは、日本鉄鋼業が標榜する貿易の自由  
化に大きな障害となっているばかりか、日本製鋼  
材の輸出環境の悪化、世界的な鋼材価格の混乱を  
招いております。当面は、世界の鉄鋼市場は正常  
化しないと見込む経営者が多いと実感しています。  
しかしながら、こうした異常事態が長く続くとは  
考えられません。事実中国政府は、自国内の競争  
力のない設備の大量廃棄と鉄鋼産業からの大幅な  
雇用の移転を進めようとしています。多少の時間

はかかるでしょうが、鉄鋼業界にも本来の姿である価格競争力と品質による勝負の時代が到来すると思われます。

こうした状況下で、当社 JFE スチールとしては、きたるべき国内外の有力ミルとの競争に打ち勝つべく、この中期計画で定めた『構造基盤整備』と『技術優位性の確保』に全力をあげて取り組んでいます。『構造基盤整備』とは、建設から相当程度経った、設備を競争力のある形で更新することです。『技術優位性の確保』とは、今ある技術力にさらに磨きをかけて、革新的なプロセス開発、高付加価値の商品を開発していくことにはかなりません。技術優位性の確保のためにも、特に人材育成には注力しています。当社の人的構成を見ますと、過去の採用経緯もあって、製造現場では急速な若返りが進んでいます。JFE スチールが誕生して、今年で 13 年になりますが、既に発足以降の社員が全体の 50% 近くに達しており、今後 10 年で 80% の社員が JFE 入社以降の社員となります。

こうした急激な世代交代を迎えるなかで、人材の安定的な確保・育成は非常に重要な経営課題と認識しております。採用も重要ですが、人材育成、特に製造現場の技術力継承には力を注いでいます。具体的には、技能マップと呼ばれる教育システムで、各人に技能として何ができる、何ができないのかを自覚させ、スキルアップを図っていくことや「テクニカルエキスパート」と呼ぶ各技能の熟練者を各部門に配置して、若手社員の講師役を務めてもらっています。全社的な必要性を鑑みて、今までにテクニカルエキスパートは全社で 170 人程度を配置していますが、来年以降は 200 人程度を配置する予定です。製造会社にとって、『技術力』は何にも代えがたい重要な要素です。私は、製造会社にとっての『技術力』とは、研究部門などの高度な技術開発力から製造現場での技能力まで幅広い範囲を包含した概念だと理解しております。

当社では、自動車用高張力鋼板、高機能厚板、エネルギー用特殊鋼管等の新商品開発から製造現

場での改良、改善まで幅広く『技術力』を大切にした意識を社内に浸透させるべく活動をしております。今改めて、フジコーさんの社史を拝見しますと、まさにこの『技術力』に力を注いできた会社であると感心致しました。

私がフジコーさんを知ったのは、川鉄の人事室長の時でした。以前から当社の製鋼部門が大変お世話になっている会社だとは知っていましたが直接の接触はありませんでした。人事室長の時に、当社の技術者を受け入れたいというお話をいただき、フジコーさんの担当者とお会いしたのが初めての接触でした。その時も『技術力』に大変力を入れていて、技術継承、人材育成に非常に力を注いでいる会社であるという印象を強く受けました。更に今回この技報に寄稿するにあたり、フジコーさんが技報『創る』を 1993 年の発刊以来続けられていることを知って、技術力に重きを置いた経営姿勢の表れだと改めて敬意を表したいと思います。

僭越ではありますが、今後とも技術開発に重きをおくという経営理念を貫かれ、時代のニーズを捉えた技術・事業を展開されることを祈念して私の巻頭言とさせていただきます。

## 【履歴書】

かきぎ こうじ

柿木 厚司

昭和28年5月3日生

## 【略歴】

- 昭和52年 3月 東京大学経済学部卒業  
昭和52年 4月 川崎製鉄株式会社入社  
平成13年 7月 人事労政部主査  
平成15年 4月 JFEスチール株式会社組織人事部長  
平成19年 4月 常務執行役員就任  
平成22年 4月 専務執行役員  
平成24年 4月 代表取締役副社長  
平成27年 4月 代表取締役社長

現在に至る

## 隨 想

フジコー技報第24号によせて

公益財団法人北九州産業学術推進機構  
半導体・エレクトロニクス技術センター

開発支援部 部長

田中 康彦

Yasuhiko Tanaka



もう 10 年以上前になるが、最初にひびきの学研都市を知ったのは、ひびきのに勤務し始めた 1 年ほど前で、会社の元上司が勤めている北九州産業学術推進機構のイベント(ひびきのサロン)に一度参加してみようと思ったのがきっかけであった。

当時、北九州市立大の教授をされていた杉本先生の発表を聞いて衝撃を受けたのを覚えている。それから暫くして役員に報告する機会があり、海外規格に対応した製品を米国に展開しようとしていた時期でもあったため、早速、社内で若手開発者を集めて杉本先生に講演を依頼することになった。当時、製造物責任が大きく取りざたされてきて、特にヨーロッパやアメリカで日本企業が大きな保証をせざるを得ない状況を多々見かける時代であった。そんな時期に、当時国内大手エレベータメーカーの製品が米国で事故を起こし大きな負担を強いられるようになった(資料がなく記憶だけであるが・・)例を挙げて説明された。

キーワードは「スチュワードシップ」というもので、これはキリスト教会に由来する言葉で、「キリスト教の聖書の創世記で、神が人間を特別に能力あるものとして最後に創造した理由を、それ以前に造った弱い被造物を助け、適正な管理を人間にさせるためである」という聖書の新しい解釈に基づくものらしいが、聞きかじりの知識で難しくなるので、ここまでにとどめるが、つまり、リスクが十分小さいから「安全」と判断したとしても、残留リスクに事故の可能性が必ず残ると考えなければならない。

そこで、何よりも重要なのは、最善の安全確保を講ずるとともに、その限界を明確に示して、使用者

に対して事故防止を要請することである。すなわち、この要請を正しく行って得た権利として、設計者はなおわざかに残る事故の可能性に対する免責を求めることができる。これが、PLP(Product Liability Prevention)の基本的な考え方となっている。

当然であるが、たとえ残留リスクが小さくとも、どんな事故も被災者は受容しないという考えでは、リスク社会は成り立たない。欧州の安全認証制度では、被害者に事故の受容を求めるが、その考え方として、キリスト教会に古くからある Stewardship という責任の考え方方が強い影響を与えており、認証制度では、事故に直接かかわる機械の製造者と使用者を“安全の当事者”とし、国は従来の許認可権を行使するのではなく、両者の正統な関係によって高度の安全を作り出すためのシステムを担当するというのである。

今から 30 年以上も前だが、米国に 3 年近く住んでいたことがあって、当時独身で今考えると自分ひとりのことだけを考えて生活すれば良い気楽な時代であったが、そのとき米国製の製品を購入すると必ず免責事項が書いてあり、「そんなことまで使用者に求めるのかと、日本ではあり得ん」とアメリカの企業を馬鹿にしたものだった。しかし、明らかにこの Stewardship の考え方方がベースにあったのだと、杉本教授の講演を聴いて、そのとき衝撃を受けた。

我々日本人の多くは、仏教らしく振る舞っているが、本当のところは(私だけかもしれないが・・)儒教のような、仏教のような日本独特の考え方を作り上げてきて、徐々に世界標準から離れてきた感が

ある。現地で仲良くなつた友達に神の存在を信じるかと聞いたことがあったが、迷わず‘yes’であった。もちろん、彼は毎週教会に行く比較的熱心なキリスト教であったが、アメリカでは、キリスト教の比率が多く、こういった考え方が背景にあるように思える。海外に商品展開するとき、そういった背景を理解せずに日本流の発想で進めると痛い目に遭うことがわかつた。

我々日本人は、完全でないと商品は出してはいけないと思いがちで、つい少しのリスクがあれば売れないか、日本流の理屈をつけてしまいがちであるが、それを押し通すと、ときには集中攻撃を浴びせられ会社の経営を左右するほどの莫大な損害を被ることも起りうる。前出のように利便性、安全性などが格段に向かうものであれば、設計面で最善の手段を尽くして、最後に残るリスクを予測し、事故を防ぐための役割を利用者に求めることが最善のシステムを構築することができるという考え方である。欧米の安全規格はこの考えに沿って作られているということを頭の片隅にとどめておくことも重要なよう思う。

私が住んでいたのは80年代のアメリカで、当時から銃の所持は、当然のように各家庭に数丁持っていた(今も変わらないと思うが・・・)。友人の家に遊びに行くと、友人の父親が、奥の方から自慢げにライフルを持ってきて触らせてくれた。「撃たせてあげるから今度休みに獵に行こう」と誘われたものだったが、当時あまり興味がなく、ゴルフやスキーバカリやっていたので実現しなかつたが、今思えば行っておけば良かったと後悔しているところである。テレビなどの報道によると、今ではネットでも簡単に買えるらしい。ボストンの郊外に住んでいたが、車で数分走ると、一軒家の敷地は、数百坪あり、隣の家まで離れていて叫んでも助けに来てくれない距離がある家が殆どであった。警察も日本の駐在所なるものではなく、街の中心地にある警察署から駆けつけるため、すぐには対応してもらえない、身を守るのは自分しかないという考えが一般的で、銃を取り上げるとどうやって身を守るか不安でたまら

ないという気持ちも分からぬでもない。基本そういう社会で、日本とは随分環境が異なる。

毎朝会社にコーヒーとドーナツを売りにくる40代の男性がいたが、前年に奥さんを亡くしたこと。訳を聞いてみると高速道路で警察に止められ、免許証を取り出すためにバッグに手を突っ込んだところ、その警察官に撃たれたとのこと。会社の同僚は、あり得ることとして受け止めていたが、日本人の私からすると大変衝撃的な出来事であった。不用意な動作をしたことが原因とも想像できるが、警察官の正当防衛としてかたづけられたらしい。それでもアメリカでは、銃を放棄しようとの議論にはならないらしい。

銃に限らず、ドラッグもまん延しており、1980年代の話だが、当時でも大学生の殆どは、経験しているとのこと。夜一人で町中を歩くのは、成人男性でも危ない状態であった。今は少し良くなつたと聞くが、日本のように女性が夜道を一人で歩くなどは考えられないことであった。

いろいろお話ししてきましたが、国内だけに居ては、分からぬことがたくさんあり、日本の国内標準は必ずしも世界標準ではないということを肝に銘じてほしいと思います。

フジコーさんには、オンリーワンの技術をさらに磨きをかけ、世界にはばたく企業に成長していただくことを期待しています。

## 技術解説

九州工業大学大学院工学研究院  
物質工学研究系  
教授



## 加工用高クロム鉄合金の作製法とその耐食性

Fabrication Method and Corrosion Resistance of High Chromium Iron Alloy for Forming Application

工学博士 恵良 秀則  
Hidenori Era

### 1. はじめに

鉄の耐食性や高温における耐酸化性は、Cr の添加によって向上することはよく知られている。例えば、9 ~ 12 %の Cr を添加した鋼は火力発電プラントの高温耐熱部材として使われている。しかしながら、Fe-Cr 合金において Cr 量を増加させると基本的には韌性や加工性を損ない機械的性質の劣化を招く<sup>(1)</sup>。この現象は、合金中におけるスピノーダル分解による組織変化あるいは  $\sigma$  相の形成による脆化現象と関係していると言われている<sup>(2)</sup>。一方、高純度金属を使用すれば、延性と韌性が損なわれることなく、加工性を付与することができる<sup>(3)~(6)</sup>。しかしながら、その製造においては、不純物の混入を極力防ぐ手段が必要となる。例えば、合金を浮遊させて坩堝との接触を抑え、溶解・凝固させることができるコールドクルーシブ炉の利用など特殊な方法が必要である。本稿では、比較的簡単な方法により溶解・凝固させた高クロム鉄合金の加工性と耐食性について検討を行ったのでその結果を紹介させて頂く。

### 2. 高クロム鉄合金の作製方法

溶解するための原料として、高純度クロムと高純度鉄の粉末を用意した。いずれの粉末もサイズが  $100 \mu\text{m}$  以下、不純物濃度は数 10ppm あるいはそれ以下であるが、粉末のサイズが小さいため表面積が相対的に大きく酸素濃度が高くなっていた (Cr 粉末 : 96ppmO、Fe 粉末 : 483ppmO)。これら粉末をアトライターを用いて重量比が 1 : 1 になるように混合した (Fe-50mass%Cr)。不活性ガス雰囲気中で混合したが、混合粉末の酸素濃度が

2000ppm を越える濃度まで著しく増加した。

溶解には高出力のレーザーを用いた。レーザー溶解の模式図を Fig. 1 に示す。

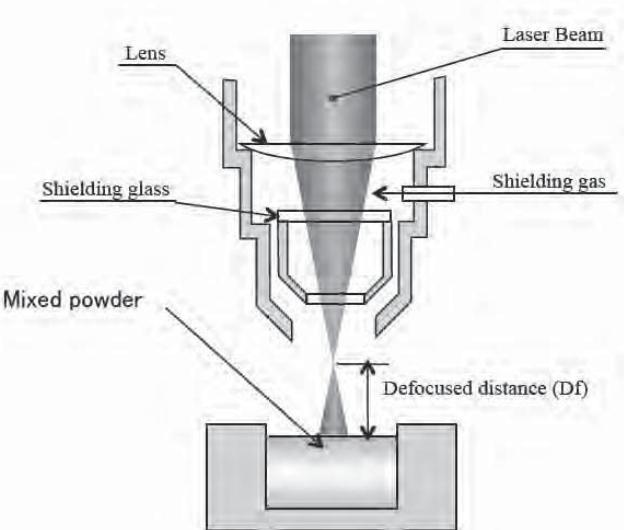


Fig.1 Schematic illustration of laser melting

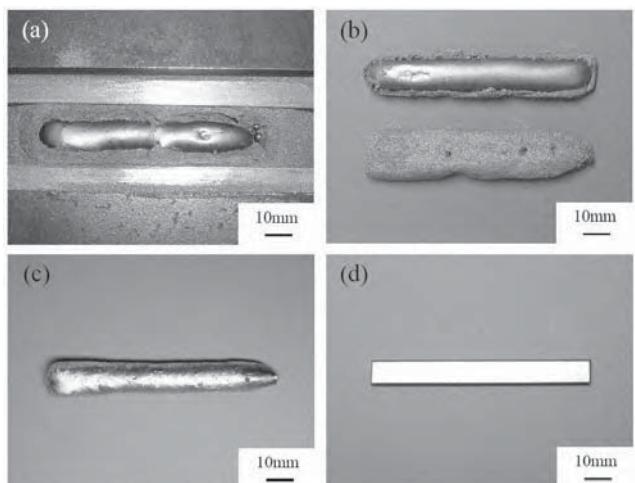


Fig.2 Photos showing process through (a) to (d) to obtain alloy plate

ステンレス鋼製の容器にアルゴン導入口を設け、アルゴンフロー中に溶解を行った。溶解はレーザーを一方向に走査させ、急速加熱、急速冷却を行い棒状の合金を得た。Fig. 2 にレーザー溶解後の写真を示す。溶解凝固した合金はその原料である粉末で囲まれており、不純物の混入は避けられていると考えられる (Fig. 2(a))。これを取り出したときの外観が Fig. 2(b) である。上の写真は表側、下の写真は裏側の外観である。溶解凝固した合金に未溶融または半溶融の粉末が付着している。これらの粉末を取り去った後の外観が Fig. 2 (c) である。そして、フライス加工により板状の合金を得ることができる (Fig. 2 (d))。この合金板の組成を EPMA により調べた。その結果を Fig. 3 に示す。反射電子像 ((Fig. 3(a)) でコントラストの若干異なる領域が観察されるが、これらはそれぞれ結晶粒である。その境界が結晶粒界であり、結晶粒 A と結晶粒 B の EPMA 分析結果 (Fig. 3 の右下) から当初目的の組成 (Fe-50mass%Cr) を合金としてほぼ保っていることがわかる。また、Fig. 3(b) と (c) の Fe と Cr の特性 X 線像からわかるように、Fe と Cr は均一に混ざっていることが示された。このように適当なサイズの粉末を使用し、急速加熱と急速冷却を行うことによって、合金化が可能であることがわかる。しかし、後に述べるように酸素が多量に混入しており、この酸素が諸特性に大きな影響を及ぼすかを検討しなければならない。

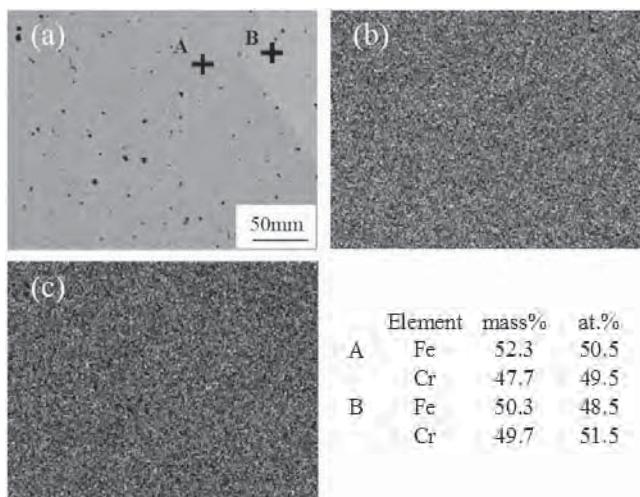


Fig. 3 EPMA showing (a) BSE image, (b) Fe-K $\alpha$  x-ray image, (c) Cr-K $\alpha$  x-ray image, and result of chemical analysis (right bottom)

### 3. 高クロム鉄合金の強度と延性

まず、高クロム鉄合金の機械的性質を調べるために、圧縮試験を行った。試験片サイズは  $\phi 3 \times 5$  の円柱状試料とした。また、この合金を予め熱処理を行った試料についても圧縮試験を行った。Fig. 4 に圧縮試験の結果を真応力～真ひずみ曲線として表している。

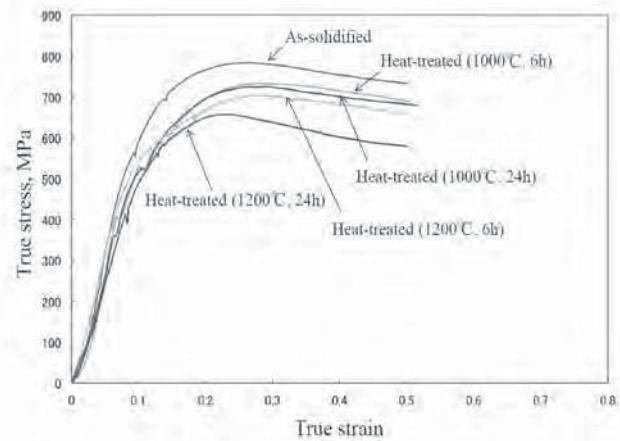


Fig. 4 True stress – true strain curves obtained by compression test

圧縮強度は 600~800 MPa まで変化しているが、溶解まま材でもっとも高い強度を示した。ここで注目されることは、いずれの試験片においてもかなりのひずみ範囲まで圧縮変形が可能であり、クロム量が 50mass%と高くても破壊することなく変形できることである。

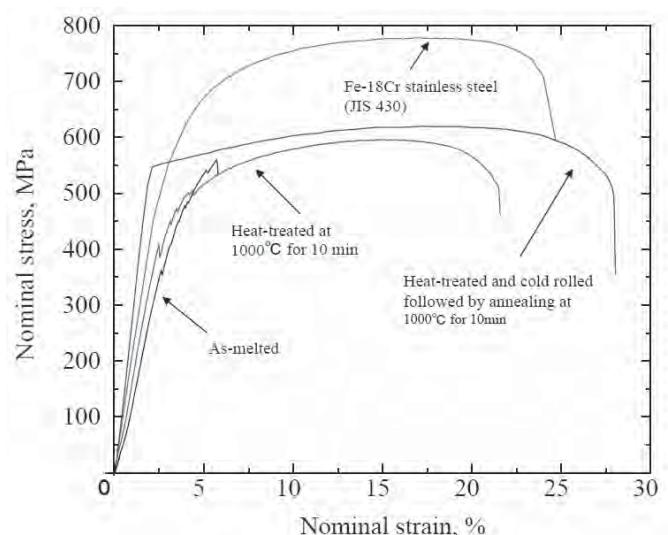


Fig. 5 Stress-strain curves obtained by tensile test

Fig. 5 は引張試験の結果である。比較のため、汎用的なフェライト系ステンレス鋼 (JIS: SUS430) の結果も示している。高クロム鉄合金には、溶解まま材のほか、熱処理を行ったもの、さらに冷間圧延した後に熱処理を行ったものの 3 種類を引張試験に供した。なお、試験片サイズについては平行部長さを 10mm とし、クロスヘッド速度を 10mm/min として引張試験を行った。溶解まま材は、応力～ひずみ曲線にセレーションが現れ早期に破断している。溶解凝固の後、一旦、短時間の熱処理 (1000°C x10min) を施すと、変形初期にセレーションが現れるが、変形後期には滑らかな曲線となり通常の変形過程を辿っているものと思われる。短時間の熱処理後、冷間圧延 (圧下率: 60%) を行い、さらに焼鈍 (1000°Cx10min) を行った試料では、セレーションは消失し、強度と伸びが向上する。ここで注目されることは、SUS430 ステンレス鋼より弾性率 (ヤング率) が高く、剛性が大きくなっていることである。

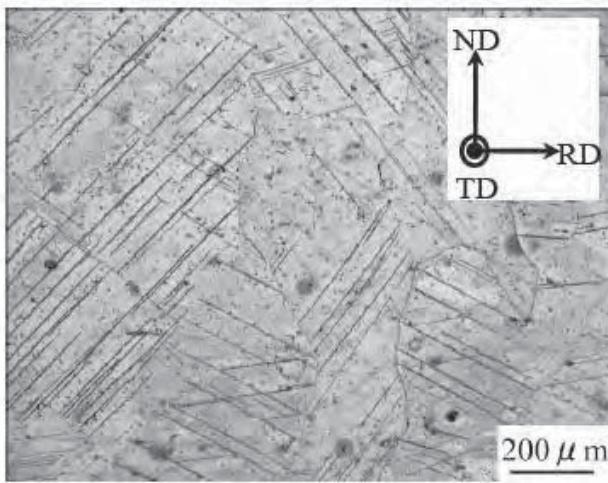


Fig. 6 Cross-sectional microstructure of alloy sheet cold rolled by 5%

セレーション出現のメカニズムを調べるために、組織観察を行った。Fig. 6 は、溶解まま材を短時間熱処理して、冷間圧延 (圧下率: 5%) を行ったときの光学顕微鏡組織である。何本もの直線的な黒い線が観察されるが、これらの線の多くは圧下方向に対して 45° 前後の傾きであり、せん断応力最大の方向と一致している。Fig. 7 は、線状組織に着目して撮った透過電顕像である。明視野像 (Fig. 7(a)) に

おいて、結晶 A と結晶 B が観察されるが、その境界は直線状である。結晶 A と結晶 B の制限視野回折像 (SAD) を Fig. 7(b) と (c) に示す。これらはともに {1 1 3} 面からの图形であるが面内回転を伴っている。これらの結晶の共通軸は [1 1 1] であり、そしてこれらの結晶は {1 1 2} 面で接している (Fig. 7(d))。以上の解析結果から、Fig. 6 の黒い線状組織は変形双晶であり、変形初期に現れるセレーションは双晶変形、すなわち不均一変形に基づくと結論される。しかしながら、圧延焼鈍を行うとセレーションは消失し (Fig. 5)、通常の転位の発生と増殖による変形のみとなる。Fig. 8 に圧延焼鈍を行った高クロム鉄合金の組織を示す。結晶粒は等軸粒でそのサイズは 50 μm 前後である。ここで注目されるのは、黒い点状のコントラストである。本合金は酸素濃度が高いことから、ブローホールまたは酸化物と思われるが、少なくとも延性を損なうことはない。

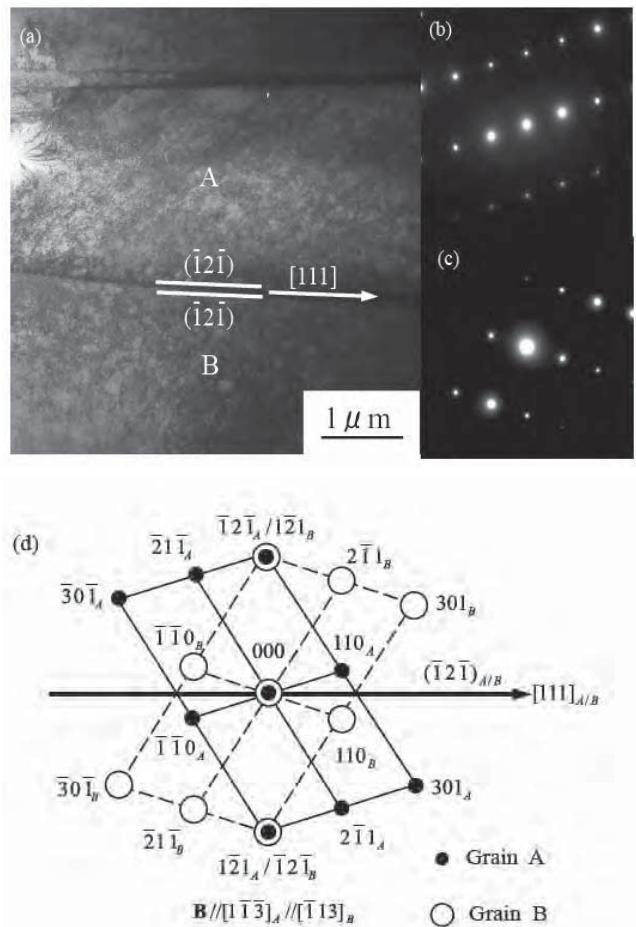


Fig. 7 (a) Bright field image, (b) SAD from grain A, (c) SAD from grain B, and (d) indexed results of alloy cold rolled by 5%

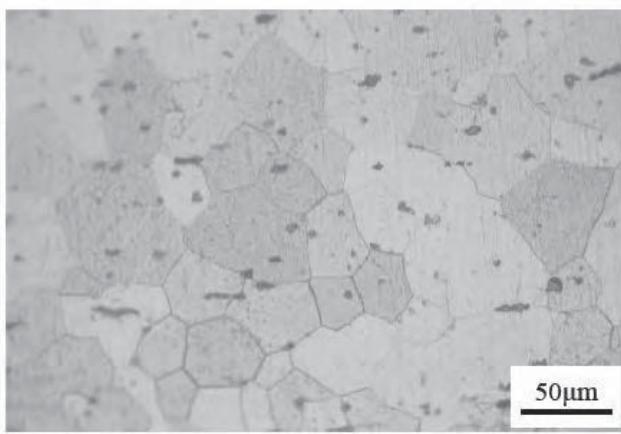


Fig. 8 Microstructure of alloy sheet cold rolled and annealed

#### 4. 高クロム鉄合金の耐食性

耐食性評価のために冷間圧延を行って板状試料とした。Fig. 9 は短冊状の試料を圧下率 60%で冷間圧延を施した試料の外観写真である。このように、本合金は冷間圧延可能であり、90%以上の圧延も可能である。耐食性評価の試料として、冷間圧延ままとこれを焼鈍（1000°C × 10min）した 2 種類の試料を準備した。

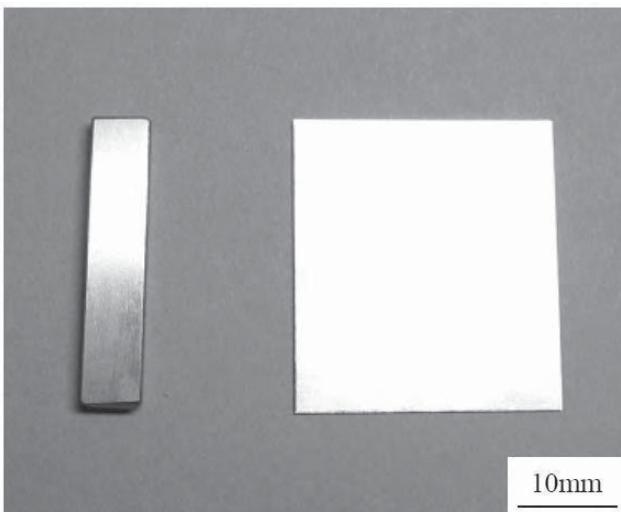


Fig. 9 Photograph of specimen before (left) and after (right) cold rolling

Fig. 10 は硫酸水溶液中における陽極分極曲線である。圧延まま（左図）と焼鈍したもの（右図）では、ほとんど同じ挙動を示している。不動態化電位 ( $E_p$ ) は、SUS304、SUS430、Fe-Cr 合金の順に低くなっている。また、不動態維持電流密度 ( $i_p$ ) も Fe-Cr 合金がもっとも低い。ここで注目されることは、従来のステンレス鋼に比べて、Fe-Cr 合金は過不動態へ遷移するまでのポテンシャルが大きく、不動態皮膜が広いポテンシャル範囲で安定であることを示している。

以上のように、陽極分極測定から Fe-Cr 合金の耐食性は非常に優れていることが示唆された。これを

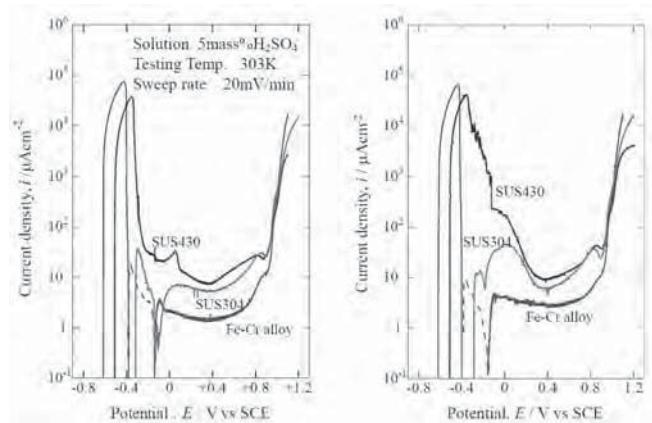


Fig. 10 Polarization curves of as-cold rolled (left) and subsequently annealed (right) alloys

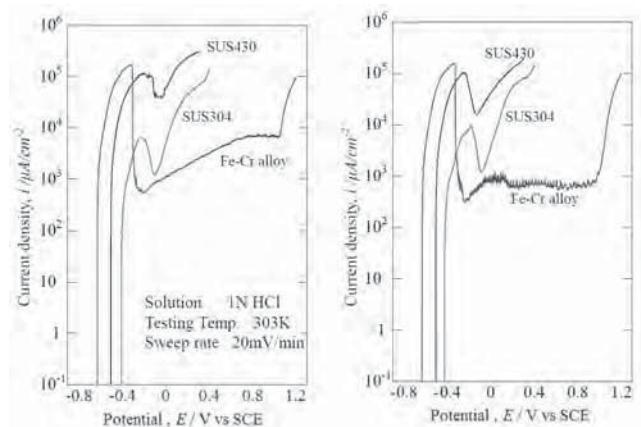


Fig. 11 Polarization curves of as-cold rolled (left) and subsequently annealed (right) alloys.

Fig. 11 は塩酸水溶液中における陽極分極測定の結果である。この場合も、硫酸水溶液と同様、圧延まま（左図）と焼鈍したもの（右図）で、ほとんど同じ挙動を示している。また、不動態化電位 ( $E_p$ ) も Fe-Cr 合金がもっとも低く、不動態維持電流密度 ( $i_p$ ) も Fe-Cr 合金がもっとも低い。ここで注目されることは、従来のステンレス鋼に比べて、Fe-Cr 合金は過不動態へ遷移するまでのポテンシャルが大きく、不動態皮膜が広いポテンシャル範囲で安定であることを示している。

以上のように、陽極分極測定から Fe-Cr 合金の耐食性は非常に優れていることが示唆された。これを

確認するため、塩水噴霧試験（JIS Z 2137）を行った。塩水は5%NaCl水溶液を使用した。Fig. 12に試験開始から1000時間後の合金の外観を示す。長時間のテストにも拘わらず腐食生成物は全く認められず、試験前とほとんど同じ光沢を示した。このように本合金の耐食性は従来のステンレス鋼と比べて非常に優れていることがわかる。



Fig. 12 Appearance of Fe-Cr alloy sheet after salt spray test for 1000 hrs

## 5. おわりに

冒頭に述べたように、Cr濃度の高いFe-Cr合金は脆いという欠点があったが、合金中の不純物を極力抑えることによって、加工可能な合金となることが知られていた。筆者は、長年、耐食性溶射皮膜の研究に携わってきて、その途中で溶射皮膜とバルク材の耐食性を比較するためにレーザー溶解凝固を行って板材を作製したものである。その結果、酸素という不純物の濃度が高くても冷間圧延のような加工ができることを見出した。本合金は、酸素の影響をほとんど受けないことから、大気中での熱間圧延や熱間鍛造も可能であろう。また、引張や圧縮変形、冷間圧延など室温での塑性変形も行えることから、信頼性の高い高耐食性の部品を塑性加工で量産できる可能性をもっていると考えている。

本研究に共同で携わって頂いた学生諸氏、研究者、会社の方々に厚くお礼を申し上げる。また、本合金を紹介する機会を与えて頂いた(株)フジコーの方々に感謝の意を表したい。

## 参考文献

- 1) D.J. Maykuth, R.J. Jaffee: Ductile Chromium and Its Alloys, (ASM, Materials Park, Ohio, 1955) p. 229
- 2) W.C. Leslie: The Physical Metallurgy of Steels, (McGraw-Hill, New York, 1981) pp. 337-340.
- 3) K. Abiko: Ultra High Purity Base Metals, Proceedings of the First International Conference on Ultra-High Purity Base Metals (UHPM-1994), ed. by K. Abiko, K. Hirokawa, S. Takaki, (The Japan Institute of Metals, Sendai, 1995) pp. 522-523.
- 4) Y. Kato, T. Ujiro, S. Satoh, K. Yamato, K. Abiko: J. Physique IV 5 (1995), C7-403-407.
- (5) H. Takaku, S. Kato, J. Tani, K. Abiko: J. Physique IV 5 (1995), C7-397-402.
- (6) T. Yokota, S. Satoh, Y. Kato, K. Abiko: Phys. Stat. Sol. (a) 167 (1998), 495-502.

# 炭酸マンガン微粒子からコア - シェルおよび中空構造の新規酸化チタン複合体の創成

Fabrication of Template-Assisted Core–Shell- and Hollow-Structured Titania Composites from MnCO<sub>3</sub> Microspheres



北九州市立大学大学院  
国際環境工学研究科 教授  
工学博士 李 丞祐  
Seung-Woo Lee



北九州市立大学大学院  
国際環境工学研究科  
李 学根  
Hack-Keun Lee

コア-シェルまたは中空構造を有する新規 MnCO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>複合体の合成に MnCO<sub>3</sub>微粒子を用いた。二つの異なる形態は、MnCO<sub>3</sub>微粒子の[NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>との予備反応の反応時間を制御することで可能であった。また、600 °Cでの焼結後にコア-シェルと中空構造の Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 複合体に変化した。生成物の分析に X 線回折、走査型電子顕微鏡、フーリエ変換赤外分光法、透過型電子顕微鏡を用いた。焼結後の生成物の物性評価のために、メチレンブルーの吸着特性を調べた。コア-シェルと中空構造の Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 複合体ともメチレンブルーに非常に高い吸着能力を示し、それにおいて 5.2 と 6.4 μmol g<sup>-1</sup> の吸着容量が得られた。本研究手法は、様々な金属炭酸塩への適用が可能であり、多様な形態と物性を有する新規酸化チタン複合体の開発に必要な方法論を提供する。

## 1. はじめに

酸化チタン(以下、TiO<sub>2</sub>)材料は、酸化力が強く、環境負荷や毒性が低い、光触媒活性が高いなどのユニークな特性から幅広い分野において高い関心を集めている。マイクロまたはナノレベルでのその形態制御は、最近の主な研究焦点になっている。これまでワイヤ<sup>1)</sup>、チューブ<sup>2)</sup>、フィルム<sup>3,4)</sup>などを含む様々なナノ材料が開発されてきた。その中でも中空

構造の TiO<sub>2</sub> は、高比表面積、低密度、高浸透性などの特徴から、触媒<sup>5)</sup>、センサー<sup>6)</sup>、ドラッグデリバリーのキャリア<sup>7)</sup>などへの応用が期待されている。

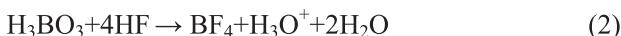
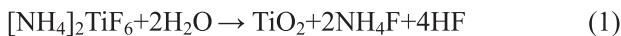
通常、中空構造の材料は、テンプレートを利用する鋳型法とテンプレートを利用しない非鋳型法の両方から得られる。鋳型法は、一般的にテンプレートの再現性に優れ、また工程が簡単であるため、構造制御が容易であり<sup>5)</sup>、古くからガスバブル<sup>8)</sup>、エマルジョン、ミセル<sup>9,10)</sup>などのようなソフトなテンプレートと、ポリマーラテックス粒子<sup>11,12)</sup>、単分散シリカ<sup>13,14)</sup>、カーボン球状体<sup>15)</sup>などのようなハードなテンプレートが使用されている。焼結またはエッチングにより用いたテンプレートを除去することで独特な中空構造を得ることができる。例えば、ポリマー粒子のテンプレート上に交互積層法で均一な TiO<sub>2</sub> 膜を作製し、テンプレートを除去することでマイクロカプセルのような中空構造の TiO<sub>2</sub> 粒子を合成する方法が広範に使用されているが、製膜に時間と手間がかかるため、効率的な方法とは言いにくい<sup>5,16)</sup>。

本研究は、Deki<sup>17-19)</sup>らによって提案された TiO<sub>2</sub> 薄膜の製造方法である液相堆積法 (liquid phase deposition : 以下、LPD) を応用して、炭酸マンガン(以下、MnCO<sub>3</sub>) 微粒子と TiO<sub>2</sub> を複合化するための新しいアプローチを紹介する。前駆体であるヘキ

サフルオロチタン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6]$ の陰イオン錯体である  $\text{TiF}_6^{2-}$  は、 $\text{Mn}^{2+}$ との静電相互作用によって  $\text{MnCO}_3$  微粒子に吸着し、LPD 反応とともにコアーケルまたは中空構造の  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体に変化する。

多くの研究において、 $\text{TiO}_2$  と酸化マンガンとの複合化が課題として挙げられている。例えば、湿式含浸法を用いて得られたマンガン酸化物を担持した  $\text{TiO}_2$  は、窒素酸化物を選択的に触媒還元することができる<sup>20)</sup>。また、酸化マンガンを含む  $\text{TiO}_2$  ( $\text{MnO}_x-\text{TiO}_2$ ) 複合体は、有機物質の酸化反応を触媒する<sup>21)</sup>だけでなく水溶液に存在する有機汚染物の分解にも効果的であることが報告されている<sup>22)</sup>。

結晶性をもつ  $\text{TiO}_2$  の簡便な合成方法の開発は、合成にかかるコストを低減させ、 $\text{TiO}_2$  の応用範囲をより広げるのに大きな意義がある。LPD 法は、基本的に次のような反応で構成されている<sup>23)</sup>。まず、水による  $\text{TiF}_6^{2-}$  の加水分解反応が開始され、フッ素イオンの捕捉剤としてホウ酸を添加することで（反応式 2）、反応式（1）に示す平衡反応が右に進むことになる。



金属炭酸塩の微粒子は、合成が簡単で、酸処理によって簡単かつ完全に分解されることから、多層高分子電解質膜の有機マイクロカプセルを合成するためのテンプレートとして、広く使用してきた<sup>24)</sup>。その中でも  $\text{MnCO}_3$  は、触媒<sup>25,26)</sup>、磁性材料<sup>27,28)</sup>、充電池<sup>29,30)</sup>やスーパーキャパシタ<sup>31-33)</sup>などに利用できる酸化マンガンの最も重要な原料となる。特に、ナノ粒子<sup>34)</sup>、ナノワイヤー<sup>35)</sup>、マイクロ粒子に至る  $\text{MnCO}_3$  の多様な形態<sup>36)</sup>は、様々な形態の複合体を製造するためのテンプレートとしての利用価値が高い。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

硫酸マンガン水和物 ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich Co.)、炭酸水素ナトリウム ( $\text{NaHCO}_3$ , Kanto Chemical Co.)、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム ( $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$ , Mitsuwa Pure Chemicals)、そしてホウ

酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) は、購入して精製なしにそのまま使用した。脱イオン水 ( $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) は、イオン交換および濾過 (Millipore, Direct-QTM) に続いて逆浸透により得た。

### 2.2 球状 $\text{MnCO}_3$ 微粒子の合成

単分散の  $\text{MnCO}_3$  微粒子は、Antipov<sup>37)</sup> らにより報告された沈殿法を応用して合成した。簡単に述べると、 $0.14\text{M}$  の  $\text{NaHCO}_3$  水溶液を  $0.014\text{M}$  の  $\text{MnSO}_4$  の水-エタノール (5%、v/v) 混合溶媒に攪拌しながら添加した。4 時間攪拌反応後、得られた沈殿物をろ過し、イオン交換水とエタノールで洗浄した後、 $60^\circ\text{C}$  で乾燥し回収した。

### 2.3 LPD 法による $\text{TiO}_2$ コーティング

$50 \text{ mg}$  の  $\text{MnCO}_3$  微粒子を  $10 \text{ mL}$  の  $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$  水溶液 ( $0.1 \text{ M}$ ) に添加し、2時間または6時間ゆっくりと攪拌させながら予備反応 (prereaction) を行った。続いて、 $10 \text{ mL}$  の  $\text{H}_3\text{BO}_3$  水溶液 ( $0.2 \text{ M}$ ) を加え、さらに12時間の反応を行った。反応後、粒子をろ過し、水とエタノールで複数回洗浄を行った後、室温で乾燥させた。得られた生成物を電気炉 (DenKen KDF S90) で  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  の昇温速度で  $600^\circ\text{C}$  まで加熱し、さらに3時間焼結を行った。

### 2.4 特性評価

得られた生成物は、X 線回折 (XRD、Rigaku XRD-DSC-X II) と電界放出走査電子顕微鏡 (FESEM, Hitachi S-5200, Japan) を用いて評価した。SEM 測定をする前に、サンプルを 6 時間以上真空乾燥し、サンプルに付着した溶媒や水を完全に除去した。電子線によるチャージアップ防止のため、Hitachi E-1030 ion sputter ( $15 \mu\text{A}, 10 \text{ Pa}$ ) を利用して、サンプルに  $5 \text{ nm}$  の Pt 蒸着を行った。透過電子顕微鏡 (TEM) 写真は、JEOL JEM-3010 を利用して、 $200 \text{ kV}$  で観察を行った。 $\text{TiO}_2$  コーティング前後のサンプルのフーリエ変換赤外分光 (FTIR) 測定は、PerkinElmer Spectrum100 FTIR spectrometer を用いて  $4000-450 \text{ cm}^{-1}$  範囲で行った。 $\text{MnCO}_3$  微粒子のプロトン吸着を調べるために、 $\text{MnCO}_3$  微粒子添加後の  $0.1 \text{ M}$  の  $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$  水溶液の pH 変化を ISFET pH meter

(KS701、Shindengen) を用いて測定した。

## 2.5 吸着テスト

焼結後に得られた  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  複合体の物性を調べるために、メチレンブルー水溶液 (MB、 $10 \mu\text{M}$ ) に  $1.5 \text{ g L}^{-1}$  の濃度になるように複合体を添加した。30 秒間の MB 吸着の後、遠心分離によって複合体を沈殿させ、上澄みの紫外可視光分光測定を行った。また、得られた複合体の Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面積、ポアのサイズ、多孔性評価を窒素吸着装置 (BELLSORP mini-II、Bell Japan) を用いて行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 $\text{MnCO}_3$ 微粒子の形態

水 - エタノール混合溶媒条件下で  $\text{MnSO}_4$  と  $\text{NaHCO}_3$  の反応から  $\text{MnCO}_3$  微粒子を得た<sup>24)</sup>。Figure 1 に合成された  $\text{MnCO}_3$  微粒子の SEM 像を示し、エタノール添加の有無による形態の違いが確認できる。エタノールを添加した場合、約  $2.5 \mu\text{m}$  の直径を有する球状の粒子が得られるのに対して (Figure 1a)、エタノールを添加していない場合は、 $2 \mu\text{m}$  のキュービック状の粒子が得られる (Figure 1c)。

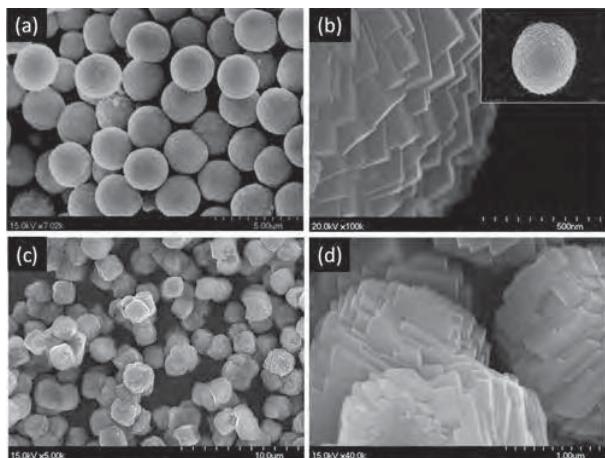


Figure 1. SEM images of  $\text{MnCO}_3$  microspheres prepared in (a, b) presence and (c, d) absence of ethanol. Inset of b shows a whole image of the particle.

Figure 1b と 1d の高倍率の SEM 像から分かるように、エタノールは  $\text{MnCO}_3$  の結晶成長に大きな影響を与える要因である。エタノールは、反応系の誘電率を減少させ、無機塩の溶解を抑制する効果がある

<sup>22,35)</sup>。エタノールの添加により無機塩の過飽和度が加速され、核生成と結晶成長が促進されたと考えられる。したがって、結晶成長の初期段階では方向性のないナノ結晶の集合体がコアに形成され、その後、コアの外側に放射線状に結晶が成長する。その結果、粒子の中心部から外側に成長した  $\text{MnCO}_3$  のフレークの多面体の結晶が得られる<sup>38)</sup>。

### 3.2 LPD 反応

$\text{MnCO}_3$  微粒子と  $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$  の反応（予備反応）による粒子内部の形態変化を調べるために SEM 観察を行った。Figure 2a から分かるように、2 時間の予備反応後のサンプルでは、粒子の表面から約  $200 \text{ nm}$  離れたところにエッティングによって形成された多数の空隙が確認できる。興味深いことに、6 時間の予備反応後、Figure 2a で観察できた粒子のコア部分が完全になくなっていることが壊れた粒子の SEM 像から確認できる (Figure 2b)。このようなコアとシェルの異なるエッティング速度は、 $\text{MnCO}_3$  を構成するコアとシェルの形態的安定性に起因するものと判断される<sup>24)</sup>。

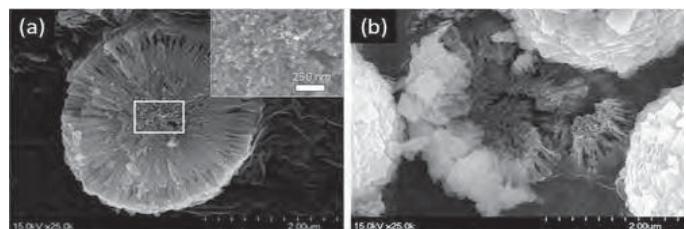


Figure 2. SEM images of  $\text{MnCO}_3$  obtained with different prereaction times: (a) 2 and (b) 6 h. Inset of a shows a magnified image of the area enclosed by the yellow rectangle.

$[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$  の濃度および予備反応時間は、 $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体の形態を決定する重要なパラメータとなる。より明確な構造解析のために、12 時間の LPD 反応から得られた  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体の XRD、FTIR および TEM 分析を行った。12 時間の LPD 反応から得られたサンプルの XRD パターンを Figure 3a に示す。コア-シェル構造の  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体 (2 時間の予備反応と 12 時間の LPD 反応を行ったサンプル) の XRD パターンから、 $\text{MnCO}_3$  のピークが大きく減少していることが分かる。中空構

造の  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体 (6 時間の予備反応と 12 時間の LPD 反応を行ったサンプル) の場合には、殆どの  $\text{MnCO}_3$  のピークが消滅し、25°に新たにアナタース  $\text{TiO}_2$  のピークが (JCPDS No.84-1285) 現れた。したがって、 $\text{MnCO}_3$  微粒子は  $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$  との予備反応やその後の LPD 反応の反応場として働き、 $\text{TiO}_2$  と複合化されたことが分かる。

LPD 反応によって得られた  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体および  $\text{MnCO}_3$  微粒子の FTIR スペクトルを Figure 3b に示した。 $\text{MnCO}_3$  微粒子の場合、 $\text{CO}_3^{2-}$  の伸縮振動に由来するピークが 1423、862、725  $\text{cm}^{-1}$  において確認できる。3450  $\text{cm}^{-1}$  付近のブロードなバンドは、 $\text{MnCO}_3$  に付着した水の O-H 基の伸縮振動を表す<sup>34</sup>。

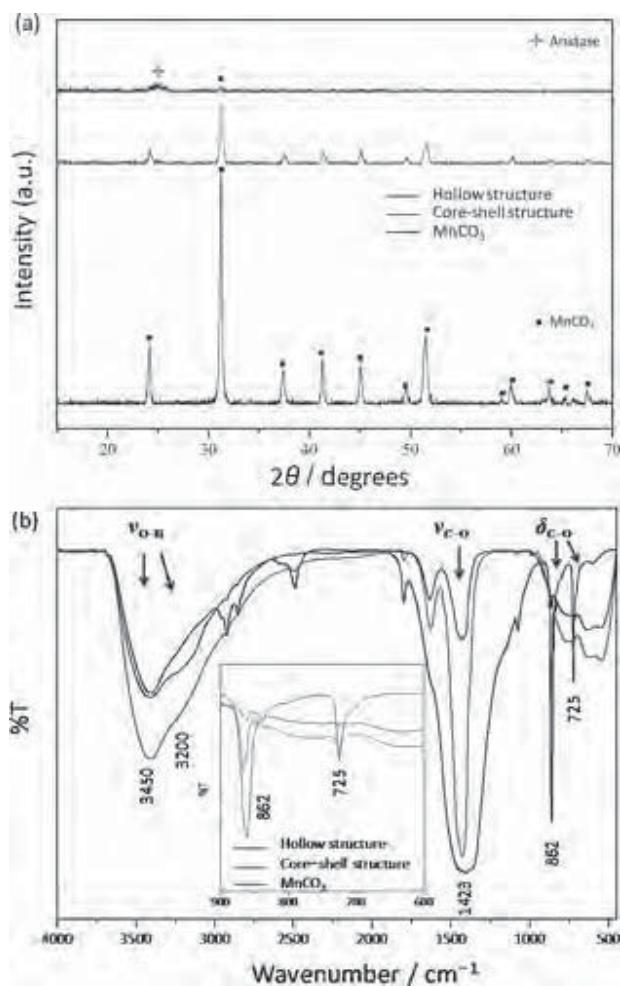


Figure 3. (a) XRD patterns and (b) FTIR spectra of pure  $\text{MnCO}_3$ , core-shell  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  composite, and hollow  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  composite microspheres. Inset of b shows the respective spectra in the range 600–900  $\text{cm}^{-1}$ .

LPD 反応後、 $\text{CO}_3^{2-}$  に由来する伸縮振動が減衰し、特に 6 時間の予備反応のサンプルにおいて著しい

変化があった。しかし、 $\text{TiO}_2$  コーティングの後、500 ~700  $\text{cm}^{-1}$  と 3200  $\text{cm}^{-1}$  付近に Ti-O の伸縮振動と Ti-OH の O-H 伸縮振動に由来するブロードなバンドが現れた。特に、コア-シェル構造の  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体は、中空構造の複合体より 3450  $\text{cm}^{-1}$  付近の O-H 伸縮振動が大きいことから、水分子の吸着に  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体の比表面積が関係していることが分かる。

$\text{TiO}_2$  コーティング後のコア-シェル微粒子の SEM と TEM 像を Figure 4 に示した。Figure 4a の SEM 像から、得られた  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体は約 3.0  $\mu\text{m}$  の直径を有し、 $\text{TiO}_2$  コーティング後に粒子サイズが増大していることが分かる。さらに、物理的にシェルを破碎した粒子の内部から約 2  $\mu\text{m}$  の直径を有する多孔性のコアが観察できる。また、 $\text{MnCO}_3$  微粒子と比べて表面が滑らかになっていることが分かる (Figure 4b)。Figure 4c と 4d の TEM 像から見積もられたシェルの厚さは約  $89 \pm 14 \text{ nm}$  であり、2 時間の予備反応のサンプルで観察された表面近くの空隙 (Figure 2a) が 12 時間の LPD 反応によりコア-シェル構造が得られたものと考えられる。

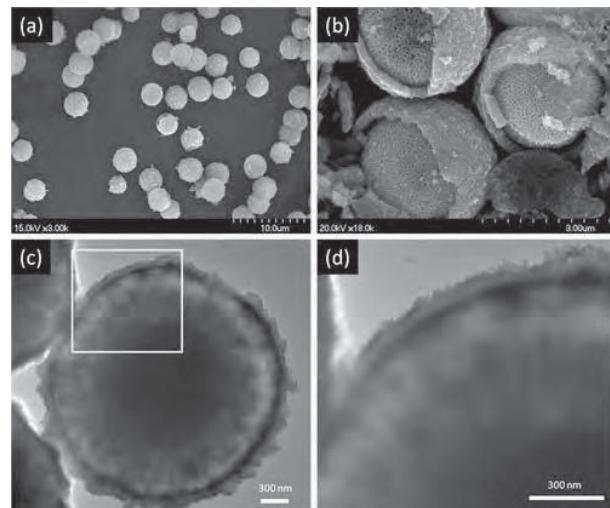


Figure 4. (a, b) SEM and (c) TEM images of core-shell  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  composite. (d) Magnified TEM image of the area enclosed by the yellow square in c.

Figure 5 に中空構造の  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体の SEM と TEM 像を示した。Figure 5a での粒子の表面上の小さな穴は、 $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$  添加後にプロトンによってコアが溶け、粒子の内部から  $\text{CO}_2$  が放出されることによって作られたものと考えられる。壊れた微粒子

の SEM 像 (Figure 5b) から粒子の内部が完全になくなっていることが確認でき、粒子の直径は約 3.0  $\mu\text{m}$ 、シェルの厚さは約  $246 \pm 12 \text{ nm}$  と見積もられた。また、Figure 5c の TEM 像からも中空構造が作られたことが確認できる。興味深いことは、コア-シェル構造と比較して、中空構造のシェルがより厚くなっていることである。拡大の SEM 像 (Figure 5d) からシェルの中央に細い線が確認でき、これは  $\text{MnCO}_3$  微粒子の表面を境目に外側と内側からの  $\text{TiO}_2$  のコーティング層が形成されたことを裏付ける。

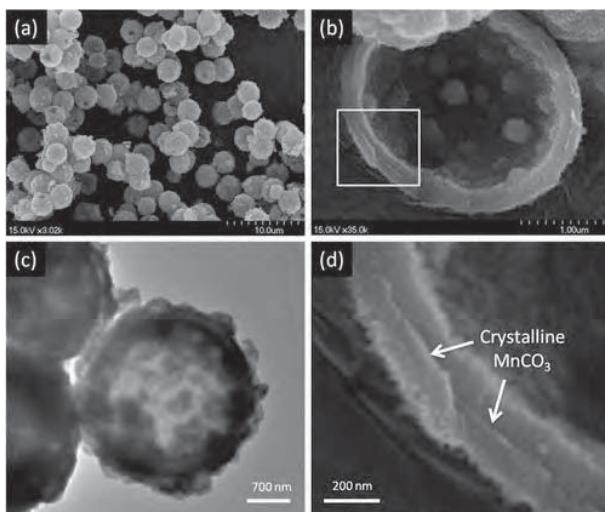
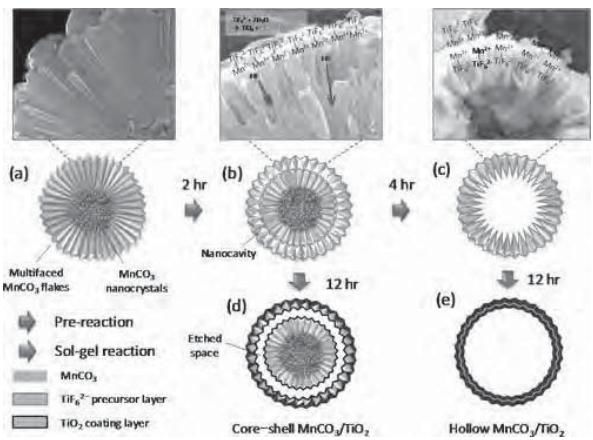


Figure 5. (a, b) SEM and (c) TEM images of hollow  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  composite. (d) Magnified SEM image of the area enclosed by the yellow square in b

### 3.3 複合体の合成経路

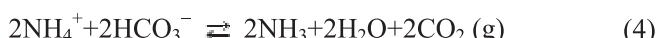
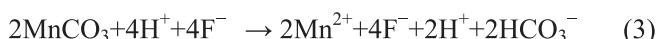
コア-シェルと中空構造の  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体の生成経路を Scheme 1 に示す。予備反応の前に  $\text{MnCO}_3$  微粒子は、内部に二つ異なる形態の結晶を有する。 $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$  を添加すると、 $\text{TiF}_6^{2-}$  は  $\text{MnCO}_3$  微粒子表面上の  $\text{Mn}^{2+}$  イオン ( $K_{\text{sp}} = 2.24 \times 10^{-11}$ ) と錯体を形成し、表面に吸着が始まる。その後、 $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$  の加水分解によって生成される HF との反応 (反応式 3) が起り、コア-シェルまたは中空構造の  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体が生成できる。 $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$  水溶液の pH が  $\text{MnCO}_3$  微粒子の有無によって異なるのは、このような反応を裏付ける重要な証拠となる。 $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$  水溶液の初期 pH は 3.6 であったが、 $\text{MnCO}_3$  微粒子を添加することによって 4.9 まで増加する。このような変化は、 $\text{MnCO}_3$  微粒子

の溶解に水溶液中のプロトンが使われることに起因する。その後、溶液の pH は、2 日間に渡って徐々に 5.6 まで増加する。この二次的な pH 変化は、反応式 1 と 3 で生成される  $\text{NH}_4^+$  と  $\text{HCO}_3^-$  イオンの平行反応 (反応式 4) に関連するものと考えられる。



Scheme 1. Schematic of the Synthesis of Core–Shell and Hollow  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  Composites: Cross-Sectional Illustrations of  $\text{MnCO}_3$  Microsphere (a) before and (b, c) after Prereaction for 2 and 6 h with  $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$ , Respectively, and Their  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  Composites Showing (d) Core–Shell and (e) Hollow Structures after Sol–Gel Reaction for 12 h.

Scheme 1b に示すように、粒子内に捕捉されたプロトンは、最初に  $\text{MnCO}_3$  微粒子の表面近くの内部を溶解させ、その後、放射線状の  $\text{MnCO}_3$  結晶に沿って拡散し、ランダムに集まつた  $\text{MnCO}_3$  ナノ結晶のコアを溶解し始める。さらに、より長い予備反応時間は、中空構造の形成を誘導する (Scheme 1c)。



$\text{H}_3\text{BO}_3$  を添加することで反応式 1 を加速させることができる。2 時間の予備反応と 12 時間の LPD 反応後にコアとシェルが分離される (Scheme 1d)。また、6 時間より長い予備反応と 12 時間の LPD 反応によって粒子の中が殆ど溶解され、中空構造の  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体が形成される (Scheme 1e)。

### 3.4 $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$ 複合体の焼結

また、我々はコア-シェルと中空構造の  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体の焼結による結晶性および形態

の変化を調べた。焼結後のコアーケルと中空構造の  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体を Figure 6a と 6b に示す。

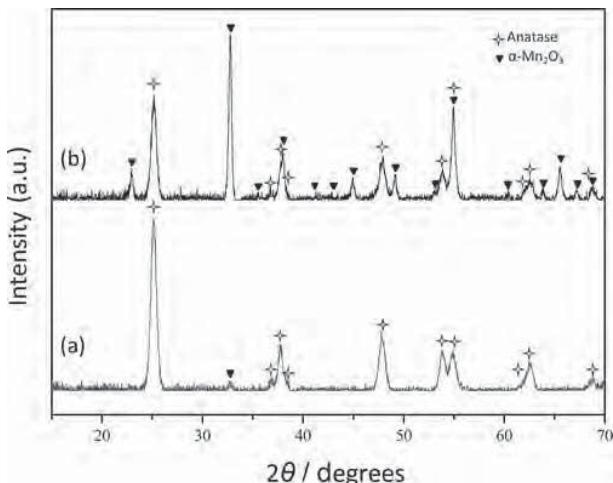


Figure 6. XRD patterns of calcined (a) core–shell and (b) hollow  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  composites.

焼結後、非晶質  $\text{TiO}_2$  はアナタース  $\text{TiO}_2$  (JCPDS No.84-1285) に、 $\text{MnCO}_3$  は  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  に変化した。中空構造の  $\text{MnCO}_3/\text{TiO}_2$  複合体の場合、600 °C で 3 時間の熱処理を行った場合、 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  のピークはほとんど現れない。Figure 7 から分かるように、二つの焼結されたサンプルは焼結前後において形態的変化は殆ど見られない。ただ、焼結後にコアーケル複合体のコアの表面はウニのような構造となり、凹凸がより増している。また、焼結後の生成物の色が明るい茶色から暗褐色に変化した。

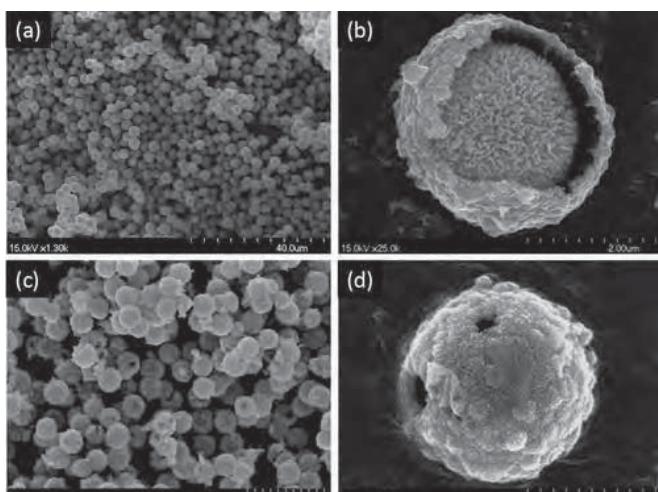


Figure 7. SEM images of  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  composites obtained after calcination at 600 °C for 3 h: (a, b) core–shell structure and (c, d) hollow structure.

これは、生成された複合体の微粒子に残存する  $\text{MnCO}_3$  が  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  に変わったことに意味する。XRD

および SEM 分析の結果からも焼結後に得られた微粒子が熱処理によって安定な構造に変わったことが確認できる。

### 3.5 吸着特性

焼結後に得られたコアーケルと中空構造の  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  複合体の物性を調べるために、色素分子の吸着実験を行った。Figure 8 にコアーケルと中空構造の  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  複合体（それぞれ 1.5 g L<sup>-1</sup>）を用いた吸着実験前後の 10 μM の MB の紫外可視吸収スペクトルを示す。MB 溶液にそれぞれの複合体を添加し、30 秒間の振とうだけで MB の吸収スペクトルが大幅に減少し、特に中空構造の複合体がより大きい変化を示した。Figure 8 の挿入写真から吸着実験前後の MB の色の変化を確認することができる。MB の吸着容量を 664.5 nm での吸光度を用いて比較したところ、コアーケル構造の  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  複合体は 77%、中空構造の  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  複合体は 95% の減少を示した。したがって、コアーケルと中空構造の  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  複合体はそれぞれ 5.2 と 6.4 μmol g<sup>-1</sup> の MB 吸着容量を有することになる。

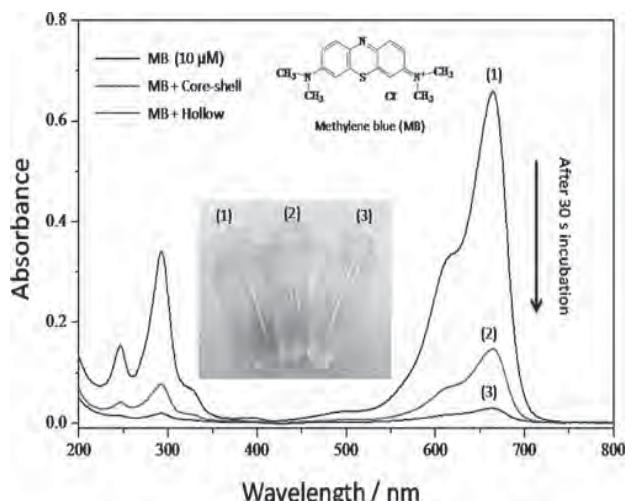


Figure 8. UV–vis absorption spectral changes of MB (10  $\mu\text{M}$  in water) after 30 s incubation with  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  composites (1.5 g L<sup>-1</sup>). Inset shows a photograph showing colorimetric image of MB (1) before and after adsorption test with (2) core–shell and (3) hollow composites.

一方、コアーケル構造の  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  複合体と中空構造の  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  複合体の比表面積は、BET 測定からそれぞれ 83.6 と 21.4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> と見積もられた。中空構造の複合体が低い値を示しているにもかかわらず、コアーケルの複合体より優れた吸着特性

を示す。これは、複合体に残存する  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> の相対量が関係し、それらが両方の複合体の表面電荷に影響を与えていたためであろう。残念ながら、この段階では、そのような吸着挙動の詳細を説明するのに十分な実験データがない。現在、このような特異的な吸着挙動を説明するための追加実験と光触媒活性の評価ための研究を進めている。

#### 4. 結論

本研究で我々は、MnCO<sub>3</sub> 微粒子をテンプレートとするコア-シェルまたは中空構造の MnCO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 複合体の新しい製造方法を紹介した。2段階の LPD プロセスから合成された MnCO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 複合体の構造は、前駆体である [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> との予備反応の反応時間を制御することにより可能であった。また、焼結後には、焼結前とほぼ同様な形態を維持しながら  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とアナタース TiO<sub>2</sub> の新しい複合体に変化し、メチレンブルーのような色素分子に高い吸着特性を示した。今後、これらの複合体の形態的特性に基づいた化学物質の吸着、光触媒、電極材料などの様々な応用が期待できる。本研究手法は非常に簡便かつ汎用的で、独特の物理化学的特性を有する様々な酸化チタン複合体の開発に必要な方法論を提供する。

#### 謝辞

本寄稿の元となる ACS Applied Materials & Interfaces (2014, 6, 57–64, dx.doi.org/10.1021/am404052p) 紙に訳出版許可の謝意を表する。

#### 参考文献

- Feng, X.; Shankar, K.; Varghese, O.K.; Paulose, M.; Latempa, T.J.; Grimes, C.A. *Nano Lett.* **2008**, 8, 3781-3786.
- Song, Y.-Y.; Schmidt-Stein, F.; Bauer, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4230-4232.
- Yu, J.-G.; Yu, H.-G.; Cheng, B.; Zhao, X.-J.; Yu, J.C.; Ho, W.-K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 13871-13879.
- Bischoff, B.L.; Anderson, M.A. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1772-1778.
- Song, C.; Yu, W.; Zhao, B.; Zhang, H.; Tang, C.; Sun, K.; Wu, X.; Dong, L.; Chen, Y. *Catal. Commun.* **2009**, 10, 650-654.
- Yang, G.; Hu, P.; Cao, Y.; Yuan, F.; Xu, R. *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, 5, 1437-1441.
- Pei, A.-H.; Shen, Z.-W.; Yang, G.-S. *Mater. Lett.* **2007**, 61, 2757-2760.
- Peng, Q.; Dong, Y.; Li, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2003**, 42, 3027-3030.
- Zoldesi, C.I.; Imhof, A., *Adv. Mater.* **2005**, 17, 924-928.
- Walsh, D.; Lebeau, B.; Mann, S., *Adv. Mater.* **1999**, 11, 324-328.
- Caruso, F.; Caruso, R.A.; Möhwald, H., *Science* **1998**, 282, 1111-1114.
- Yang, M.; Ma, J.; Zhang, C.; Yang, Z.; Lu, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2005**, 44, 6727-6730.
- Arnal, P.M., Weidenthaler, C., Schüth, F. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2733-2739.
- Kim, S.-W.; Kim, M.; Lee, W.Y.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7642-7643.
- Zhang, N.; Xu, Y.-J. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 1979-1988.
- Caruso, R.A.; Susha, A.; Caruso, F. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 400-409.
- Deki, S.; Aoi, Y.; Hiroi, O.; Kajinami, A. *Chem. Lett.* **1996**, 25, 433-434.
- Deki, S.; Aoi, Y.; Asaoka, Y.; Kajinami, A.; Mizuhata, M. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 733-736.
- Deki, S.; Yoshida, N.; Hiroe, Y.; Akamatsu, K.; Mizuhata, M.; Kajinami, A. *Solid State Ionics* **2002**, 151, 1-9.
- Ettireddy, P.R.; Ettireddy, N.; Mamedov, S.; Boolchand, P.; Smirniotis, P.G. *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, 76, 123-134.
- Tian, W.; Fan, X.; Yang, H.; Zhang, X. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 177, 887-891.
- Zhang, L.; He, D.; Jiang, P. *Catal. Commun.* **2009**, 10, 1414-1416.
- Katagiri, K.; Ohno, K.; Masuda, Y.; Koumoto, K. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2007**, 115, 831-834.
- Tong, W.; Gao, C. *Colloid. Surface. A* **2007**, 295, 233-238.
- Yamashita, T.; Vannice, A. *J. Catal.* **1996**, 161, 254-262.
- Einaga, H.; Futamura, S. *J. Catal.* **2004**, 227, 304-312.
- Seo, W.S.; Jo, H.H.; Lee, K.; Kim, B.; Oh, S.J.; Park,

- J.T. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, 43, 1115-1117.
28. Na, C.W.; Han, D.S.; Kim, D.S.; Park, J.; Jeon, Y.T.; Lee, G.; Jung, M.H. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 1-3.
29. Thackeray, M.M.; Johnson, C.S.; Vaughey, J.T.; Li, N.; Hackney, S.A. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2257-2267.
30. Park, K.S.; Cho, M.H.; Park, S.H.; Nahm, K.S.; Sun, Y.K.; Lee, Y.S.; Yoshio, M. *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 2937-2942.
31. Hu, C.-C.; Tsou, T.-W. *Electrochim. Commun.* **2002**, 4 (2), 105-109.
32. Junhua, J.; Anthony, K. *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 2381-2386.
33. Toupin, M., Brousse, T., Bélanger, D. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3184-3190.
34. Pourmortazavi, S.M.; Rahimi-Nasrabadi, M.; Davoudi-Dehaghani, A.A.; Javidan, A., Zahedi, M.M.; Hajimirasadeghi, S.S. *Mater. Res. Bull.* **2012**, 47, 1045-1050.
35. Lei, S.; Peng, X.; Li, X.; Liang, Z.; Yang, Y.; Cheng, B.; Xiao, Y.; Zhou, L. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, 125, 405-410.
36. Cao, J.; Zhu, Y.; Bao, K.; Shi, L.; Liu, S.; Qian, Y. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 17755-17760.
37. Antipov, A.A.; Shchukin, D.; Fedutik, Y.; Petrov, A.I.; Sukhorukov, G.B.; Möhwald, H. *Colloid. Surface. A* **2003**, 224, 175-183.
38. King'Ondu, C.K.; Iyer, A.; Njagi, E.C.; Opembe, N.; Genuino, H.; Huang, H.; Ristau, R.A.; Suib, S.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4186-4189.



## 人工光型植物工場における ワサビ栽培の試み

Cultivation of Wasabi in a Plant Factory with Artificial Light

工学博士 田中 逸夫  
Itsuo Tanaka

### 1. はじめに

ワサビは日本食に欠かせない香辛料であるだけでなく、抗菌・抗カビ作用、抗虫作用、坑酸化活性、血栓予防・消化管吸収促進作用、解毒酵素活性、抗癌活性などの各種機能性成分を含有した植物<sup>1)</sup>であるため抗菌製品、健康補助食品および化粧品などの原材料としても使用されている。また、北米、ヨーロッパ、オセアニア、東南アジア、中東などでは日本食ブームや健康食ブームによってワサビの需要は大きくなっている。最近ではカナダ、アメリカ、イギリスなどの国々でもワサビの栽培が行われ始めている。

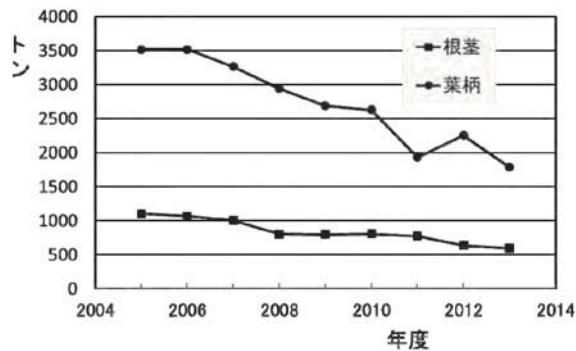


図 1 最近のワサビ生産量の推移

しかし、原産国日本での生産量は年々減少し、農林水産省の特用林産基礎資料では塊茎（一般には“根茎”と称されている）の生産量は最盛期の1990年代には約2000トンであったものが現在は600トン程度にまで減少している（図1）。並行して、日本での沢ワサビ作付面積は2000年には320haあったものが2008年には210haにまで大幅に減少している。そのため近年、台湾や中国などの東アジアの国々やオーストラリア、ニュージーランドからの輸入も行われている<sup>1)</sup>。日本におけるワサビ生産量の

減少の背景には自然災害によるワサビ田の減少、生産者の高齢化、さらには安価な外国産ワサビの輸入により単価が一時下落し栽培意欲が低下したこと<sup>2)</sup>も一因と思われる。なお、図2に主要卸売市場でのワサビ単価の推移を示したが、この数年間の単価は上昇傾向にある。

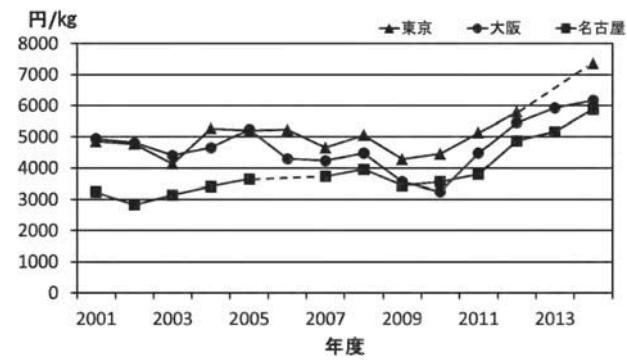


図2 最近の主要卸売市場でのワサビ単価の推移  
(農畜産業振興機構野菜情報総合把握システムのデータより)

大量の水を使って行われる沢ワサビの栽培については、静岡県農業試験場ワサビ分場（当時）の長年の研究から以下のようなことが明らかにされている<sup>3, 4)</sup>。

- ①ワサビは陰性植物であり強い日射が当たると葉やけを起こす。そのため5月から10月にかけての露地栽培では50~70%程度の遮光が必要である。
- ②成長温度範囲は気温、水温ともに約8~18°C、最適温度は12~15°Cで成長温度範囲以外では成長の抑制ないしは停止が起こり、高温条件では高温ストレスによる枯死や軟腐病などの病害が多発する。
- ③ワサビの根は酸素要求度が高いために、沢ワサビ栽培においては水温16°C以上では必要な溶存酸素

濃度が確保できず 18 °C以上では根が酸素不足によって成長阻害を起こす。

④大量の用水を掛け流すため施肥の効果があまり期待できず、用水や砂礫などに含まれるわずかな養分で成長するので塊茎の収穫まで 1 年半以上かかる。

⑤サイズが大きくて品質の良いものを生産するためには年間を通して水温 13°C 前後の湧き水が大量に必要である。

⑥高温を嫌うために夏季に比較的冷涼な気候が得られる山間地が適地となるので、栽培地が限定される。

⑦山の斜面にワサビ田を造成することが多いため、大雨・台風などの自然災害を受けやすい。

⑧白錆病、墨入れ病、軟腐病、萎縮病などの病気や蝶類の幼虫、アブラムシ等による葉の捕食害が多発し、さらに有効な防除法が少ない。

このように、沢ワサビ栽培においては、環境条件がかなり限定されたために栽培適地が少ないとされ、収穫までに長期間必要であるために自然災害や病虫害の発生という危険性が伴うことも生産量や作付面積の減少に影響していると思われる。

## 2. ワサビの人工光型植物工場生産に向けて実施した基礎研究

ワサビ生産に関する上記のような状況を踏まえて、著者らは図 3 に示した三波長型蛍光灯を用いた循環式水耕栽培における光強度、明期の長さ、気温、液温、養液濃度がワサビの成長に及ぼす影響を調査してきた<sup>5-7)</sup>。これら一連の調査結果からは、

①光強度 (PPFD) 60~230  $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$  の範囲での消費電力当たりの生育は、約 110  $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$  が最も良い。

②明期 8~16 h の範囲では明期に比例して成長が促進される。

③気温 16~25 °C の範囲では 16 °C が最も成長が良く、気温は 20 °C 以下が望ましい。

④養液温度が 20 °C 以上の場合は 13 °C に比べて成長が極端に悪くなるが、養液温度 18°C の場合は 13°C の場合と同等の成長となる。

⑤大塚ハウス A 処方を用いて、養液濃度 (EC) を

0.1~2.4 dS  $\text{m}^{-1}$  の範囲で処理区を設けて生育調査をした結果、EC が大きい区ほど成長が促進される。

⑥根への酸素供給促進を目的とした 1 時間おきの間欠給液によるベッド内水位の上下 (4 cm と 1 cm) 操作による栽培では、養液温度 20 °C の場合には初期成長の促進効果は見られるが、処理開始後約 90 日目以降から根の褐変化が起り次第に成長が抑制されるため、塊茎収穫を目的とする長期栽培では問題がある。

⑦葉幅が 10 cm 以上の葉と葉柄を収穫するほうが栽培終了時に一斉収穫するよりも光環境などが改善されるために成長が大幅に促進される。

⑧畑ワサビは塊茎の肥大性が沢ワサビに比べて劣るが、これはワサビの根から排出される自家中毒物質 (イソチオシアネート) による塊茎肥大抑制が原因であるといわれている。そこで、養液の定期的一斉更新を行った場合と減少した分の養液を追加した場合の比較実験を行ったが、塊茎肥大に相違は見られなかった。

⑨養液温度 17°C での噴霧耕は養液温度 13°C で液位 4cm の循環式水耕よりも生育が良い。

などが明らかになっている。

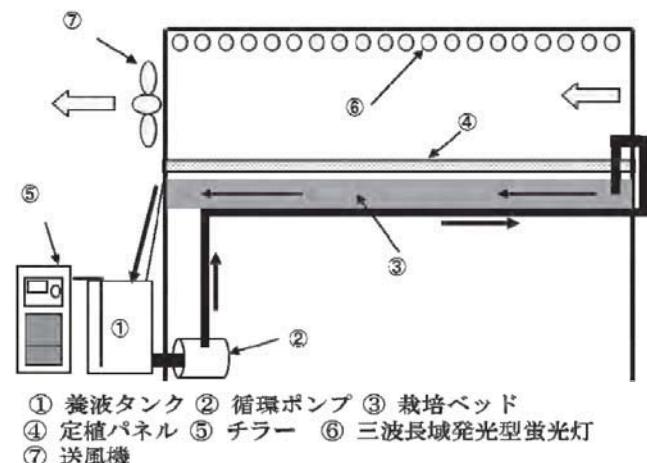


図 3 栽培装置の概要

なお、本栽培方式の特徴は、①大量の湧水を必要としない、②水道水に肥料を混入した養液の循環使用と減った養液量だけ補充することで栽培が可能である、③比較的簡易な栽培装置である、④土壤や礫を使用しないので洗浄や消毒が不要であり栽培終了後のメンテナンスが容易であることなどである。

### 3. コンテナ型植物工場でのワサビ栽培と採算性の評価

冷凍コンテナを利用した植物工場で採算性の検証実験を行ったので、以下に概要を紹介する。詳細は拙著<sup>8, 9)</sup>を参照願いたい。

#### 3. 1 使用したコンテナ型植物工場および栽培装置の概要

使用したコンテナ式植物工場は 20 フィートタイプ（幅 2.2m、長さ 6m、高さ 2.2m）の冷凍コンテナ（断熱材厚さ 70mm）の中古を再利用したエスペックミック（株）製（TAF-12SS）のものである。図 4 にコンテナ内に設置した栽培装置の概略を示した。栽培室の床面積は 10.6m<sup>2</sup>であり、栽培装置は上下 2 段、2 列合計 4ヶ所に設置した。ベッド形状（内寸）が幅 60×深さ 8×長さ 270cm の循環式水耕栽培装置を用い、液位を 4cm、養液量 160 L、流量 8 L min<sup>-1</sup>とした。栽培ベッドには 16 穴定植パネル（59 cm×89 cm×3 cm）を 3 枚設置し、その穴に水耕栽培用ウレタンマットで苗を定植した。光源として三波長型高周波蛍光灯（32W、昼白色）を用いた。各種栽培環境の設定値は表 1 に示したとおりである。養液温度調整器は使用しなかったが、気温の影響で 16~17°C の範囲で推移した。養液は大塚化学（株）（現大塚アグリテクノ（株））製の養液栽培用肥料を用いた A 処方により作成し、養液の管理は EC と pH を最低でも 1 週間に 1 回は計測・調整し、2~3 週間毎に減少した分の養液を追加した。使用したワサビはダルマ系品種の組織培養苗であり、176 株定植して 8 月から 6 月までの約 300 日間栽培した。図 5~8 に栽培風景、水耕栽培中のワサビの根、塊茎の状態および収穫した塊茎を示した。

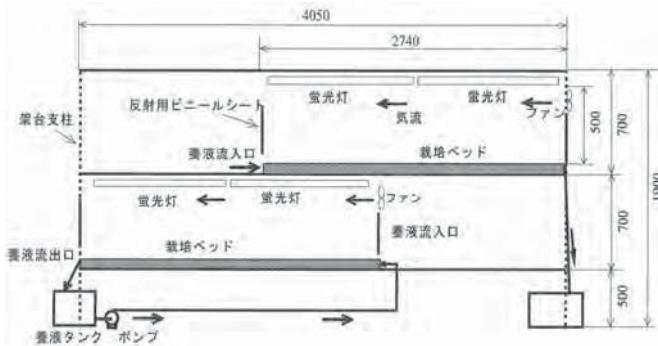


図 4 コンテナ型植物工場に設置した栽培装置の概要

表 1 栽培環境条件

PPFD	110 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (定植面平均)
明期	16 時間 (17 時~9 時)
暗期	8 時間 (9 時~17 時)
気温	18/16°C (明期/暗期)
養液温度	16~17°C
養液濃度	1.8~2.0 dS m <sup>-1</sup> (EC)
相対湿度	60 %
CO <sub>2</sub> 濃度	700 /300ppm (明期/暗期)



図 5 栽培風景



図 6 ワサビの根



図 7 栽培中の塊茎

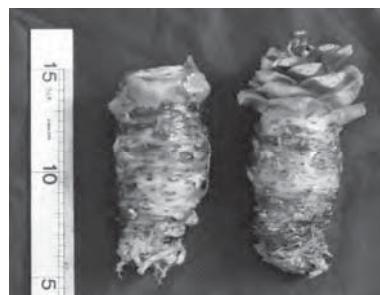


図 8 収穫した塊茎

### 3. 2 収穫量、消費電力量および収支の試算結果

1週間に1度の割合で、葉幅が10cm以上になった葉と葉柄および花茎長が30cm以上になった花茎を収穫して生体重を計測し、終了時までの重さを積算した。塊茎は最終日に収穫して生体重を計測した。総収穫量をもとにして販売額を算出した。またランニングコストとして蛍光灯、空調機、除湿機および循環ポンプでの総消費電力量、消耗品費（苗代、水耕用肥料およびCO<sub>2</sub>ガス）および人件費を算出した。これらを基に収支式を作成した結果を図8に示した。

図からは電気料金が約11円/kWhの場合にランニングコストと生産額がほぼ同じになることが分かる。したがって、夜間電力を使用しても現状では採算性は悪いと評価された。この植物工場で使用した空調機の成績係数COPは2.8とかなり性能が悪い（最近の空調機はCOPが5を超えており）ことも消費電力を多くした一因である。また最近では家庭用白色LEDが普及している。そこで図中には参考のために、COPが5の空調機および光源と点灯装置を合わせた消費電力が三波長型蛍光灯に比べて30%削減される家庭用白色LEDを使用するとして計算した収支（図中の直線A）、さらに空調費もかからない（地下空間や地下水の利用を想定）として計算した収支（図中の直線B）も示した。このように最近の機器を使用すれば採算性がかなり向上するのがわかる。

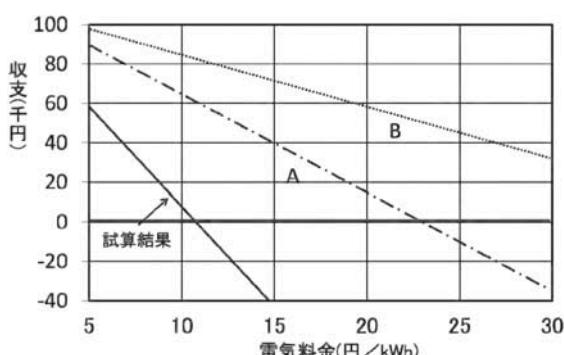


図8 収支の試算結果

直線A：LEDとCOP=5の空調機を使用した場合  
(概算)

直線B：Aの条件で、さらに空調費が不要な場合

### 3. 3 採算性向上に向けた課題

一般に人工光型植物工場を用いた栽培では消費電力や設備に係るコストが極めて大きいので、これらの経費削減による採算性の向上が重要となっている。特に低温を要求されるワサビ栽培においては、可能な限り気温と水温を高めて冷房と水温調節にかかるコストを削減すると同時に成長促進をはかる技術の開発は重要である。また、外気温が低い夜間に照明を当てることで空調効率を高める工夫も必要である。植物工場の設備に関しては、建屋の断熱性向上、植物工場の規模拡大によるスケールメリットの追求、高効率なLEDと空調機の利用さらには地下空間（廃トンネル・鉱山）や地下水を利用した空調費の大幅な削減が考えられる。また、不要となった建物の利活用をはじめとして植物工場建設費の可能な限りの削減が重要である。栽植密度を生育に合わせて変えること、すなわち定植時から生育初期の2~3ヶ月間は16穴パネル使用時の栽植密度を2倍~3倍高めることは消費電力の大幅な削減につながる。その他、苗を業者などから購入すると1株が100~200円とかなり高価であるので、自家製の苗を種や分けつを使って育成することも重要である。著者の経験では、直径1~2cm、長さ2~4cmの塊茎から発根・発芽させた分けつ苗を使用すると、塊茎肥大が促進されるというメリットもある。

なお、本報告はSHITA REPORT No.33（日本生物環境工学会編）に掲載された講演要旨の一部を修正したものである。

### 参考文献

- 木苗直秀・小嶋操・古郡三千代：ワサビのすべて. 学会出版センター. 東京. 43-164. 2006.
- 山根京子：ワサビにおける農産物直売所が果たす役割と文化地理学的傾向. 農耕および園芸. 86(11). 1078-1091. 2011.
- 足立昭三：ワサビ栽培. 秀潤社. 東京. 44-97. 1987.
- 星谷佳功：ワサビ栽培から加工・売り方まで. 農山漁村文化協会. 東京. 35-111. 2001.

- 5) 田中逸夫・舟橋芳仁・嶋津光鑑：ワサビの人工光栽培に関する研究. Eco-Engineering. 20. 119-124. 2008.
- 6) 田中逸夫・伊藤佳洋・篠塚真理・嶋津光鑑：ワサビの室内人工光栽培に関する研究—気温および養液温度が成長に及ぼす影響—. 植物環境工学. 21. 175-178. 2009.
- 7) 田中逸夫：完全制御型植物工場におけるワサビ生産のための環境制御法とその評価. 植物工場とその照明技術. サイエンス&テクノロジー. 東京. 184-195. 2009.
- 8) 田中逸夫：コンテナ型植物工場でのワサビの栽培および採算性評価. 2013 生態工学会年次大会発表論文集. 33-34. 2013.
- 9) 田中逸夫：冷凍コンテナを用いた完全制御型植物工場におけるワサビの栽培および採算性評価. 植物工場生産システムと流通技術の最前線. NTS. 東京. 343-349. 2013.

# 技術論文

## 熱間圧延ピンチロール用新材質の特性について

### New Materials Characteristics of Pinch Roll for Hot Strip Mill



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

技術開発センター  
副センター長  
博士(工学) 姜 孝京  
Hyo-Gyoung Kang

山陽工場  
生産技術室 室長  
古田 博昭  
Hiroaki Furuta

鉄鋼事業本部  
商品技術・品質管理室  
室長  
宮崎 裕之  
Hiroyuki Miyazaki

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

熱間圧延用の巻取りロールの性能を改善するため、当社ではこれまで CPC 製造工法によるロール開発を行ってきた。さらに当社では、巻取りロールよりも熱負荷の高いピンチロールの開発に取り組んでいる。ピンチロールにおいては、ロール表面の高温硬度特性が巻取りロールよりも重要となってくるため、従来の材質を改善し、ピンチロール用の高硬度材の開発を行った。また、従来材と開発材について基礎物性・機械的特性、実機レベルでの使用環境に応じた各種性能比較テストを行った。特性評価や試作品製造の結果、開発材は熱間圧延ピンチロールの耐用延長に期待できる。

#### Synopsis:

To improve materials characteristics of the coiler roll for hot strip mill, we have carried out the material development by the CPC production technique. Also, we have developed the pinch roll which the thermal load is higher than the coiler roll. In the pinch roll, the high temperature hardness characteristics of the roll surface is important. Therefore, we improved the material for the conventional coiler roll, and the high-hardness material for the pinch roll was developed. For the conventional and developed materials, fundamental physical properties, mechanical properties, and various efficient comparison tests responding to the using environment in apparatus level were done. As a result of characteristic evaluation and prototype manufacturing, the development material can be expected to extend the durability of pinch roll for hot strip mill.

#### 1. 緒言

当社では、これまで製鉄所における熱間圧延設備に用いられる熱延プロセス用ロールの長寿命化のため、ロール材質の開発を行ってきた。その中でも代表される鋼板巻取り設備用の巻取りロールは、材質改善の結果、各製鉄所においてロール耐用の向上に多く貢献し、広く採用されている<sup>1), 2)</sup>。

この巻取りロールの前段には、鋼板を適正な状態で

送り込むためのピンチロールが設置されている。一般的に、熱延プロセス用ロールは高温での腐食環境下で使用されるため、耐腐食性、耐焼付き性、耐摩耗性、耐熱衝撃特性及び耐打ち疵性など多くの耐久性能が要求される<sup>3)</sup>。ピンチロールは、巻取りロールとは違い常時高温の鋼板と接触するため、巻取りロールよりもさらに厳しい環境下で使用されるロールといえる。

そのため、当社では巻取りロール用の材質に特殊元

素を添加してさらに発展させたピンチロール用の材質開発を進めており、特性の評価と CPC (Continuous Pouring process for Cladding) 法による試作品の製作を行っている。本稿では、その内容について報告する。

## 2. 熱延ピンチロールの使用条件

熱延工程の巻取り設備とは、加熱炉、粗圧延および仕上げ圧延を通して、要求仕様の機械的性質を有した製品としてのストリップ材がホットランテーブル上を通過した後、コイル状に巻き取る設備のことである。

この巻取り設備は、一般的にサイドガイド、上下ピンチロール、巻取りロール、マンドレルおよびコイル抽出機からなり、この代表的な構成図を Fig.1 に示す<sup>4)</sup>。

仕上げ圧延機を通過したストリップ材は、板の速度に対して 5~20% のリード速度で回転する上下ピンチロールによりマンドレルへと送り込まれる。この上下ピンチロールは、通常 10~20% のオフセット角にセットされており、ピンチロールに噛み込んだストリップ材は先端が下に曲げられ、巻取りロールとマンドレルの間へ案内される。このラッパーロールは、ストリップ材の先端をマンドレルの周囲に沿って確実に搬送する役目を果たし、適切な圧力でストリップ材をマンドレルに押し付ける。このため、ストリップ材に曲げ変形が生じ、その結果、巻き取られ易い形状になる。

熱延ピンチロールは、鋼板との接触や衝突によりロール表面に損傷を受けるばかりでなく、繰り返しの加熱冷却を受ける過酷な使用環境下で使われている。そのため、熱延ピンチロールに要求される特性としては、耐焼付き性、耐摩耗性、耐打ち疵性、耐熱衝撃性、耐腐食性などが挙げられる。

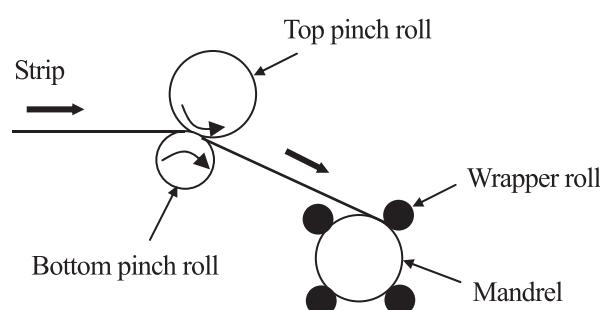


Fig.1 Construction of coiler in hot strip mill

## 3. 供試材および試験方法

上述の通り、ピンチロールに適用される材質には様々な特性が要求される。ただし、これらは巻取りロールの材質にも共通の特性といえる。ピンチロールと巻取りロールの大きな違いの一つは、ピンチロールの方は高温の鋼板と常時接触しロール表面温度が上昇しやすいという点である。そのため、高温での硬度が巻

取りロールの材質よりも高いことが重要と考えた。つまり、常温においても巻取りロール用の材質よりも高硬度となり、巻取りロール用の優れた諸特性は維持することを指標として材質開発を行うこととした。

供試材は銑鉄、軟鋼、フェロマンガン、フェロシリコン、フェロクロム、フェロモリブデンなどの原料を用い、Ar ガス雰囲気の高周波誘導炉で溶解し、金型モールド(内径  $\phi 90 \times 400L$ )に鋳造することで作製した。なお、金型モールド鋳造材の凝固速度を測定した結果、CPC 製造法にて製造された実機品のロール材の凝固速度と類似していることが確認されている。

準備した供試材は、従来の巻取りロール用の材質と開発材であり、開発材は従来材をベースとして、特殊微量元素を 0.5%、1.0%、2.0% 添加したものである。供試材の主要な成分を Table1 に示す。

供試材それぞれの熱処理は 1000°C で 7 時間の条件により固溶化処理を行い強制空冷後、400~600°C の範囲で 7 時間の保持により時効硬化処理を行った。また、所定の試験片寸法に加工して試験を行った。

3 次元レーザー顕微鏡と光学顕微鏡による組織観察、常温での硬さはビックース硬さ計で荷重 20kg、負荷時間 15 秒の条件下で測定を行った。

開発材について実機レベルでの使用環境に応じた耐熱衝撃性、耐焼付き性の比較テストを行った。熱衝撃特性は試験材 (15×40×20mm) を試験前に浸透探傷試験法 (PT 検査) によりき裂の有無を確認し、所定テスト温度 (600~800°C) に保持した電気炉に投入し 5 分間保持した後、予め準備しておいた水槽 (500ml の容積、水温  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) の中へ投入することによって行った。また、繰り返しの熱衝撃特性については、本試験を同じ供試材を用いて行った。耐焼付き性試験は当社が開発した熱間焼き付き・摩耗試験機<sup>5)</sup>を用いて Table2 の試験条件によって行った。

また、供試材の液相線 (LL) から固相線 (SL) の固液温度範囲 ( $\Delta T$ ) を求めるために、示差熱分析法を用いて相変態温度の測定を行った<sup>6)</sup>。 $\phi 5 \times 5\text{mm}$  の試験片を Ar 雰囲気中で  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $1500^\circ\text{C}$  まで加熱して、その後冷却した。冷却中の供試材と基準物質との温度差を測定して供試材の相変態時の反応を確認した。

Table 1 Chemical composition for conventional and developed alloy

Alloy	Composition (wt.%)
Conventional	0.6C-3Ni-14Cr-Si
	0.6C-3Ni-14Cr-Si + 0.5 special element
Developed	0.6C-3Ni-14Cr-Si + 1.0 special element
	0.6C-3Ni-14Cr-Si + 2.0 special element

Table 2 Experimental conditions of seizing test

Counterpart material	SUS430
Size of counterpart piece	$\phi 100 \times 15\text{mm}$
Size of test piece	$\phi 80 \times 10\text{mm}$
Load	50kg
Rolling velocity (Test piece)	50rpm
Sliding ratio	10%~60%
Temperature of counterpart material	850°C
Cooling conditions	Water cooling, 600cc/min
Test time	1min

#### 4. 試験結果および考察

Fig.2 に従来材と開発材の熱処理後の3次元レーザー顕微鏡による組織写真を示す。従来材の熱処理後では、基地は焼き戻しマルテンサイトとして構成されており、旧 $\gamma$ 粒界には $M_7C_3$ 炭化物が観察される。また、基地（旧 $\gamma$ 粒内）には2次析出炭化物( $M_{23}C_6$ )が粒状に観察された。

開発材では、特殊元素の添加によって従来材と組織の様相が変化している。特殊元素0.5%、1.0%添加の開発材では、従来材と違って結晶粒界に共晶の析出炭化物が大きく生成されているのが特徴的である。基地は、焼き戻しマルテンサイトであり、結晶粒界には $M_7C_3$ の炭化物が確認されている点は、従来材と同じである。特殊元素2.0%添加材では、さらに組織の様相が違つており、組織全体に析出炭化物が確認されている。さらに基地は強く腐食されて黒っぽく観察された。これは、特殊元素の添加量が増えたことによって、基地中のCrと優先的に炭化物を形成されたためと考えられる。したがって、基地中のCrが優先的炭化物として消費されたため、Cr元素の濃度低下により腐食しやすくなつたと考えられる。

従来材と開発材ともに析出硬化型ステンレス鋼であり、固溶化熱処理後に続いて析出硬化処理を行うことにより、過飽和に固溶していた析出硬化元素が析出し、高い硬度が得られる。開発材及び従来材の熱処理条件と硬さの関係をFig.3に示す。従来材と開発材ともに460°C~480°Cの焼戻し処理で最高硬さを示している。また、特殊元素の添加量が増加するにつれて、最高硬さも高くなる傾向が確認された。これは、主に基地中のCrと特殊元素との析出物が多くなった影響と考えられる。

ピンチロールは鋼板との接触や摩擦熱により高温になる一方、冷却設備による水冷によって急激に冷却されるため、ロール表面には大きな熱負荷がかかる。本研究では、まず急激な温度変化による熱衝撃特性を簡易的に把握するため従来材と開発材との相対比較評価

を行った。その結果をTable 3とFig.4に示す。従来材と特殊元素を0.5%と1.0%添加した開発材は、700°Cにおいてき裂が確認された。2.0%特殊元素添加の開発材では、600°Cでき裂が確認され最も耐熱衝撃性が劣る結果であった。き裂が発生した後、さらに試験温度を上げて熱衝撃試験を継続すると、いずれの試験片もさらに新たなき裂が発生する傾向を示した。

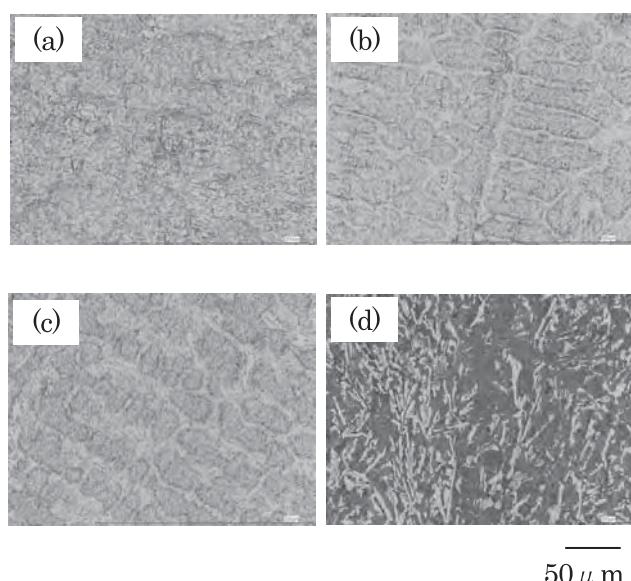


Fig.2 Typical microstructures of conventional and developed alloy : (a) conventional alloy, (b) developed alloy (0.5%), (c) developed alloy (1.0%), and (d) developed alloy (2.0%)

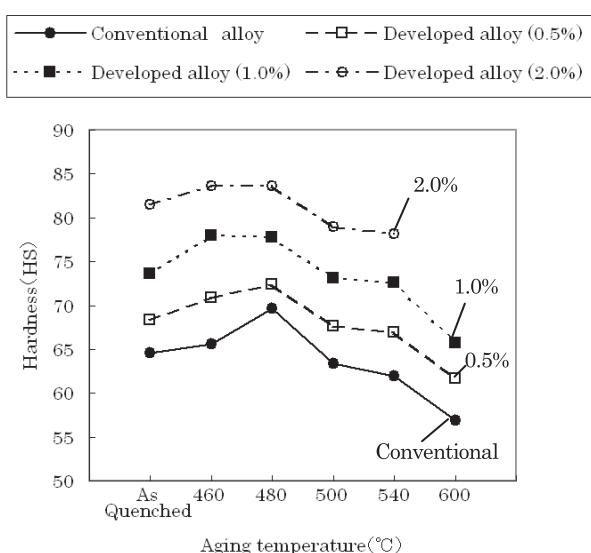


Fig.3 Relationships between hardness and aging temperatures

特に、2.0%特殊元素添加の開発材は、700°Cでき裂が多く発生しているのが確認された。これは、き裂の発生起点となる析出物の生成量が最も多いためと考えられる。これらの結果を考慮すると、従来材と同等の耐熱衝撃抵抗を示すのは、0.5%と1.0%特殊元素添加の開発材であり、特殊元素を2.0%レベルで添加すると、耐熱衝撃抵抗が大幅に低下してしまい、実機使用が困難であると判断される。そのため、以降の評価試験については、0.5%特殊元素添加の開発材に絞って行うこととした。

0.5%特殊元素添加の開発材について、繰り返しの熱衝撃試験を行った結果をFig.5に示す。試験温度600°Cにおいて30回までの繰り返し熱衝撃を与えたが、試験片表面にき裂は確認されず十分な耐熱衝撃性を示した。

Table 3 Result of thermal shock test

Alloy	Test temperature		
	600°C	700°C	800°C
Conventional alloy	○	×	×
Developed alloy (0.5%)	○	×	×
Developed alloy (1.0%)	○	×	×
Developed alloy (2.0%)	×	×	-

○ : No crack , × : Crack , - : No data

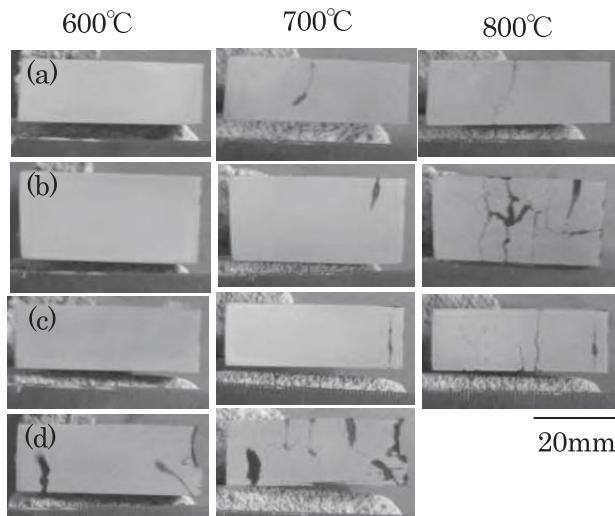


Fig.4 Appearance of thermal shock testing piece: (a) conventional alloy, (b) developed alloy (0.5%), (c) developed alloy (1.0%), and (d) developed alloy (2.0%)

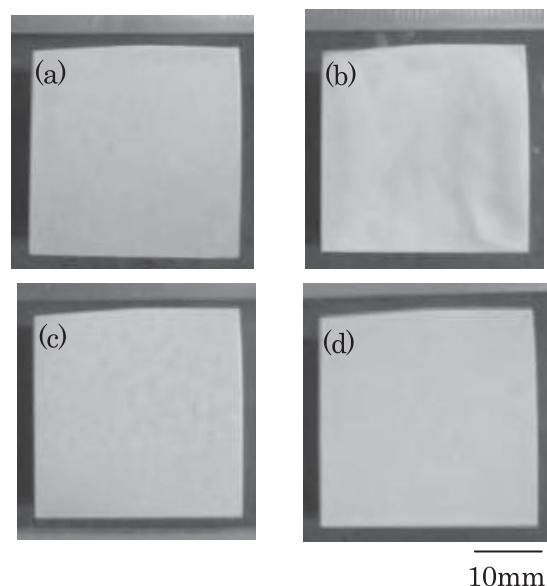


Fig.5 Appearance of thermal shock cycle testing piece: (a) 5 cycles, (b) 10 cycles, (c) 20 cycles, and (d) 30 cycles

Fig.6とTable 4にすべり率を40～70%範囲での耐焼付きテストの結果を示す。0.5%特殊元素添加の開発材は従来材に比べても同等の優れた結果を示している。

従来材と開発材とともに、添加元素による表面酸化層による潤滑性が高く析出炭化物の量が多いことからも優れた焼付き性を発揮したものと考えられる。また、従来材と開発材とともに、高温硬度を維持するための添加元素や析出物生成の影響で高温での硬さが高い傾向があり、摩擦力によって表層が塑性流動し難い点や、表面の酸化膜が破れて新生面が現われ難いといった耐焼付き性に有利な点が効果的に作用した結果であると考えられる。

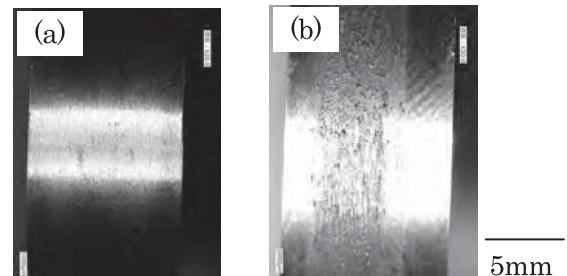


Fig.6 Photos showing result of seizing test under different sliding conditions: (a) 40% and (b) 70%

Table 4 Result of seizing test

Alloy	Sliding ratio	
	40%	70%
Conventional alloy	○	△
Developed alloy (0.5%)	○	△

Width of seized band (○ : ~0.5mm, △ : 0.5mm~3mm)

次に、従来材と0.5%特殊元素添加の開発材について示差熱分析を実施した結果をFig.7に示す。発熱の反応を示すピークがいくつか現われており、従来材については、温度が高い方（左側）から順番に、 $L \rightarrow L + \gamma$ 、 $L \rightarrow \gamma + M_7C_3$ の反応を示すピークであると考えられる。また、3番目の低いピークは低融点の化合物であると考えられる。0.5%特殊元素添加の開発材については、同じく温度が高い方から順番に、 $L \rightarrow L + \gamma$ 、 $L \rightarrow \gamma + M_7C_3$ の反応を示すピークであると考えられる。3番目のピークが従来材よりも顕著にみられるのは、特殊元素添加の効果によって、低融点化合物の生成量が多くなった影響であると考えられる。

材料の融点は、凝固が開始する1番目のピークの初めと読み取ることができ、凝固が完了する温度は、Fig.7における3番目のピーク後であると考えられる。この温度範囲を固液温度範囲（以下、 $\Delta T$ ）と呼び、材料の铸造性に大きく影響する因子となっている。Fig.7において $\Delta T$ を読み取ると、従来材は、液相線温度（以下、LL）は1422°Cで固相線温度（以下、SL）は1151°Cであり、 $\Delta T$ は271°Cということになる。また、0.5%特殊元素添加の開発材は、LLは1364°CでSLは1100°Cであり、 $\Delta T$ は264°Cということになる。

铸造においては、LLとSL間の $\Delta T$ が大きいほど、最終凝固部に液相が残存し易くなり、引け巣欠陥が出来やすくなる。 $\Delta T$ が小さいほど铸造性が良いといえるが、0.5%開発材は従来材と同等か、わずかに铸造性に有利であるということになる。しかも、融点は0.5%特殊元素添加の開発材の方が低く、低温での铸造が可能となるため、CPC法によるロール製造時においては、より高品質かつ安定した操業条件の選定がしやすくなる。

## 5. 実機ロールの製造検証

開発材を用いたCPC工法による実機ロールの製作を行った結果について報告する（Fig.8）。CPCを実施した結果、従来材よりも铸造性が良く、最終凝固部における欠陥発生も減少し、高品質のロールが製造できることが確認できた。今後は、さらに実機での使用における試作品評価を行っていく。

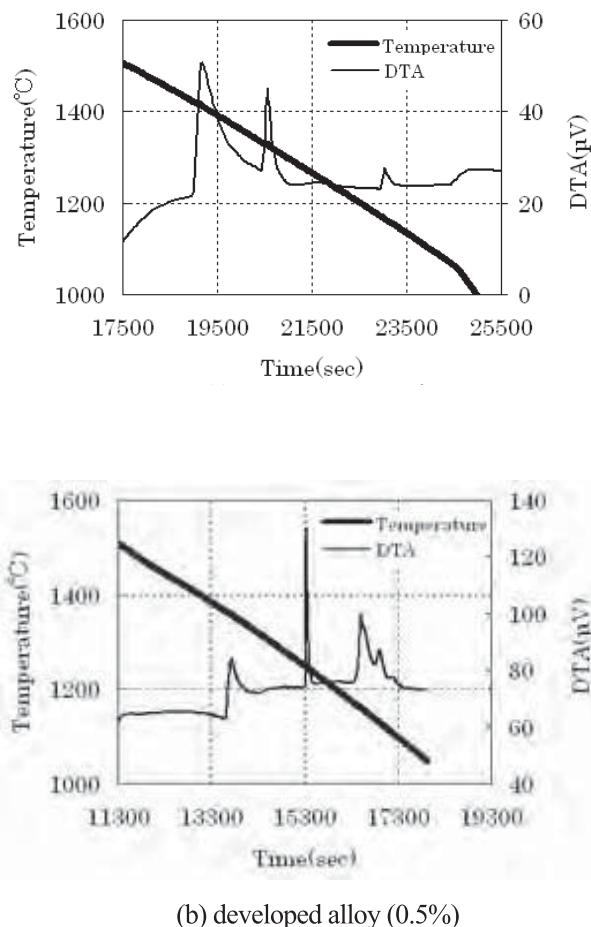


Fig.7 Result of differential thermal analysis



Fig.8 Manufacturing of the roll material by CPC

## 6. 結論

熱延ピンチロール用の材質開発を耐熱衝撃性や耐焼付き性に優れた巻取りロールの材質をベースとして、特殊元素を添加することで行った。開発材の特性評価を実施して得られた結果は次の通りである。

- 1) 特殊元素の添加量が増加するにつれて、硬度の上昇が確認された。
- 2) 特殊元素の添加量が 0.5~1.0%であれば、巻取りロール用の材質と同等レベルの耐熱衝撃性を示すが、添加量が 2.0%になると耐熱衝撃性は低下し実機使用には困難と判断される。
- 3) 特殊元素の添加量が 0.5%の開発材は、もとの巻取りロール用の材質と同等の耐焼付き性を示した。
- 4) 特殊元素の添加量が 0.5%の開発材は、巻取りロール用の材質よりも融点が低く、わずかに固液温度範囲 ( $\Delta T$ ) も狭くなり、CPC 法で有利に製造できるものと判断される。

今後の取組みとして、特殊元素の添加量が 0.5% の開発材は、巻取りロール用の材質より高硬度材料であるにも関わらず、同等の耐熱衝撃性や耐焼付き性を示すため、熱延ピンチロール用の材質として、ロール耐用延長の効果に期待できる。

## 参考文献

- 1) 姜、園田、嵩、永吉：フジコー技報 No. 16  
(2008) 25
- 2) 園田、花田、肖、永吉：フジコー技報 No. 22  
(2014) 25
- 3) 坂本、玉川、津田、森高：フジコー技報 No. 1  
(1993) 9
- 4) 尾崎、姜、園田：フジコー技報 No. 13  
(2005) 54
- 5) 沼、坂本、植田、斎藤：フジコー技報 No. 6  
(1998) 25
- 6) 栗花：東北工業技術試験場. 先端技術を拓く  
(1988) 52

# 技術論文

## 溶射法を用いて作製した熱電変換モジュールの端面形状と 熱伝導との相関について

**Correlation Between Heat Conduction and Section Shape of Thermoelectric Conversion Module  
Made by Thermal Spray Method**



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

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

技術開発センター  
センター長付 係長  
志賀 真  
Makoto Shiga

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

熱電変換モジュールの発電性能は、モジュールに掛かる温度差の大きさに影響される。本研究では、熱電変換モジュールの形状について、モジュールの端面形状とモジュールに掛かる温度差との相関を調査した。

結果として、熱源とモジュール端面との距離が長くなると両者間の温度差が大きくなることを確認した。また、加熱面および冷却面とモジュールとの接触面積比がモジュール全体に掛かる温度差に影響を及ぼすことが確認できた。

モジュールと熱源間に微小空間が存在する場合、熱源からの熱伝達の低下が確認された。モジュール端面の研磨によって空間を少なくした結果、モジュール全体にかかる温度差に 1.6 倍の向上が確認された。

### Synopsis:

The power generation performance of thermoelectric conversion module is influenced by the degree of the temperature difference to the module. In this study, we investigated relationship between the temperature difference to the module and the section shape of modules for the thermoelectric conversion module.

As a result, it was confirmed that the temperature difference increased with increasing distance of the heat source and the module end face. Moreover, we confirmed that the temperature difference across the module was affected by the contact area ratio between heating surface and cooling surface and the module.

The presence of small space between the heat source and the module reduced heat transfer from the heat source. We confirmed that the temperature difference was improved 1.6 times when the space is reduced by polishing of the module section.

### 1. 緒言

2015 年に行われた、気候変動枠組条約第 21 回締約国会議（COP21 パリ会議）において、わが国は気候変動対策の鍵として、「エネルギー・環境イノベーション戦略」を策定、革新的技術の研究開発の強化を発表した。それに先立ち、2013 年より、再

生可能エネルギーについて、導入の積極的な推進を行ってきた。そのうちの 1 つ、熱から電気を回収する熱電変換技術は、未利用エネルギーを有効活用し、温室効果ガスの排出を低減する有力な選択肢として期待が高まっている<sup>1),2)</sup>。

以前の報告では、アルミナ基板に溶射した素子に

について、再加熱処理が及ぼす溶射素子の組成への影響を報告した<sup>3)</sup>。現在、素子を溶射した基板を貼り合せて接続を行い、モジュールの作製をおこなっている(Fig.1)。しかし、貼りあわせの際に受熱部分の端面が平面にならず、接触部に微小な空間が発生する。モジュールの端面に存在する粗い表面や微小空間は断熱材として働き、熱移動に影響を与える原因となる<sup>4)</sup>。熱電変換の発電性能は温度差に大きく依存し、その性能を充分に生かすためには、熱源または冷却部と素子との間でスムーズな熱移動が必要である。従って、微小空間の存在は熱移動の阻害につながり発電性能低下を引き起こす。しかし、その形状および空間部の距離と熱移動の相関性は明確ではない。

そこで本研究では、基板を貼りあわせた形状の熱電モジュールについて、その貼り合せ形状とモジュールに掛かる温度差について、調査したので報告する。

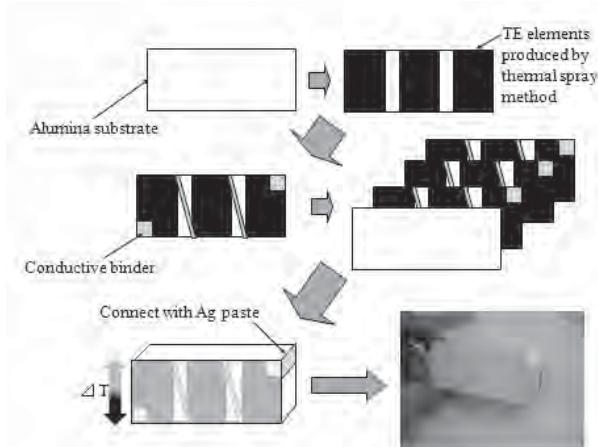


Fig.1 Image of manufacturing for thermo-electric modules

## 2. 実験方法

試験は、 $25 \times 60 \times 0.3\text{mm}^3$  のアルミナ基板(株式会社フォノン明和製)を用いて行った。アルミナ基板10枚を貼り合せ、試験用モジュール(フラット型)を作製した。併せて、貼りあわせの際に貼り合せ位置をずらして形状を変えたモジュールも作製した(Fig.2)。ずらす長さはそれぞれの形状で1mmとした。

それぞれのモジュールの測定ポイント(Fig.2のP1～P3)にK型熱電対(グラフテック株式会社製)を伝熱セメント(坂口電気株式会社製)を用いて取り付けた。熱電対を取り付けたモジュールのP1側をホットプレート(以下HPと記す)により加熱し、片一方を水冷治具により冷却した。ホットプレート及び水冷治具は共に、表面のバフ研磨を行い、それ

ぞれの表面粗さが熱移動に影響しないように処理した。ホットプレートはコントローラー(株式会社河合電器製作所製)操作により700°Cに温度調整を行い、昇温速度は20°C/min、定常状態に入るまで加熱を行い、温度の測定を行った。

また、フラット型に関して、#150のダイヤモンドパッドで片面あたり1時間の研磨を行い、モジュール端面を平滑化させたときの温度測定も併せて行った。

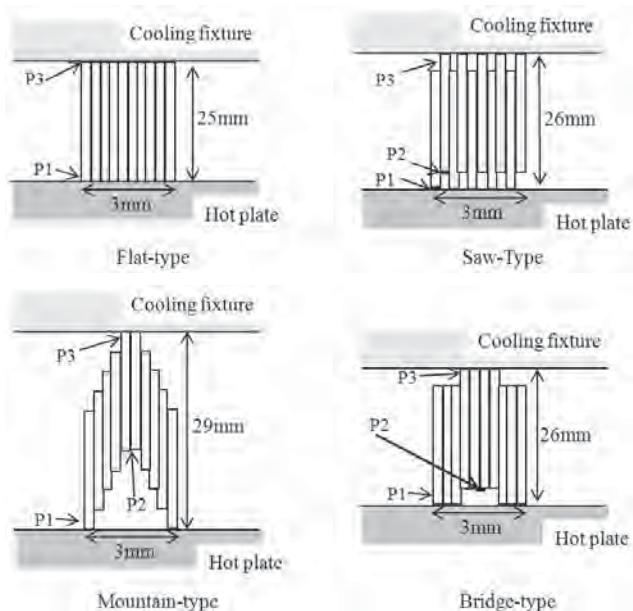


Fig.2 Schematic diagram of module edge shape

## 3. 結果

### 3. 1 HP と P2 の温度測定結果

各型のモジュールにおける、HPとP2の測定結果および2点間の温度差をTable 1に示す。鋸型(Saw-type)モジュールの温度差は200.3°C、山型(Mountain-type)モジュールの温度差は329.8°C、箱型(Bridge-type)モジュールの温度差は215.3°Cであった。

Table1 Results of temperatures measurement between HP and P2 for each type of module

Module type	T <sub>HP</sub> /°C	T <sub>P2</sub> /°C	T <sub>HP</sub> -T <sub>P2</sub> /°C
Saw-type	704.7	504.4	200.3
Mountain-type	706.1	376.3	329.8
Bridge-type	700.0	484.7	215.3

### 3. 2 P2 と P3 の温度測定結果

各型のモジュールにおける、P2とP3の測定結果および2点間の温度差をTable 2に示す。鋸型モジ

ュールの温度差は 266.3°C、山型モジュールの温度差は 185.6°C、箱型モジュールの温度差は 143.8°C であった。

Table2 Results of temperatures measurement between P2 and P3 for each type of module

Module type	T <sub>P2</sub> /°C	T <sub>P3</sub> /°C	T <sub>P2</sub> -T <sub>P3</sub> /°C
Saw-type	504.4	238.1	266.3
Mountain-type	376.3	190.7	185.6
Bridge-type	484.7	340.9	143.8

### 3. 3 P1 と P3 の温度測定結果

各型のモジュールにおける、P1 と P3 の測定結果および 2 点間の温度差を Tabl3 に示す。鋸型モジュールの温度差は 332.4°C、山型モジュールの温度差は 318.1°C、箱型モジュールの温度差は 261.0°C であった。

Table3 Results of temperatures measurement between P1 and P3 for each type of module

Module type	T <sub>P1</sub> /°C	T <sub>P3</sub> /°C	T <sub>P1</sub> -T <sub>P3</sub> /°C
Saw-type	570.5	238.1	332.4
Mountain-type	508.8	190.7	318.1
Bridge-type	601.9	340.9	261.0

### 3. 4 フラット型 (Flat-type) の温度測定結果

フラット型モジュールの測定結果を Table4 に示す。HP と P1 との温度差は 165.1°C、P1 と P3 の温度差は 253.1°C であった。

Table4 Table showing result of measuring temperatures of each point for flat-type module

Module type	T <sub>HP</sub> /°C	T <sub>P1</sub> /°C	T <sub>P3</sub> /°C	T <sub>P1</sub> -T <sub>P3</sub> /°C
Flat-type	703.7	538.6	285.5	253.1

## 4. 考察

### 4. 1 HP と P2 間の距離と温度差との関係

HP とモジュールの接触部、および P2 点との直線距離 L (Fig.3) と両者間での温度差についてまとめたグラフを Fig.4 に示す。両者間の距離と温度差については、直線の相関関係が確認された。定常熱伝導に関するフーリエの方程式を式 (1) に示す。

$$Q = \angle T \times k \times A / L \cdots (1) \quad ^{⑤}$$

ここで、 Q : 伝熱量 (W) ,  
 $\angle T$  : 温度差 (K) ,  
k : 热伝導率 (W/m·K) ,  
A : 断面積 (m<sup>2</sup>) ,  
L : 長さ または 厚さ (m) である。

アルミナの熱伝導率は 32W/m·K、空気の熱伝導率は 0.0709W/m·K であるため、式 (1) より、鋸型に関して、アルミナによる伝熱量はおよそ 110.77W、空気による伝熱量は 0.26W となり、HP からの熱移動に関して、基板であるアルミナを通じた伝熱が大きなファクターを占めることが分かる。そのため、加熱面とモジュールとの間に空隙が存在する場合、基板を通る形で熱伝導が行われるため、見た目以上に熱移動距離が長くなると考えられる (Fig.5)。

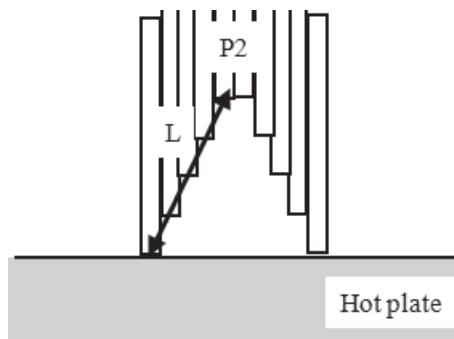


Fig.3 Schematic diagram of the linear distance between two points

そのため、モジュールの加熱側を高温にするにはモジュールと熱源間に存在する微小空間を無くし、実際の伝熱長さを短くすることが重要であると考える。

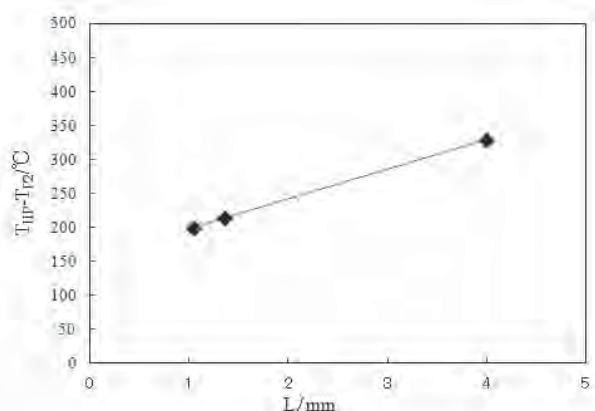


Fig.4 Result showing relationship between straight-line distance L and temperature difference

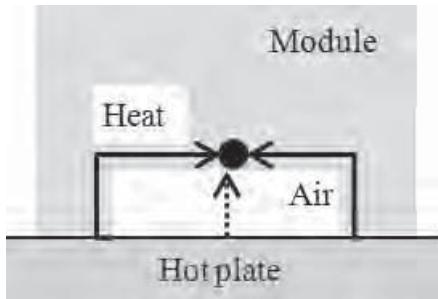


Fig.5 Schematic diagram showing process of heat transfer

#### 4. 2 P2 と P3 の 2 点間における、鋸型と橋型との温度差の比較

鋸型モジュールと橋型モジュールについて、2点間の温度差についてまとめたグラフを Fig.6 に示す。2つの型は熱源と冷却部への総接触面積は同じであるが、違いとして、熱源および冷却部とモジュールとの接触面積比が挙げられる。鋸型の接触面積比が高温側 : 低温側 = 1:1 なのにに対し、橋型は 3:2 と低温側の面積が小さい。このことから、熱源側の接触面積に対して冷却側の接触面積が小さいときに温度差が低下すると思われる。これは、高温側と低温側との接触面積の違いによる入熱量および放熱量の変化によるものと考えられる。

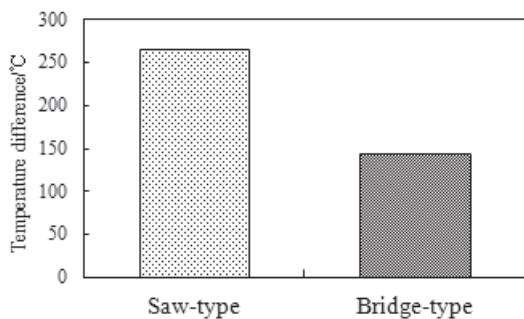


Fig.6 Result showing temperature difference of saw-type and bridge-type module

#### 4. 3 フラット型モジュールと鋸型モジュールに掛る温度差の比較

フラット型と鋸型のモジュールについて、モジュールに掛かる温度差(P1/P3)を Fig.7 に示す。接触面積比(低温側面積/高温側面積)が同じである鋸型のモジュールの 332.4°C と比較して、フラット型のモジュールは 251.6°C であり、温度差は小さい結果となつた。これは、Fig.8 からも分かるように、フラット型モジュールの貼り合わせの際、接触面に発生する微小空間により、実際の接触面積が大きく減少しているからだと考えられる。

モジュールとホットプレートとの間に空気層が

存在すると仮定し、HP-P1 間の温度差および式(1)より計算を行ったところ、およそ 0.104mm<sup>3</sup> の空気層が含まれていることが分かった<sup>6,7)</sup>。

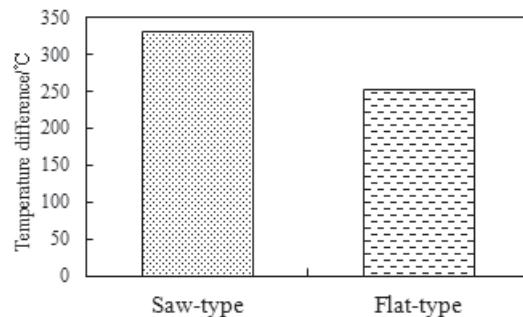


Fig.7 Result showing temperature difference of saw-type and flat-type module

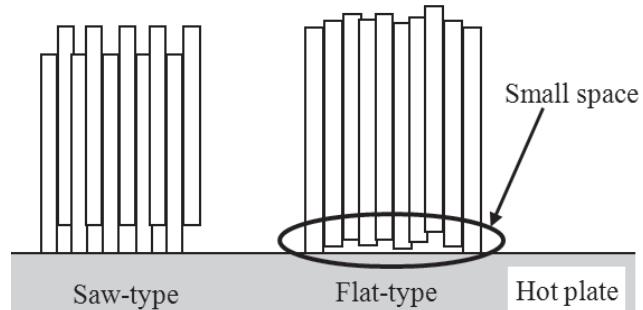


Fig.8 Schematic diagram of actual contact of the module

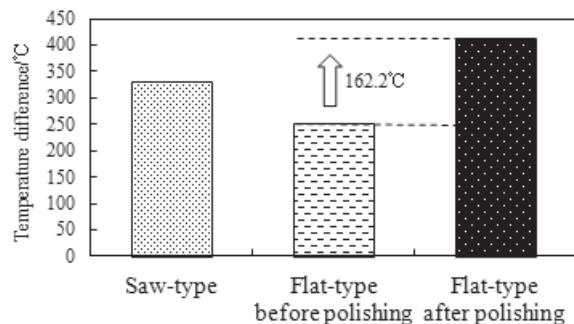


Fig.9 Result showing temperature difference of saw-type and flat-type module before and after polishing

#### 4. 4 研磨によるモジュール端面の平滑化

フラット型モジュールの端面を研磨することで、微小空間の狭小化を試みた。平滑化した際の温度差について、研磨前および鋸型と比較した結果を Fig.9 に示す。ダイヤモンドパッドでの研磨により、モジュールの表面の平均粗さは研磨前の Ra=74 μm から Ra=22 μm まで平滑化されてい

た。研磨前と比べ、研磨後の場合でのモジュールに掛かる温度差は 162.2°C(研磨前の 1.64 倍)の向上が見られ、鋸型よりも大きい温度差が掛かることが確認できた。研磨によるモジュール端面の平滑化はモジュールに掛かる温度差の向上に効果的であることが明らかになった。

今後は、低熱伝導率の基板の使用、モジュール端面の空気層への伝熱セメントなど熱伝導性材料の充填といった、モジュールに掛かる温度差についてさらなる向上に向けた取り組みを行っていく。

## 5. まとめ

基板を貼り合せた形のモジュールについて、端面形状とモジュールに掛かる温度差を調査した結果、以下の知見が得られた。

- 1) 热源からモジュールへの热移動は、主に基板の部分を通じて行われる。
- 2) モジュール端面と、高温側热源および低温側冷却部との接触面積について、冷却部との接触面積を小さくすると、温度差は小さくなる。
- 3) フラット型モジュールは、接触面に  $0.104\text{mm}^2$  の空间が発生するため、接触面が見かけよりも減少し、温度差が小さくなる。
- 4) モジュール端面を研磨し、端面粗さを  $\text{Ra}=74\mu\text{m}$  から  $22\mu\text{m}$  まで平滑化することにより、モジュールに掛かる温度差が増加する。

## 参考文献

- 1) 「平成 26 年度エネルギーに関する年次報告」(エネルギー白書 2015) HTML 版: 経済産業省 資源エネルギー庁 (<http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2015html/>)
- 2) 「COP21 の成果と今後」: 環境省(2016)
- 3) 増住大地, 野村大志郎, 志賀真, 永吉英昭: フジコー技報 22 (2014) 39
- 4) 福岡俊道, 野村昌孝, 山田章博: 日本機械学会論文集 (A 編) 76 卷 763 号,(2010-3) p.88
- 5) 中本元: 「熱を効率良く移動させるためには?」: 環境・エネルギー産学連携フォーラム in 横須賀 2012 (2012.12.3)
- 6) 一般社団法人住宅性能評価・表示協会: 「二次元伝熱計算における空気層取扱い要領」(2014.9.19)
- 7) 醒井政博: 「電子写真プリンタの定着温度場に関する研究」(1999) 博士論文 九州大学

# 技術論文

## 光触媒脱臭装置を用いた養豚舎における環境保全の実証評価

Demonstration of Environmental Protection in Pigpen with a Photocatalyst Deodorizing Equipment



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

技術開発センター  
事業化開発室 主任  
藤井 恵理子  
Eriko Fujii

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

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

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

### 要旨

弊社は、畜舎由来の悪臭及び微生物の低減化を目的として、国立大学法人宮崎大学と共同で研究開発を行ってきた。本報では、熊本県内の民間養豚場で約2ヶ月間の実証評価試験を行い、一般的な豚舎におけるSR（弊社が独自に開発した大型光触媒脱臭装置）による環境衛生改善の観点から評価を行った。

2つのコンテナ豚舎を用いて、一方にSRを設置した試験群豚舎、他方を通常換気方式の対照群豚舎とした。各豚舎に離乳豚60頭を投入し、各豚舎内の環境と豚舎外に排出される空気の臭気及び微生物量を調査することでSRの有効性について実証評価を行った。

SRの設置により、豚舎外に排出される空気中の低級脂肪酸の低減化、さらに、アンモニア、豚舎内浮遊微生物の低減化傾向が認められた。しかし、豚舎内環境の改善については顕著な効果は示されなかったものの、今後空調設備を組み合わせたシステムを活用して大幅な環境改善も行っていく。

### Synopsis:

In a series of studies, we have carried out research and development with University of Miyazaki for the purpose of reduction of the odor and microorganisms from the pigpen. In this paper, we carried out the test at a private pig farms in Kumamoto prefecture about two months, and we executed an evaluation from the viewpoint of environmental hygiene improvement according to SR (Solar Reactor) in a typical farm.

We used two containers pigpen, one was a test group pigpen with installed SR and the other was a control group pigpen with normal ventilation system. 60 weaned pigs were put into each pigpen. And the effectiveness of SR was evaluated by investigating the environment inside each pigpen and the odor and the amount of microbial of the air discharged outside the pigpen.

By using SR, we confirmed the decrease of short-chain fatty acids of the air discharged outside the pigpen and the decreasing trend of ammonia and floating microorganisms in the pigpen. Although the remarkable effect was not shown about the environmental improvement in the pigpen, we will make significant improvements to the environment by utilizing a system that combines air conditioning equipment.

### 1. はじめに

弊社は光触媒を用いた大型脱臭装置（ソーラーリアクター、以下SRと称する）を開発した<sup>1)</sup>。この装置は太陽光だけで脱臭・除菌機能を発揮するため、ラン

ニングコストを大幅に低減できるという大きな特長が評価され、大規模工場のゴム生産ライン、汚泥処理場等で採用され始めている。

一方、養豚業における排せつ物に起因する悪臭は豚

舎規模の大型化に伴い、その影響も大きく悪臭対策が喫緊の課題となっている。2013年、畜産経営に起因する苦情の発生戸数が1,970戸であり、この内の約6割の1,316戸は悪臭関連によるものであった<sup>2)</sup>。また、豚舎外へ排出されるのは悪臭だけでなく、有害微生物も含まれている可能性がある。さらには豚舎内における高密度飼育形態によって、悪臭ガスや有害微生物の滞留で、従業員や豚の健康被害や感染症の急速水平伝播が危惧されている。畜舎内における浮遊微生物は飼養されている家畜のみならず、従業員の呼吸器障害を引き起こすこともあるため、低減化対策が必要である。また、その低減化対策として、畜舎外に無処置で排出することは畜舎周辺の環境汚染に繋がるので、対策が必要になる。

弊社では、2013年から2015年までの2年間、宮崎大学と共同で豚舎由来の悪臭および微生物の低減化を目的として小型豚舎内において、弊社が独自に開発した高殺菌素材(MaSSC)と大型脱臭装置(SR)を利用した評価試験を行った。その結果、SRによる豚舎内の消臭効果および微生物数の低減化が確認された<sup>3)-6)</sup>。

本研究では、SRを一般的な民間養豚場の豚舎に設置し、飼育頭数を通常飼育数に増大させた環境における、豚舎内外の環境衛生改善効果の有無を検証するため実証試験を行ったので報告する。

## 2. 実証試験装置

以下に今回行った実証試験の概要を示す。

### 1) 試験農場

民間養豚場（ナガイエ緑川農場、熊本県上益城郡）で実施した。

### 2) 試験期間

2015年9月3日～10月27日までの55日間。

### 3) 豚舎

対照豚舎、試験豚舎ともコンテナ豚舎（イワタニ・ケンボロー、Fig. 1,2）を用いた。供試豚として、生後20日程度の離乳豚を試験群と対照群に分け、各豚舎に60頭ずつ導入し、飼育した。

両豚舎において、豚舎内が27°C以上になると大型の換気扇（処理流量60m<sup>3</sup>/min）で強制排気するように設定した。

#### （1）対照豚舎

2箇所の換気扇から外気に排気される通常の換気方式とした。

#### （2）試験豚舎

Fig. 3に示すように試験群豚舎には、排気用換気扇2箇所の内1箇所にSR用の配管を接続し、コンテナ上に設置したSRを通して空気が再度給気口より豚舎内へ入るように設置した。そのため、試験群豚舎にはSR用給気口が1つと排気用換気扇1つ以外に、外気との換気が可能な給気口、外気用換気扇が1つずつ備え

付けている。

### 4) 試験豚舎のSR仕様と運転試験条件

#### （1）仕様

Fig. 4に示すように、SRの内部構造は前半部の3/4の部分に光触媒材料を表面コートした山型のゼオライトボードを設置し、後半の1/4の部分に光触媒アルミニウムフィルターを2層谷型で設置し、SRの手前には粉塵対策として、中性能不織布を3枚重ねたプレフィルターを設置した。

大型換気扇の処理流量は60m<sup>3</sup>/minで、SRに接続されている換気扇は40m<sup>3</sup>/minの処理流量となっており、27°C以上になると大型換気扇が稼働するため、換気量の40%がSRで処理されて豚舎内に還流し、残りの60%は外気に排気される。

#### （2）運転試験条件

試験開始時の1週目におけるSRの処理流量は7m<sup>3</sup>/minで運転を行い、2週目に18m<sup>3</sup>/minに変更し、3週目以降は常時40m<sup>3</sup>/minで運転を行った。



Fig. 1 Photo showing inside of pigpen

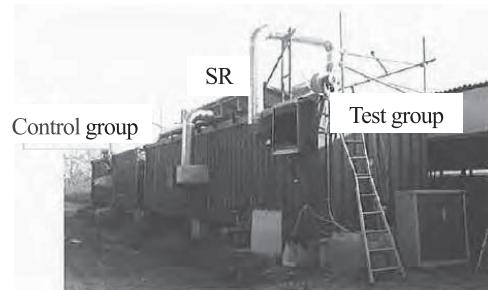


Fig. 2 Photograph showing appearance of container pigpen

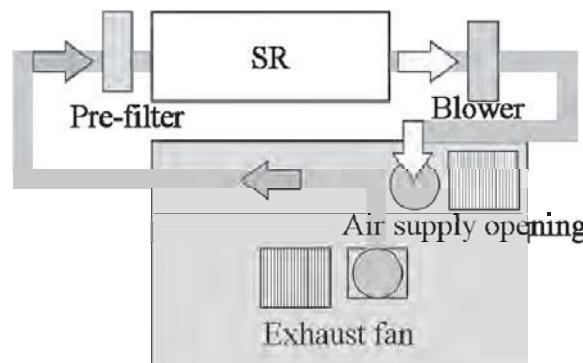


Fig. 3 Image showing component of test group pigpen

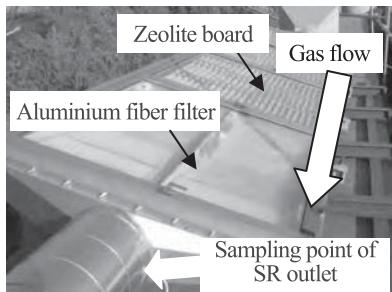


Fig. 4 Photograph showing overview of SR on test group pigpen

### 3. 試験方法

#### 3. 1 豚舎内の環境改善効果試験

両豚舎の換気扇から排出される空気を分析することにより、豚舎内の環境について比較評価を実施した。

##### 3. 1. 1 ガス分析

###### 1) 分析対象

低級脂肪酸、硫黄化合物、アンモニア、アセトアルデヒド及び二酸化炭素。

###### 2) 測定方法

換気扇から排出される両豚舎内部において環境空気中のガス成分を測定した。

低級脂肪酸はアルカリビーズ法で試料捕集管に 50L 捕集し、GC/FID (GC-2014, 島津製作所) で定性・定量分析を行った。

硫黄化合物は吸引ポンプを使用し、ガスバッグに捕集し、捕集したガスを GC/FPD (GC-2014, 島津製作所) で定性・定量分析を行った。

アンモニア、アセトアルデヒド及び二酸化炭素は光音響マルチガスモニタ 1412i-5(INNOVA) 及びマルチポイントサンプラ 1309(INNOVA) を用いて測定した。

###### 3) 測定期間

アンモニア、アセトアルデヒド及び二酸化炭素は 9 月 3 日より試験終了まで連続で測定した。

低級脂肪酸及び硫黄化合物は、9 月 3 日から 10 月 6 日までの週 1 回、合計 9 回測定を行った。

##### 3. 1. 2 浮遊微生物分析

###### 1) 分析対象

一般生菌、ブドウ球菌、腸内細菌群及び真菌。

###### 2) 測定方法

両豚舎内環境空気中の浮遊微生物数を測定した。換気扇から排出される豚舎内空気をインピングジャー (SPC ミゼットインピングジャー G-1 型) を用いて 50L 捕集した。インピングジャー内の 5mL の滅菌リン酸緩衝生理食塩水 (以下 PBS と称する) 内に浮遊微生物を収集し、10mL 遠沈管に移して、攪拌し、試料原液とした。この試料原液を PBS で 10 倍段階希釈し、一般生菌数測定に Mueller-Hinton Agar (MHA, 関東化学

製)、ブドウ球菌数測定としてマンニット食塩培地 (MSA, ニッスイ製) を、腸内細菌群数測定には DHL 寒天培地 (DHL, ニッスイ製) を使用し、各培地に塗抹して、37°C で 24 時間培養後の発育コロニー数から生菌数 ( $\log_{10}(\text{CFU/mL})$ ) を平板寒天法で求めた。真菌数測定にはポテトデキストロース寒天培地 (PD, ニッスイ製) を使用し、25°C、120 時間培養後の発育コロニー数から生菌数を求めた。また、ダブルチェックとして、一般生菌、大腸菌・大腸菌群、真菌数測定にはそれぞれ換気扇フード部分にペトリフィルム (3M) の AC プレート、EC プレート、RYM プレートをスタンプさせ、プロトコールに従って測定した。

###### 3) 測定期間

臭気ガス測定と同様な日程と箇所から週 1 回、合計 9 回行った。

#### 3. 2 豚舎外の環境改善効果試験

豚舎から排出される空気が SR 通過時に処理された成分及び低減量について比較評価を実施した。

##### 3. 2. 1 ガス分析

SR を設置した試験群豚舎内の空気と SR 通過後の出口空気 (Fig.4) のガス成分を測定した。対象ガス及び方法は前述の 3.1.1 と同様の方法で行った。

##### 3. 2. 2 浮遊微生物数分析

試験豚舎内の空気中と SR 出口部 (Fig.4) での浮遊微生物の数を測定した。方法は 3.1.2 と同様の方法で行った。

##### 3. 2. 3 浮遊微生物数の測定

インピングジャー法により、検出菌数の少ないものについては、携帯型エアーサンプラー (BIOSAMP MBS-1000, ミドリ安全) を用いて空気を 10~100L 捕集し、実施した。供試培地は、MHA、MSA、DHL 及び PD を使用した。測定は 3.1 と同日程で計 9 回行った。

### 4. 結果

#### 4. 1 豚舎内の環境改善効果試験

##### 4. 1. 1 ガス成分の低減化試験

試験群内と対照群内の各ガス成分の濃度を Table 1 と Fig.5、Fig.7、Fig.8 にそれぞれ示し、低級脂肪酸及び硫黄化合物の臭気強度を Table 2 と Fig.6 と Fig.7 に示す。

各豚舎間のガス濃度に関して、低減効果において有意差を示すガス成分はなかった。加えて、低級脂肪酸及び硫黄化合物については臭気強度の平均が 3 を超える成分もあり、両豚舎内の環境は良好ではない結果であった。

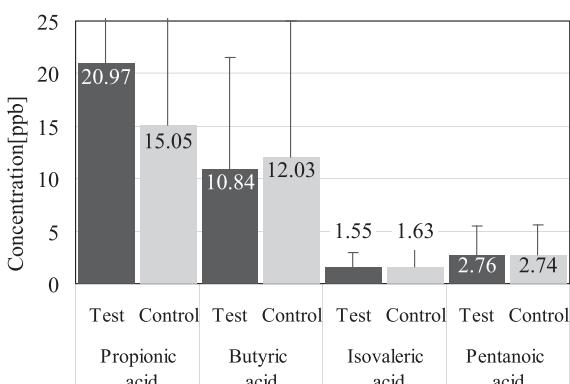


Fig. 5 Comparison of concentration of short-chain fatty acid in test and control pigpens

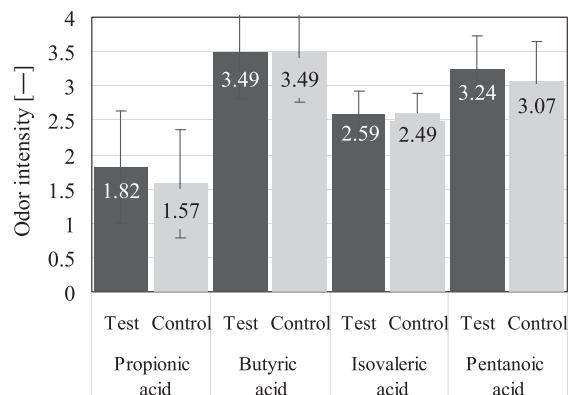


Fig. 6 Comparison of odor intensity of short-chain fatty acid in test and control pigpens

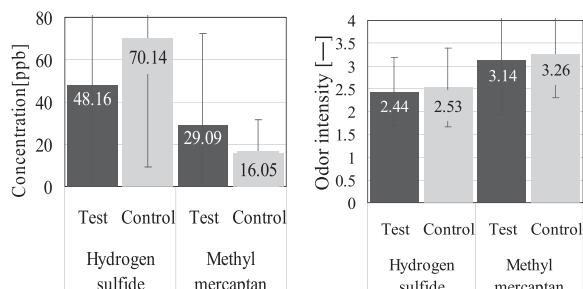


Fig. 7 Comparison of concentration and odor intensity of volatile sulfur compound in test and control pigpens

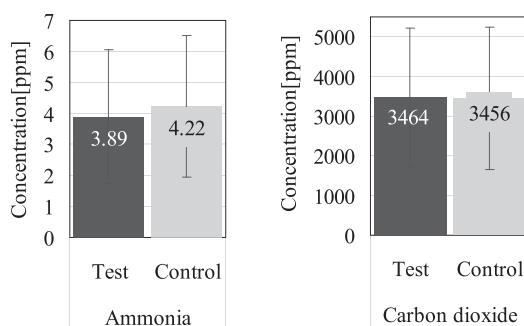


Fig. 8 Comparison of concentration of ammonia and carbon dioxide in test and control pigpens

Table 1 Average concentration list of detected gas components in pigpen

Component	Test group	Control group
	Mean ± SD	Mean ± SD
Propionic acid / ppb	20.97 ± 21.87	15.05 ± 19.21
Butyric acid / ppb	10.84 ± 10.63	12.03 ± 13.98
Isovaleric acid / ppb	1.55 ± 1.45	1.63 ± 1.69
Pentanoic acid / ppb	2.76 ± 2.68	2.74 ± 2.90
Hydrogen sulfide / ppb	48.16 ± 52.50	70.14 ± 61.04
Methyl mercaptan / ppb	29.09 ± 43.27	16.05 ± 15.37
Ammonia / ppm	3.89 ± 2.16	4.22 ± 2.28
Carbon dioxide / ppm	3464 ± 1743	3456 ± 1792

Table 2 Odor intensity of short-chain fatty acid and volatile sulfur compound in pigpen

Component	Test group	Control group
	Mean ± SD	Mean ± SD
Propionic acid	1.82 ± 0.82	1.57 ± 0.79
Butyric acid	3.49 ± 0.68	3.49 ± 0.72
Isovaleric acid	2.59 ± 0.34	2.49 ± 0.40
Pentanoic acid	3.24 ± 0.49	3.07 ± 0.57
Hydrogen sulfide	2.44 ± 0.74	2.53 ± 0.86
Methyl mercaptan	3.14 ± 1.21	3.26 ± 0.95

#### 4. 1. 2 浮遊微生物数の低減化試験

各豚舎内の浮遊微生物の測定結果を Fig.9 に示す。一般生菌数については、試験豚舎及び対照豚舎の平均値 ± SD [ $\log_{10}(\text{CFU}/\text{m}^3)$ ] はそれぞれ  $3.23 \pm 0.22$  と  $3.40 \pm 0.44$  であった。また、ダブルチェックとして、一般生菌を対象とした AC プレートの各平均値 ± SD [ $\log_{10}(\text{CFU}/\text{m}^3)$ ] はそれぞれ  $3.02 \pm 0.52$  と  $3.32 \pm 0.51$  であり、同程度の結果を示した。

腸内細菌群数は、両豚舎において殆ど分離されず、EC プレートにおいても分離されなかった。

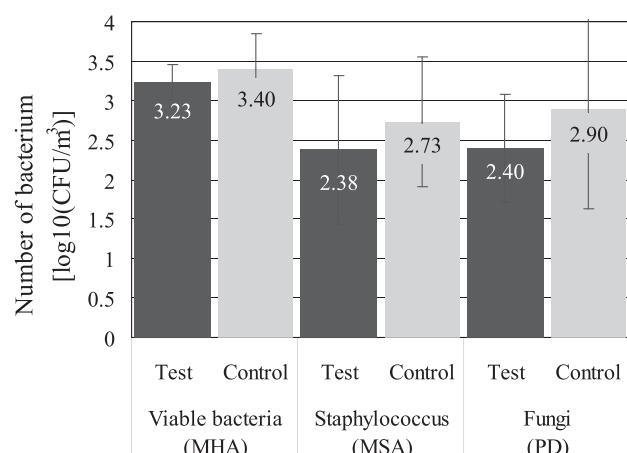


Fig. 9 Comparison of airborne bacterium number in test and control pigpens

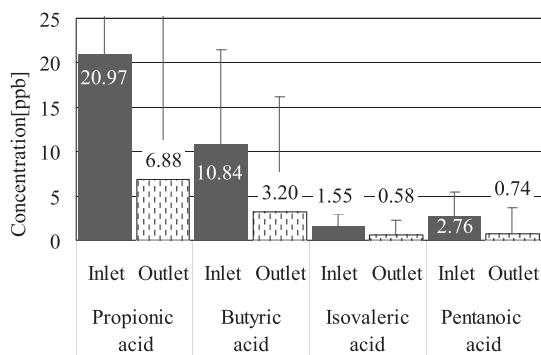


Fig. 10 Comparison of concentration of short -chain fatty acid at inlet and outlet for SR

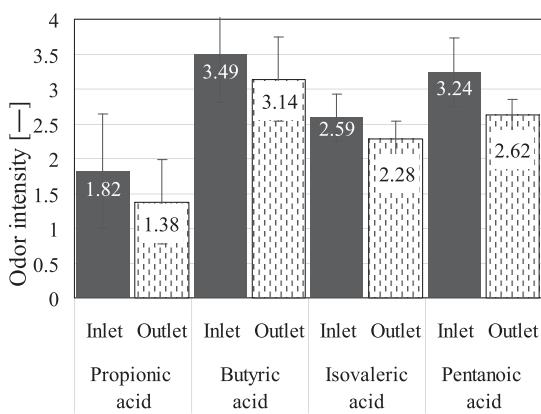


Fig. 11 Comparison of odor intensity of short-chain fatty acid at inlet and outlet for SR

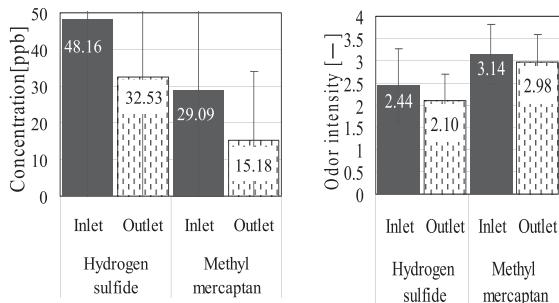


Fig. 12 Comparison of concentration and odor intensity of volatile sulfur compound at inlet and outlet for SR

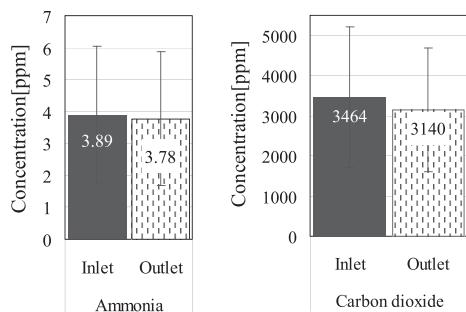


Fig. 13 Comparison of concentration of ammonia and carbon dioxide at inlet and outlet for SR

ブドウ球菌数は、試験群豚舎と対照群豚舎の平均値 $\pm$ SD [ $\log_{10}(\text{CFU}/\text{m}^3)$ ]はそれぞれ  $2.38 \pm 0.94$  と  $2.73 \pm 0.82$  であった。

真菌数は、試験群豚舎と対照群豚舎の平均値 $\pm$ SD [ $\log_{10}(\text{CFU}/\text{m}^3)$ ]はそれぞれ  $2.40 \pm 0.68$  と  $2.90 \pm 1.27$  であり、ダブルチェックの RYM プレートの各平均値 $\pm$ SD [ $\log_{10}(\text{CFU}/\text{m}^3)$ ]はそれぞれ  $2.28 \pm 0.83$  と  $2.88 \pm 1.06$  であり、同程度の数値を示した。

対照群豚舎に比べて、試験群豚舎内では各菌数で低減が見られたものの、有意差は示されなかった。

#### 4. 2 豚舎外の環境改善効果試験

##### 4. 2. 1 臭気ガスの低減化試験

試験豚舎内(SR 入口)、SR 出口の各ガス成分の濃度を Table 3 と Fig.10、Fig.12、Fig.13 に示し、低級脂肪酸及び硫黄化合物の臭気強度を Table 4 と Fig.11、Fig.12 に示す。

低級脂肪酸は、SR を通過後に大幅に低減される結果が確認された。硫黄化合物についても、半減するほどの効果が認められた。しかしながら、両成分共に目標であった 90%以上の低減効果を示しきれていなかったことから、臭気強度においては十分な低減効果を示すことはできていない(Table 4、Fig.11、Fig.12)。

Table 3 Average concentration list of detected gas components in SR

Component	Inlet	Outlet
	Mean $\pm$ SD	Mean $\pm$ SD
Propionic acid / ppb	$20.97 \pm 21.87$	$6.88 \pm 8.47$
Butyric acid / ppb	$10.84 \pm 10.63$	$3.20 \pm 4.41$
Isovaleric acid / ppb	$1.55 \pm 1.45$	$0.58 \pm 0.60$
Pentanoic acid / ppb	$2.76 \pm 2.68$	$0.74 \pm 0.65$
Hydrogen sulfide / ppb	$48.16 \pm 52.50$	$32.53 \pm 49.85$
Methyl mercaptan / ppb	$29.09 \pm 43.27$	$15.18 \pm 18.86$
Ammonia / ppm	$3.89 \pm 2.16$	$3.78 \pm 2.10$
Carbon dioxide / ppm	$3464 \pm 1743$	$3140 \pm 1536$

Table 4 Odor intensity of short-chain fatty acid and volatile sulfur compound in SR

Component	Inlet	Outlet
	Mean $\pm$ SD	Mean $\pm$ SD
Propionic acid	$1.82 \pm 0.82$	$1.38 \pm 0.60$
Butyric acid	$3.49 \pm 0.68$	$3.14 \pm 0.60$
Isovaleric acid	$2.59 \pm 0.34$	$2.28 \pm 0.25$
Pentanoic acid	$3.24 \pm 0.49$	$2.62 \pm 0.23$
Hydrogen sulfide	$2.44 \pm 0.74$	$2.10 \pm 0.88$
Methyl mercaptan	$3.14 \pm 1.21$	$2.98 \pm 1.26$

アンモニアについては、試験豚舎内の全期間の平均濃度は3.89ppmで、SR出口の平均濃度は3.78ppmであり、低減効果は軽微であった(Fig.13)。

アセトアルデヒドは、SR出口においても全期間検出限界以下であり、中間生成物は検出されなかつた。

二酸化炭素については、試験豚舎内の全期間での平均濃度は3,464ppmであり、SR出口の全期間の平均濃度は3,140ppmであり、僅であるがSR出口側で低い結果を示した(Fig.13)。

#### 4.2.2 浮遊微生物数の低減化試験

Fig.14に各浮遊菌数のSR入口出口部における結果を示した。一般生菌数については、試験豚舎内空気及びSR出口の平均値±SD [ $\log_{10}(\text{CFU}/\text{m}^3)$ ]はそれぞれ $3.23 \pm 0.22$ と $0.69 \pm 0.84$ であった。また、ダブルチェックとして、一般生菌を対象としたACプレートの平均値±SDはそれぞれ $3.02 \pm 0.52$ と $1.19 \pm 0.69$ であった。

腸内細菌群数[ $\log_{10}(\text{CFU}/\text{m}^3)$ ]については、両豚舎において殆ど分離されず、ECプレートにおいても分離されなかつた。

ブドウ球菌数の平均値±SD [ $\log_{10}(\text{CFU}/\text{m}^3)$ ]はそれぞれ $2.38 \pm 0.94$ と $0.29 \pm 0.54$ であった。

真菌数の平均値±SD [ $\log_{10}(\text{CFU}/\text{m}^3)$ ]はそれぞれ $2.40 \pm 0.68$ と $0.92 \pm 0.73$ で、RYMプレートはそれぞれ $2.28 \pm 0.83$ と $1.12 \pm 0.61$ であった。

各菌数とともに、SR出口では有意に菌数が低減される結果が示された。特に、一般生菌においては2桁以上(99%以上)の低減効果が示されており、豚舎内の浮遊菌が外部へ排出され、外気等を汚染する可能性がある場所においては有効である結果が得られた。

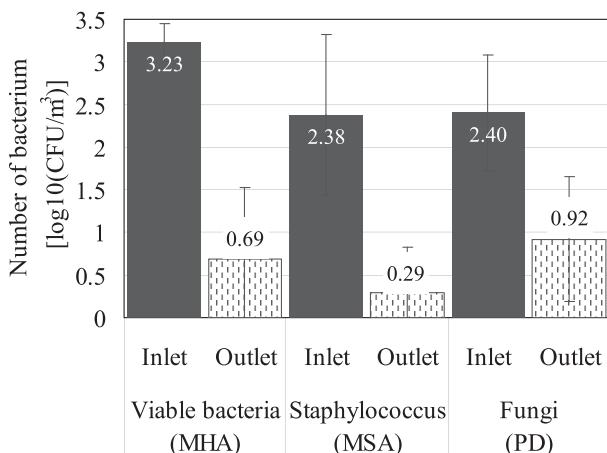


Fig. 14 Results of airborne bacterium at SR inlet and outlet

#### 4.2.3 浮遊微生物数の測定

携帯型エアーサンプラーによる直接採取では、一般生菌、ブドウ球菌および真菌の数が過多のため、測定できなかつた。対して、インピングジャー法で分離

されなかつた腸内細菌はFig.15から分かるように、試験豚舎排気口、対照豚舎排気口およびSR出口の各平均値±SD[ $\log_{10}(\text{CFU}/\text{m}^3)$ ]はそれぞれ $1.81 \pm 0.49$ 、 $1.97 \pm 1.47$ 、 $0.58 \pm 0.67$ であった。

他の菌数と同様に、腸内細菌群数についても、有意差はないものの、対照群に比べて、試験群の菌数が低減されていることが確認された。加えて、SRの出口では菌数が大幅に低減される結果が有意に示された。

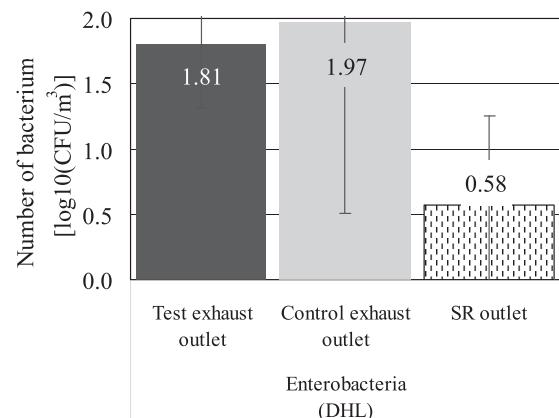


Fig. 15 Comparison of airborne enterobacteria number at exhaust outlet for test pigpen and control pigpen, and SR outlet

#### 5. 考察

本研究では、SRを一般的な民間養豚場の豚舎に設置し、豚舎内外の環境衛生改善に応用可能であるかを検証した。

臭気の低減化試験では、全9回の測定から、ノルマル酪酸とイソ吉草酸の濃度の平均値は試験豚舎の方が対照豚舎の値より低くなつたが、プロピオン酸とノルマル吉草酸の濃度の平均値は試験豚舎が対照豚舎の値より高い値を示した。低級脂肪酸の中でノルマル酪酸、ノルマル吉草酸及びイソ吉草酸は畜産に関係する特定悪臭物質(22のうち10物質)に含まれており、悪臭防止法による規制対象物質である。低級脂肪酸類は、主として腸内微生物の作用により、消化管内容物中の脂肪や炭水化物及び蛋白質の分解物として発生する。蛋白質の分解物であるアミノ酸からの低級脂肪酸類の生成には、偏性嫌気性細菌であるクロストリジウム属などの菌が関与している。対照群に比較し、試験群において、ノルマル酪酸及びノルマル吉草酸については低減化傾向が示唆された。さらに、SR出口では対照豚舎よりも平均値が低く、特にノルマル吉草酸では有意に低減化( $p < 0.05$ )していることが分かつた。このことより、SRが生産現場一般飼養頭数の豚舎において、低級脂肪酸の低減化による豚舎外環境の改善に効果があることが示唆された。

また、試験豚舎の方が、対照豚舎よりもアンモニア濃度平均値が低くなり、アンモニアの低減化がみられた。アンモニアは畜産に関する特定悪臭物質(22のうち10物質)に含まれており、悪臭防止法による規制対象物質である。SRが生産現場一般飼養頭数の豚舎において、アンモニアの低減化によって豚舎内環境の改善に繋がるものと考えられる。

浮遊微生物数の低減化試験では、対象微生物全てにおいて、試験豚舎の方が、対照豚舎よりも生菌数の平均値が低く、浮遊微生物の低減化傾向が確認された。さらに、SR入口に比較してSR出口では、一般生菌、ブドウ球菌および真菌の有意な低減化( $p<0.01$ )が認められた。このことより、SRが生産現場一般飼養頭数の豚舎において、浮遊微生物の低減化によって豚舎内環境の改善に効果が期待できるものと考えられる。

さらに、排気中の浮遊微生物数を携帯型エアーサンプラーで直接採取し、測定したところ、SR出口での腸内細菌群の有意な低減化( $p<0.01$ )が確認できた。このような結果から、SRが一般飼養頭数の生産現場の豚舎において、浮遊微生物の低減化による豚舎外環境の改善に効果があることが示唆された。

SR設置による豚舎内部の環境改善が見られなかつた理由として、豚舎に対するSR処理流量不足と豚舎内部の気流性状の設計検討不足が挙げられる。本試験に使用した豚舎内部は27°C以上になると大型換気扇が稼働し、強制換気が行われる仕様であった。Fig.16に示すように試験期間中、外気に比べて両豚舎共に気温が高く、ほとんど27°C以上であることが分かる。そのため、常時大型換気扇が稼働している状況にあり、対照群については外気に大風量で換気されることで豚舎内部の清浄度が保たれているが、試験群については総換気量の40%しかSRで処理されない時間が長かったことが豚舎間で環境改善の効果として、大きな差が表れなかった原因との一つとして考えられる。

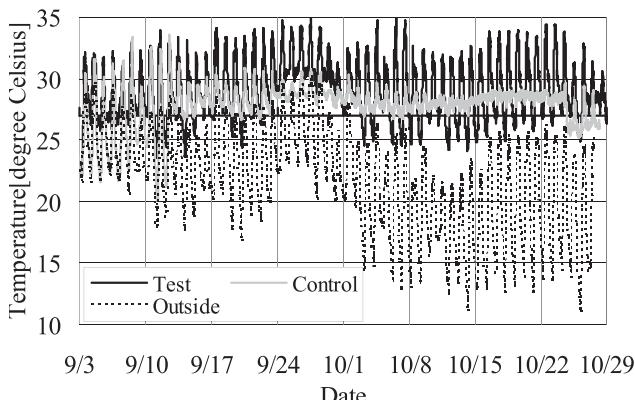


Fig. 16 Measurement results of temperature in two pigpens and outside

加えて、豚に直接風を当ててはいけない等の制約もあり、豚舎内部の気流を十分に制御できなかった点も効果が薄れた要因の一つであると考えられる。今後は、汚染箇所である床面から効率よくSRに臭気成分等を輸送する気流性状の検討が必要である。

また、試験開始1ヶ月後にプレフィルター内に白カビが大幅に発生したために大幅に流量が低下する事案も発生したため、諸対策も必要である。

## 6.まとめ

本試験において、SRが生産現場での一般飼養頭数及び飼養密度で、豚舎内外環境の改善への効果を検証するために評価試験を行った。その結果、SR設置による豚舎内部の環境改善については大きな有意差は示されなかったものの、SRによる排出ガスのノルマル酪酸とイソ吉草酸の低減、さらに、アンモニア、豚舎内浮遊微生物の低減傾向が認められた。

## 7.今後の展望

今回の研究を通して、多くの課題点が見出された。SRを畜産業界により広く展開させるためにも、畜産の現場に合わせた更なる臭気ガス除去の技術開発及びコスト低減の課題解決が必要である。

具体的な技術課題として、夏場の大換気量に対応できるSRの開発と子豚へ直接空気が当る事無く、効率よく豚舎内の空気を循環させることができる気流の設計(プッシュプル型の検討)を達成することが必要である。

これらの課題解決を目標に継続して畜産現場での実証開発を進めていく。

## 謝辞

本研究は宮崎大学と共同で行っているものであり、末吉益雄教授含め関係者の協力に感謝いたします。

また、本研究の一部は経済産業省の助成事業(平成26年度地域イノベーション協創プログラム補助金(新事業展開実現可能性調査事業))を受けたものです。

## 参考文献

- 永吉英昭：フジコ一技報 No.23 (2015). 20  
[http://www.kfjc.co.jp/pdf/23/tsukuru\\_23\\_20\\_24.pdf](http://www.kfjc.co.jp/pdf/23/tsukuru_23_20_24.pdf)
- 農林水産省生産局畜産部畜産振興課「畜産経営に起因する苦情発生状況(平成27年)」  
[http://www.maff.go.jp/j/chikusan/kankyo/taisaku/pdf/kujo\\_u2.pdf](http://www.maff.go.jp/j/chikusan/kankyo/taisaku/pdf/kujo_u2.pdf)
- Sato S. et al. The proceeding of 23rd International Pig Veterinary Society Congress., P.218, (p.212). (2014)
- 佐藤俊介ら. 平成26年度日本産業動物獣医学会(九州)要旨集. p.70(2014).
- 佐藤俊介ら. 第101回日本養豚学会大会講演要旨集. p36(2014).
- 末吉益雄ら. 獣医畜産新報. 68(6): 425-431(2015)

# 技術論文

## LED 光源を利用した光触媒脱臭装置の性能向上

### Performance Enhancement of Solar Reactor by Using LED Light and Photocatalyst



技術開発センター  
センター長付  
係長 志賀 真  
Makoto Shiga

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

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

技術開発センター  
技術顧問  
道家 隆博  
Takahiro Douke

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

当社は、太陽光で光触媒を活性化し工場等の排ガス中に含まれる悪臭成分を分解して脱臭する脱臭装置（ソーラーリアクター）を開発した。このソーラーリアクターは、排ガスに含まれる低級脂肪酸などの臭気ガス成分を、装置内に設けた光触媒をコーティングしたボード表面に接触させることで、高い分解脱臭性能を示すことが実証されている。しかしながら、硫黄化合物に対しては分解脱臭が不十分であり、この対策のため、硫黄化合物を選択的に吸着分解する新しいボードを開発した。更に、太陽光が照射されないボード裏面に LED を設置し、光の照射により、ボード裏面に分解脱臭機能を付与させることで硫黄化合物に対する脱臭性能を一層向上させた。この一連の開発過程及び結果を報告する。

#### Synopsis:

We have developed the deodorization equipment (Solar Reactor) which is degraded the odorous substance in exhaust gas from factories by photocatalyst under sunlight. The solar Reactor has been demonstrated to have high photocatalytic decomposition of odor components in the exhaust gas such as short-chain fatty acids by reaction at the surface of the photocatalyst coated zeolite plate. However, photocatalytic degradation for sulfide is not enough, so we developed a new board(KS board) which adsorbed and decomposed the sulfide selectively. In addition, we set up LED on the back of the board which sunlight was not irradiated. Also, we improved the deodorization performance for sulfide by adding a degradation function on the back of the board by irradiation of LED light. In this report, we summarized the development process and the test result of the photocatalyst deodorization device.

#### 1. 緒言

当社は光触媒の応用製品として屋外設置型の脱臭装置、ソーラーリアクター(以下 SR と記す)の開発を行っており、ゴム工場、下水処理場など多岐に渡り、展開している<sup>1)</sup>。本装置は太陽光を利用するため脱臭分解に電力を必要としない、更に大流量下においても脱臭可能であることを特長としている。

各大型処理施設から発生する悪臭ガス成分は低級脂肪酸、アルデヒド類、硫黄化合物、アンモニアなど

の複合臭である場合がほとんどである。SR に使用される脱臭ボードはゼオライトボード上に可視光応答型光触媒材(以下、光触媒材と記す)を溶射コートすることで形成されており、ゼオライトによるガス吸着と、光触媒反応による分解反応を組み合わせることで脱臭速度を向上させている。しかしながら、脱臭ボードの能力は各種悪臭成分に対して万能では無く、特に硫黄化合物に対しては十分な脱臭性能を発揮出来ないことが分かっている。

また、太陽光を効率良く照射するために、SR内の脱臭ボードは蛇腹上に設置されているが、脱臭ボードの裏側スペースは、太陽光が照射されないため、光触媒反応が起こりにくく、吸着材が飽和すれば、脱臭機能を失ってしまうデッドスペースとなっている。従って、継続的な脱臭性能を維持できない恐れがある。

今回はこの点を克服するために、1) 硫黄化合物向けの脱臭ボードの開発 2) 脱臭ボード裏面スペースへのLED光源設置によるデッドスペースの解消、により硫黄化合物に対するSRの脱臭能力の向上を試みた。

ラボ試験による基礎評価を行った後に硫黄化合物対応型のSRを試作した。試作したSRを水質浄化センターに設置し、汚泥処理棟から発生する硫黄化合物を主成分とした悪臭ガス成分<sup>2)</sup>に対する脱臭性能の評価を行った。

## 2. 試験方法

### 2. 1 硫黄化合物向け脱臭ボードの開発

光触媒材と硫黄化合物用吸着材の混合比率を変えた粉体A,Bを製作して、ガスの吸着性能および分解性能を評価した。Fig. 1にこの試験状況を示す。

吸着試験において、混合粉A,B、硫黄化合物用吸着材および光触媒材の4試料について、評価した。ガスバック内に上記材料を1g設置し、濃度3ppmに調整した硫化水素ガス1Lをガスバック内に充填した。硫化水素の濃度を15分毎に検知管で検出し、硫化水素の減少量から、吸着性能を評価した。

分解試験において、混合粉A又はBをガスバック内に1g設置し、濃度50ppmに調整した硫化水素ガスを1L充填させた。光源は中心波長415nmのLEDランプを用いて、サンプルに照射される光強度は20mW/cm<sup>2</sup>に設定した。LED光を72分間照射した後に、サンプルを回収した。硫化水素が分解時に生成される硫酸イオンの濃度をパックテストによる吸光光度法で計測する事で分解性能を比較評価した。



Fig.1 Photo of the experimental setup for photocatalytic decomposition by gas-bag method.

### 2. 2 LED光源の選定

Fig. 2に示すように、2Lのガスバック内に光触媒材料を2g敷き詰め、光触媒材料表層から30mm離した位置にLED(出力3W)を設置した。ガスバック内に濃度が200ppmになるようにアセトアルデヒドを封入した後、LEDを点灯させた。点灯後、定期的にガスバック内の濃度を検知管で測定することにより、ガス分解性能を評価した。発光波長365nmと405nmのLEDを用いてLEDの点灯有無での分解性能を比較した。ガス種にアセトアルデヒドを選択したのは、ガスバック内部材への吸着による測定誤差および安全性を考慮したことである。

200ppm Acetaldehyde in 2L Gas Bag

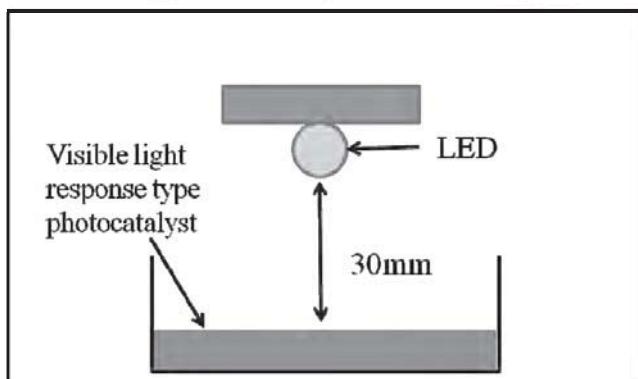


Fig.2 System of the laboratory experiment using various type wavelength LED

### 2. 3 硫化水素に対する光触媒の分解性能評価

流れるガスに対する分解性能のラボ試験をJISに規格された光触媒材料の空気浄化試験方法<sup>3)</sup>に準じて行った。試験の様子をFig. 3に示す。密閉された容器内に光触媒材が溶射コートされたゼオライトボードと開発した新しいボード(以下KSボードと記す)を50mm×100mmに切断し、装置にセットした後に、濃度を250ppbに調整した硫化水素ガスを1L/minの流量で流し続けた。出口濃度が入口濃度と同じ250ppbになった段階でボードが飽和し、吸着機能を失ったと判断した。ボードが飽和しても、硫化水素ガスは流し続けた。ボードが飽和してから5分後に、LED(中心波長:415nm)を点灯させ出口濃度を測定した。ここで、ボードに照射される光強度は1.3mW/cm<sup>2</sup>になるように調整した。1.3mW/cm<sup>2</sup>は現地に設置されたSR内のLEDランプ(407nm 1W)がボードに照射する光強度と同一の値である。測定には0.05~4.0ppmの範囲で検出が可能な検知管を用いた。

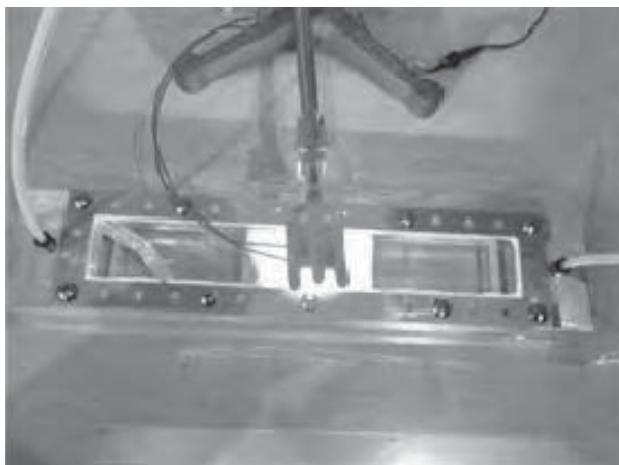


Fig.3 Photo of the experimental setup for  $\text{H}_2\text{S}$  decomposition using a flow type reactor under LED lamp irradiation

## 2. 4 KS ボードの実証評価

Fig.4 に示す試作 SR を水質浄化センターに設置した。SR の内部を一定の間隔に並べられた板で仕切り、6 パスになるように区切った。従来の SR と同様に、板の間に蛇腹状に配列された脱臭ボードを設置した。仕切り板により流路を調整された悪臭ガスを脱臭ボードに接触させることにより、悪臭成分の吸着・分解処理を行なった(Fig. 5)。



Fig.4 Photo showing appearance of Solar Reactor

1~6 パスまでゼオライトボードを配列させた従来の SR と、1~4 パスまでゼオライトボードを配列させ、5~6 パスに KS ボードを配列させた SR の脱臭性能を比較した。SR 入口と出口から吸入・排出されるガスを、ガスバック内にサンプリングした後、ガスクロマトグラフ(GC-2014 : 島津製作所製)を用いて、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化ジメチル、二硫化ジメチルの濃度を定量評価することで、脱臭性能の比較評価を行った。

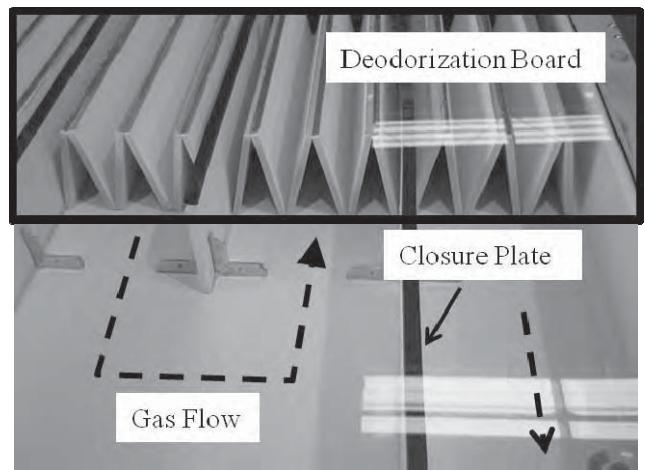


Fig.5 Photograph showing gas flow

## 2. 5 LED 光源の実証評価

従来の SR において、裏側スペースに生じるデッドスペース (Fig. 6) に対して、Fig. 7 のようにボード裏側スペースに LED を設置することでデッドスペースを解消させ、脱臭能力の向上を目指した。1, 4, 5, 6 パスに KS ボードを並べ、2, 3 パスにゼオライトボードを並べた。1 パス目については、ボード両面に KS 材を成膜した。更に、1 パス目のボード裏側スペースに、中心波長 407nm の LED(消費電力 1W)を 114 個設置した。ゼオライトボードを設置したのは、ガス中に微量ながら含まれる硫黄化合物以外の悪臭物質を除去するためである。

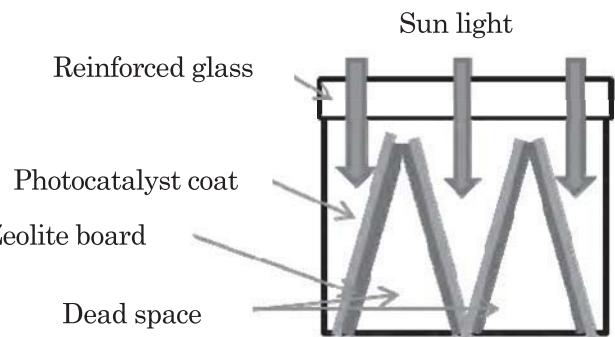


Fig.6 Schematic illustration showing sectional view of conventional SR

モニタリング装置 FP-300(理研計器製)を用いて、SR 入口と出口の硫化水素濃度を同時測定した。10 分間毎に算出される平均濃度を連続計測して、入口濃度と出口濃度の比率から硫化水素の低減率を算出した。

測定条件は以下の通りとした。

- 1) 日照条件の変動の影響を排除するために、測定は太陽光が照射されない夜間に行った。
- 2) 入口側の硫化水素濃度が 200ppb 以上の時の脱臭性能を比較した。

3) LED 点灯時、消灯時でそれぞれ 90 回分程のサンプリングを行った。  
以上の条件で、LED の点灯・消灯時の硫化水素濃度を比較することで LED 光源による脱臭効果を評価した。

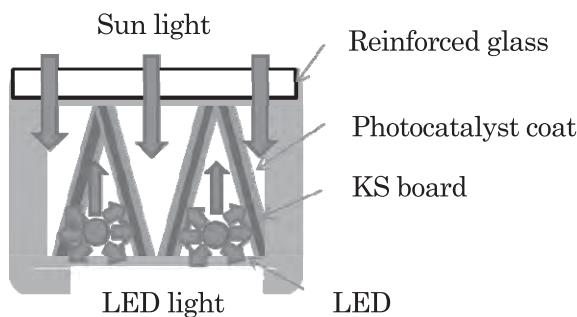


Fig.7 Schematic illustration showing sectional view of LED installation equipment in the dead space

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 硫黄化合物向け脱臭ボードの開発

硫化水素吸着試験の結果を Fig. 8 に示す。光触媒材料単体では、30 分後に約 1.5ppm の硫化水素が検出されたが、硫黄化合物用吸着材および混合粉 A, B については、30 分後に硫化水素は検出されず、吸着材による硫化水素の除去が確認できた。

光照射による硫化水素の分解試験結果を Fig. 9 に示す。混合粉体の割合が異なる A, B について、硫化水素の分解性能が大きく異なり、混合粉体 A は B と比べて分解量が約 4 倍大きい結果となった。

吸着試験と分解試験の結果から、硫黄化合物用吸着材の選定と最適な光触媒との混合比が把握出来た。結果から従来のボードに硫黄化合物用吸着材を添加した KS ボードを製作した。

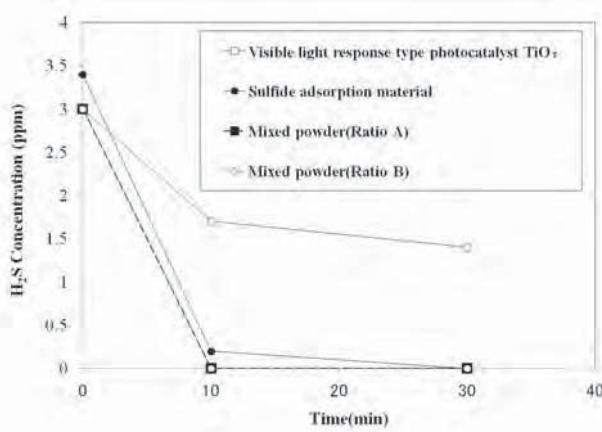


Fig.8 Relationship between H<sub>2</sub>S concentration and time for various materials

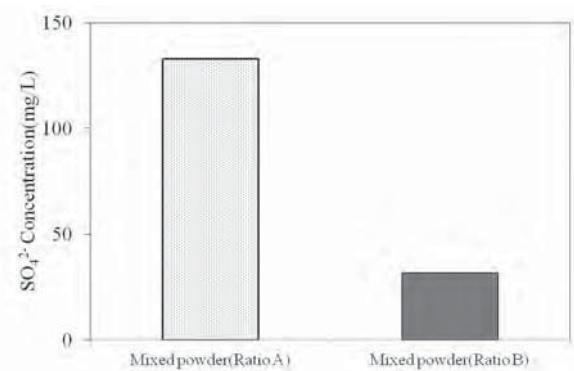


Fig.9 Relationship between SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration and mixing ratio

#### 3. 2 LED 光源の選定

発光波長 365nm と 405nm の LED を用いた場合の照射時間に対するアセトアルデヒド濃度変化を Fig. 10 に示す。

光を照射しない時、試験開始から 30 分後にガスバック中のアセトアルデヒド濃度は 100ppm まで低減した。その後は、濃度に変化がほとんど無かったため、ガスバック内部材への吸着と考えられる。365nm の LED を用いた時、150 分の照射で、アセトアルデヒドの濃度は 25ppm まで減少した。405nm の LED を用いた時、照射時間 90 分でアセトアルデヒドの濃度は検知管の検知限界である 0.25ppm まで減少した。今回使用した光触媒材は、紫外光(365nm)よりも可視光(405nm)型 LED に対して高い活性を示すことから、405nm の LED を照射した時が高い分解性能を示す結果になった。以上の結果より、SR に設置する LED として可視光型の LED を選定した。

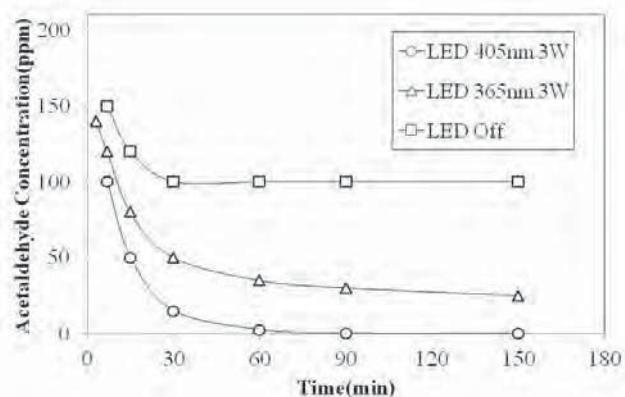


Fig.10 Result of acetaldehyde decomposition using two type wavelength LEDs

#### 3. 3 硫化水素に対する光触媒の分解性能評価

Fig. 11 に時間に対する装置出口側の硫化水素濃度を示す。光触媒材を溶射コートしたゼオライトボードの場合、試験機に硫化水素ガスを流し始めてから、240 分後に装置入口と出口の濃度は一定になっており、ゼ

オライトボードの吸着材が飽和したと判断される。LED を点灯してから 10 分後(試験開始から 255 分後)に装置出口濃度を測定したところ、出口濃度は 120ppb まで低下した。更に、試験を続けた結果、出口濃度は 100ppb レベルを維持することが確認できた。

LED を点灯してから、すぐに脱臭性能が回復している事が分かった。また、試験初期段階でゼオライトボードのガス吸着のみによる硫化水素ガス低減率は  $(0.25 - 0.15) / 0.25 \times 100 = 40\%$  であったのに対し、ガス分解による硫化水素ガス低減率は  $(0.25 - 0.1) / 0.25 \times 100 = 60\%$  であった。以上の結果より、ボード中の光触媒による硫化水素の分解は、ゼオライトによる吸着に比べて早い速度で進行することがわかった。

一方、KS ボードをセットして試験したところ、出口濃度は検知管の検出限界以下を維持し続けた。

以上の結果をまとめると、硫化水素の脱臭能力については、KS ボードによる吸着能力 > 光触媒材による分解能力 > ゼオライトボードによる吸着能力となることが分かる。従って、硫化水素の脱臭能力は KS ボードによる吸着の力が大きいことが分かるが、表面クリーニング効果による脱臭性能の保持や、KS ボードの高寿命化を図るために、光触媒材が寄与するものと推測される。

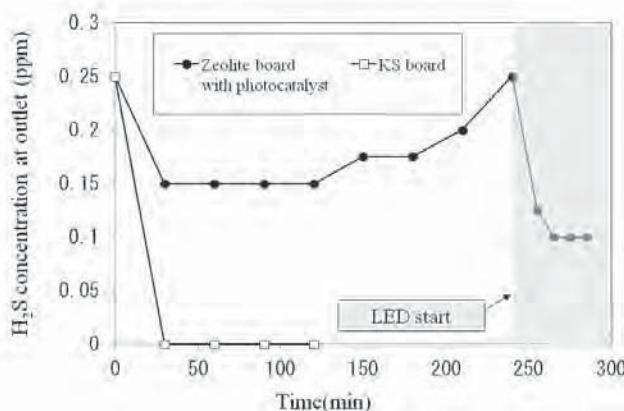


Fig.11 Result of H<sub>2</sub>S decomposition with and without LED light

### 3. 4 KS ボードの実証評価

SR 入口側の二硫化ジメチル(Dimethyl disulfide、DM-DS)濃度が同程度であった時に測定した SR 入口・出口の濃度を Fig. 12 に示す。従来のゼオライトボードのみを使った SR においては、二硫化ジメチルの入口濃度は 686ppb、出口濃度は 316ppb であり、低減率は 54% であった。それに対し、KS ボードを組み合わせた時、二硫化ジメチルの入口濃度は 646ppb、出口濃度は 106ppb であり、低減率は 84% であった。KS ボードを使用することにより、硫黄化合物の除去率が向上する事を検証出来た。

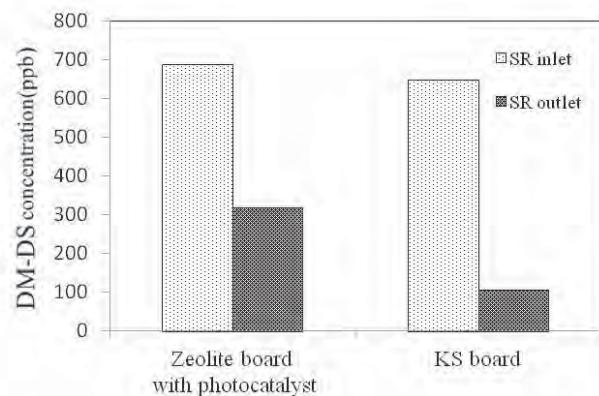


Fig.12 DM-DS concentration at SR inlet and outlet

### 3. 5 LED 光源の実証評価

SR の入口濃度が 200ppb 以上の時、SR 使用による低減率は、LED 点灯時に 93.1%、LED 消灯時に 77.9% であり、LED 点灯により 15.2% の低減効果が認められた (Fig. 13)。吸着機能に優れる KS ボードを利用することにより、硫化水素に対する高い脱臭機能が確認されたが、光触媒機能を付加することにより、更に脱臭効果が増大することが分かった。

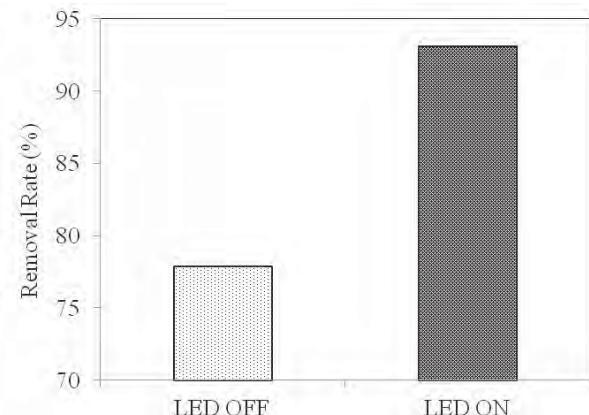


Fig.13 Effect of LED light on H<sub>2</sub>S decomposition

### 4. まとめ

- 1) 硫黄化合物を選択的に捕集する吸着材と光触媒材による分解機能を有した脱臭ボード、KS ボードを開発した。
- 2) SR に使用する LED 光源を最適化した。紫外光型 LED に比べ、波長域 405nm の可視光型 LED を光触媒材に照射した時、より高い分解性能を示した。
- 3) 各吸着材、および光触媒材の硫化水素に対する脱臭速度を把握した。
- 4) 水質浄化センターにおける実証試験において、従来の SR に比べて、KS ボードを使用した SR は高い脱臭性能を示した。
- 5) KS ボードに LED 光源を搭載することで SR の脱臭性

能は更に向上し、水質浄化センターの汚泥処理施設から発生する硫化水素の90%以上を除去出来る事が実証された。

## 5. 今後の展開

今回、硫黄化合物を選択的に脱臭するボードを開発したが、更に各種悪臭成分への対応を通じて、脱臭性能を向上させることができれば、SRは、より小型になる。コンパクト化により使用用途を従来の大型処理施設から、事業所・オフィス、病院・介護施設、店舗・一般住宅に広げられると考えられ、より市場価値の高い製品に変わると考えられる。

### 謝辞

本研究は、平成25～27年度北九州市環境未来技術開発助成事業「コンパクト型脱臭装置を目指した透過型色素増感太陽電池搭載の脱臭反応加速セルの開発」の助成金交付により行ったものです。ここに改めて、ご支援頂いた北九州市環境局環境未来都市推進室様に厚く御礼申し上げます。

### 参考文献

- 1) 樋口, 原賀, 吉永, 裹, 山本: フジロー技報, 20, 56–58, (2012)
- 2) 福山尤二: 大気汚染学会誌, 26(6), 365, (1991)
- 3) 日本規格協会: JIS R1701-2, JISハンドブック, (2012)

# 技術論文

## 酸化チタン光触媒による水槽中の水環境の改善について

Improvement of Water Environment for Water Tank with TiO<sub>2</sub> Photocatalyst



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

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

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

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

当社は、高速フレーム溶射法によって光触媒(TiO<sub>2</sub>)の成膜技術を確立して以来、光触媒抗菌タイルや空気浄化装置など様々な光触媒機能を付与した製品を開発してきた。溶射された光触媒コーティングは有機物分解効果と殺菌効果を示すことがこれまでの報告で知られており、ペット用水槽の水質改善に活用が期待できると考えた。本報では、光触媒を溶射したタイルを粉碎し、水槽用の砂利として用いて、水槽内の水環境への影響を検証した。また、光触媒アルミ繊維フィルターを使用した水処理リアクターと組み合わせを行い効果の検証を行った。その結果、光触媒砂利と光触媒水処理リアクターを使用した水槽は殺菌効果と共に藻発生の抑制効果が確認された。

### Synopsis:

FUJICO has developed various photocatalyst (TiO<sub>2</sub>) products, such as antibacterial tile and air purifier, since we had established the deposition technology of photocatalyst by using the high velocity oxygen fuel thermal spraying method. TiO<sub>2</sub> coatings by thermal spraying were known to show an organic material decomposition and a sterilization effect. Therefore, it would expect to utilization for the improvement of a water environment in the water tank. In this study, we investigated the influence of the water environment in the water tank with the gravel of coated photocatalyst. In addition, we combined the gravel with a water treatment reactor using the photocatalyst aluminum fiber filter. Our result showed the effect of sterilization and alga growth inhibitor in the water tank using the photocatalyst gravel and the photocatalyst water treatment reactor.

### 1. 緒言

酸化チタンは光が当たることにより、水分や酸素等から酸化力の高いフリーラジカル等を発生させる光触媒作用がある。その光触媒作用を利用することにより

水や空気中の有害物質を分解することができるため、水処理や空気浄化、抗菌等に多く利用されている。

当社は、高速フレーム溶射法によって光触媒(TiO<sub>2</sub>)被膜を成膜する溶射技術を確立して以来、空気清浄機

(商品名：MaSSC クリーン)や抗菌タイル(商品名：MaSSC シールドタイル)など、様々な光触媒製品を商品化してきた。特に、壁材や床材に溶射された光触媒は高い除菌効果を示すことが知られている<sup>1)-5)</sup>。

本報では、抗菌タイルを水槽用の砂利に利用し、空気清浄機に使用している光触媒を溶射したアルミ繊維フィルターを水処理リアクターの部品として使用した。一般的の砂利を使用した時と比較して、観賞魚用水槽中の菌と藻の発生に関して調査を行うことで、実環境における光触媒砂利の除菌、防藻効果について検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2. 1 光触媒砂利の作製と抗菌特性評価

砂利は酸化チタンを溶射したタイルを利用した。タイル 34 枚 (約 299mm × 299mm × 10mm) を粉碎し、5 ~ 20mm の破片にしたタイルに酸化チタンの溶射を再度行い光触媒砂利を作製した。

抗菌試験は試験前に UV 照射 ( $10\text{mW/cm}^2 \times 12\text{h}$ ) によるクリーニングとオートクレーブ滅菌 ( $121^\circ\text{C} \times 20\text{ min}$ ) を実施した。光触媒砂利 (2g, 5g, 47g) を  $\varphi 90\text{mm} \times 20\text{mmH}$  のシャーレに入れ、 $10^6\text{cfu/mL}$  に菌数調整した菌懸濁液 (大腸菌：*Escherichia coli* ATCC 8739) を 30mL 注ぎ、浸漬させた。光触媒砂利を菌懸濁液に浸漬したシャーレに白色蛍光灯で 2,000lx の光を照射し、所定の時間 (0min, 30min, 180min) でサンプリングを行い、平板培地に塗抹して、 $37^\circ\text{C}$ 、24 時間培養後の発育コロニー数の変化により生菌数を測定した。

### 2. 2 光触媒溶射フィルターの光触媒特性評価

有機物分解のため、光触媒フィルターを用いた水処理リアクターを用いた。光触媒フィルターはアルミ繊維フィルターに酸化チタン (アナターゼ型) を溶射して作製した。作製したフィルターの光触媒特性を評価するため、濃度  $1.0 \times 10^{-5}\text{ M}$  メチレンブルー水溶液 100 mL に  $\text{TiO}_2$  溶射フィルター ( $50\text{ mm} \times 50\text{mm} \times 3\text{mm}$ ) を浸したサンプルを準備し、 $10\text{ mW/cm}^2$  のブラックライトランプをサンプルに 7 時間連続照射した。各時間におけるメチレンブルー水溶液を分光光度計 (Digital Colorimeter, AC-114, Optima) で測定し、水溶液中のメチレンブルー濃度を算出した。

### 2. 3 光触媒砂利と水処理リアクターの抗菌効果評価

本実験では、光触媒砂利が水槽内の殺菌や水槽ガラスに発生する藻の抑制に与える効果と飼育しているメダカの挙動に及ぼす影響を調査した。

通常のメダカ 20 匹を飼育した水槽 ( $1200\text{ mm} \times 450\text{ mm} \times 600\text{ mm}$ ) を 2 槽用意した。実験中は市販の餌を

両水槽に 0.1g/day ずつ与えた。片方の水槽には光触媒砂利と光触媒水処理フィルターを使用した。対照の水槽には通常の飼育に用いられる水槽用砂利を使用した。水槽内の水分析は、水質測定のキット (テトラウォーター・テストセットプラス) を使用した。COD の場合、パックテスト (共立理化学研究所) を使用して測定した。また、水槽内の水の菌が殺菌されるかを調べるため、採取した水を CASO 培地 (一般細菌) に塗布し、コロニーカウント法で生菌数を測定してモニタリングを行った。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 光触媒砂利の抗菌試験

光触媒砂利を用いて大腸菌の殺菌試験を行った。その結果を Fig.1 に示す。

光触媒砂利に関して、試験重量が殺菌性能に依存することが予想されるため、タイルの試験重量が異なる数種類を用意して抗菌試験を行った。タイルの重量が 2g 前後では菌が検出限界以下まで殺菌されておらず、光触媒砂利の殺菌効果が十分得られていないことが分かる。さらに、タイルの試験重量を 5g に増量するとタイルの殺菌効果が検出限界以下を示した。この殺菌試験結果から、光触媒砂利が 180 分間で大腸菌  $10^6\text{cfu/mL}$  を殺菌するのに、菌液 30mL 対して 5g 以上のタイルが必要であるため、200L の水槽では約 20kg のタイルを入れる必要であることが示された。

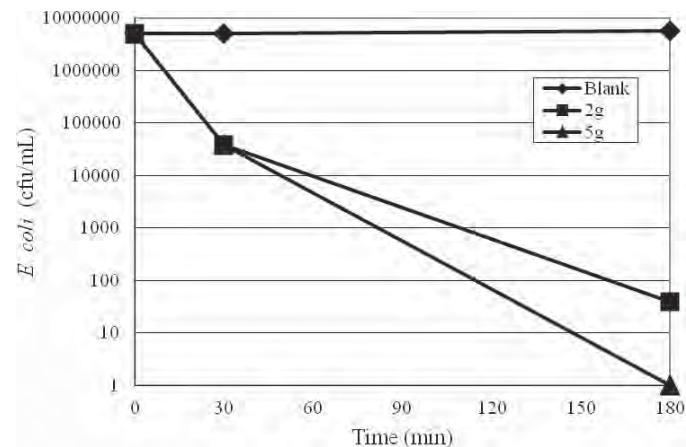


Fig.1 Antibacterial effect according to weight of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst tile under fluorescent illumination

### 3. 2 光触媒フィルターによる光触媒特性評価

光触媒コーティングしたアルミ繊維フィルターのメチレンブルーの分解試験結果を Fig.2 に示す。試験結果から、分解活性指数は  $19.3\text{ nmol/L/min}$  であり、光触媒工業会の規格・性能基準では、 $5\text{nmol/L/min}$  以上であれば光触媒性能を認めることになっているから、分解性能を有していることが確認できた<sup>6)-7)</sup>。

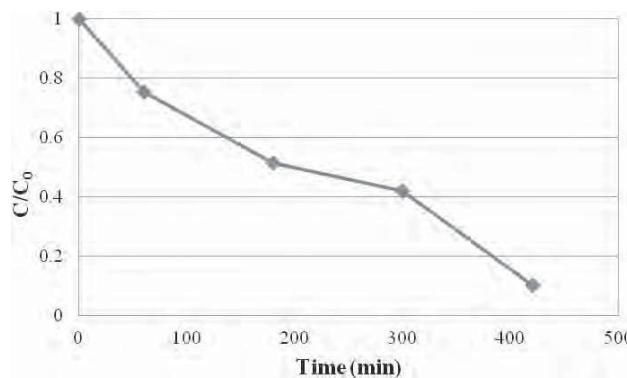


Fig.2 Degradation of methylene blue through the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  filter under black light illumination

### 3. 3 光触媒砂利と水処理リアクターによる水槽内の抗菌効果

光触媒砂利を用いて、水槽の水環境に及ぼす影響を調べるために、光触媒砂利と光触媒水処理リアクターを設置した水槽と比較のための一般の砂利を入れた水槽を用意した（メダカを飼育）。

Fig.3に水槽中の菌数の測定結果を示す。300日間水槽の菌数のモニタリングを行ったところ、光触媒処理の水槽内の菌数が30cfu/mL以下の低い値で維持される結果となった。一方、一般砂利を入れた水槽の菌数は水槽の掃除が行った時には減少しているが、時間が経つことで増加した結果を示し、最高値は100,000cfu/mLになった。この結果により、光触媒処理は水槽中の菌の抑制に高い効果があることが確認された。

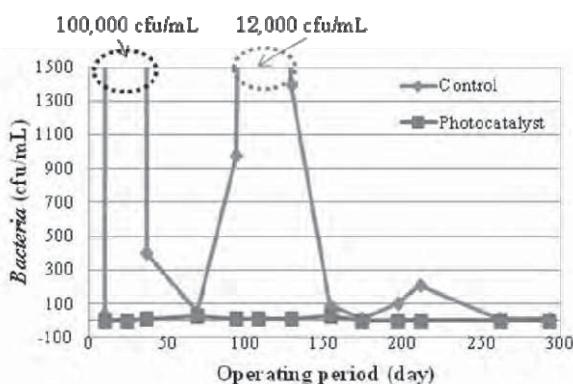


Fig.3 Changes of the number of bacteria at water tank during the monitoring period

Fig.4に一般の砂利を使用した場合と光触媒砂利を使用した時の水中の藻の経時変化を示す。その結果、13日が経過したとき、対照の水槽のガラスに藻が発生し始めたが、光触媒処理を使用した実験水槽では藻の発生が観察されなかった。22日経過時には、光触媒処理の水槽のガラスにも藻が徐々に発生し始めたものの、対照の水槽では藻が水槽全体に拡がって成長し、水槽内が見えないくらい懸濁していた。

懸濁時のCOD分析の結果、対照水槽内のCODがかなり高い数値を示した（対照：13mg/L、光触媒処理：1mg/L未満）。この結果はFig.3で示した水槽内の菌数が高い点と一致している。これらの結果から光触媒処理により、殺菌と水中の有機物の分解に効果があることが確認された。

しかしながら、光触媒処理の水槽も時間が経過することで水槽のガラスが次第に汚れていく傾向が見られた。光触媒処理の効果が長期間持続しない原因として、メダカの粪や餌の食べ残し等が光触媒の表面に付着し、光触媒効果を妨害するためと考えられる。

### Control

13days

22days



### Photocatalyst

13days

22days



Fig.4 Water plant growth according to time elapsed of gravel without photocatalyst coating (up) and with one (down)

簡易型水質測定キットによりアンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素、pH等を測定した結果、時間の経過に対し、数値の変動を繰り返しており、光触媒の有無による大きな変化は見られなかった。この結果から、光触媒は水中の環境中の上記の成分に対しては大きな影響を与えないと考えられる。

### 3. 4 水槽への光触媒砂利と光触媒水処理リアクターによるメダカの生存率

メダカ飼育下で、光触媒処理の影響を確認するために、対照水槽と実験水槽にメダカ20匹をそれぞれ飼育し、時間経過によるメダカの生存率を確認した。その結果をFig.5に示す。

光触媒処理を施した水槽は21日後76%のメダカが生存し、約90日を経過後は約30%のメダカが安定して生存し続ける時期が続いた。一方、一般の砂利を設置した水槽では21日目に約53%が生存していたが、

その後減少し続け、330日が経過した時点では10%未満のメダカしか生存できなかつた。実験結果から、光触媒処理によって水槽内のメダカが生存しやすい環境が作られていることが考えられる。

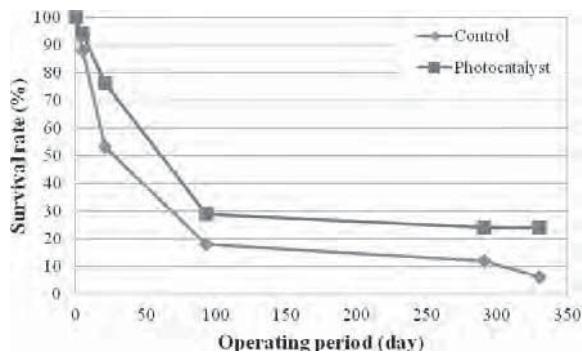


Fig.5 Survival rate of killifish in the each water tanks

#### 4.まとめ

光触媒砂利と光触媒水処理リアクターを使用して、メダカを飼育した水槽の水環境評価を行ったところ、以下の結果が得られた。

- 1) 光触媒砂利による大腸菌の殺菌作用を調べた結果、5g の砂利で 30mL の大腸菌  $10^6$ cfu/mL を 180 分間で殺菌する効果が確認できた。
- 2) 光触媒溶射フィルターの分解性能を調べた結果、メチレンブルー分解活性指数は 19.3 nmol/L/min になり、光触媒分解活性が確認できた。
- 3) 光触媒砂利と光触媒水処理リアクターを導入した水槽の水質を調査した結果、生菌数は 30cfu/mL 以下で維持され、菌抑制効果が確認された。光触媒なしの状況では 100,000cfu/mL まで菌数が上昇し、この時の COD は 13 mg/L まで増加した。
- 4) 光触媒は水槽内のガラスでの藻の発生を抑制する効果が確認でき、水処理技術としての活用が期待できる。しかし、メダカの糞や食べ残った餌が光触媒を覆ってしまうと、光触媒への吸着や光を遮断してしまい、藻の抑制効果は減少した。
- 5) 光触媒砂利と光触媒水処理リアクターを設置した水槽はメダカの生存率が 10%未満から約 30%に上昇した。その原因については明確に解明できていないため、今後更なる研究が必要である。

#### 参考文献

- 1) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 梅田陽平, 山崎健之 : フジヨー技報 17 (2009) 49
- 2) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 梅田陽平 : フジヨー技報 16 (2008) 54
- 3) 横口友彦, 原賀久人 : フジヨー技報 15 (2007) 68
- 4) 横口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 裏銀榮, 山本清司 : フジヨー技報 19 (2011) 49
- 5) 焼山なつみ, 山本清司, 裏銀榮, 横口友彦 : フジヨー技報 23 (2015) 31
- 6) 日本工業規格 JIS R 1703-2 (2014)
- 7) 光触媒工業会ウェブサイト  
<http://www.piaj.gr.jp/roller/contents/entry/20090121>  
(2016/10/24 アクセス)

# 新 製 品

# 新 技 術

## 最近の特許活動について

### 1. 代表的な特許

㈱フジコーは、故山本秀祐が当時全盛であった鋼塊鋳型の独自の修理技術をもって昭和27年に創業、技術力を企業の生命線と心得て技術立社を目指し、特許取得を重視、昭和33年、特許第241118号「溶接による鋼塊鋳型の修理方法」を初めて取得しました。

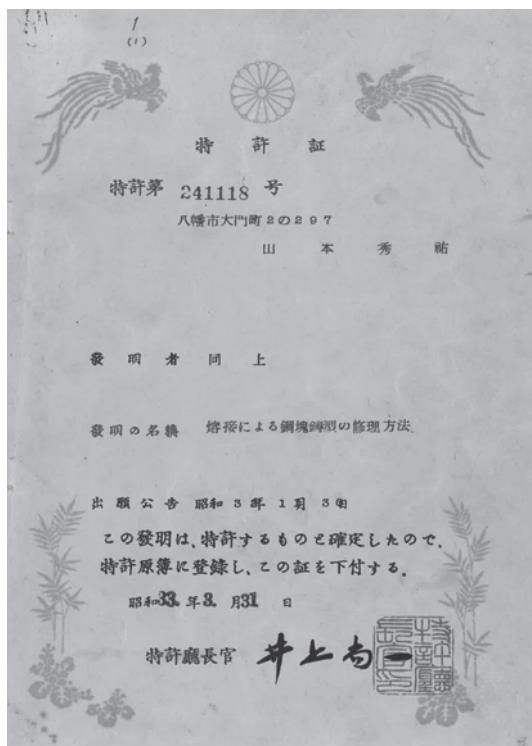


写真1 特許第241118号特許証

昭和44年には、圧延ロールの製造方法に関し、「製鋼用軸材に特殊材料をクラッドする連続鋳掛け鋳造法(C P C法)」を世界に先駆けて開発、特許第552637号「高周波電流を使用する連続肉盛熔接法」を取得すると共に、米国特許第3455372号を始め、英国、イタリア、スウェーデンなどの海外特許を初めて取得しました。以来C P C法の改善・改良を継続し、多数の特許を取得しており、近年は「使用済みの圧延ロールを新品と同等以上の品質に再生する技術」に関する特許第5268431号「使用済み圧延用複合ロールの再生方法」や、「摩擦接合技術」でロールを製造する特許第5756889号「圧延ロールの製造方法及び圧延ロール並びに圧延ロールの製造装置」を取得、これらの圧延用ロールは国内外の顧客に大変好評です。

又、金属表面処理技術の一つである溶射法を発展さ

せ、平成19年に特許第3978512号「溶射温度可変型の高速溶射装置」を取得、この特許技術で超音速・低温で酸化チタンを成膜する特許第4423552号「光触媒機能皮膜及びその形成方法」などの特許を取得しました。

そして、九州工業大学、北九州市立大学などと共同研究・产学連携を行い、平成23年に消臭除菌効果に優れた空気清浄機やタイルなどフジコー独自の「光触媒成膜技術」を活かしたM a S S C製品の販売を開始しました。

### 2. 海外展開

「熱間圧延ロール」や「M a S S C製品」の海外販売を睨んで、国際特許出願(P C T出願)や国際商標出願(マドプロ出願)に近年特に力を入れており、「摩擦接合技術」や「光触媒成膜技術」の海外特許や、「M a S S C」、「溶射マーク」「△F U J I C O」などの海外商標を取得しています。

### 3. 発明表彰などの受賞歴

フジコーの特許に関する受賞歴は以下の通りです。

- ①平成23年度九州地方発明表彰日本弁理士会会長奨励賞(C P C法)
- ②平成24年度九州地方発明表彰九州産業技術センターカー長賞(光触媒成膜技術)
- ③平成25年度九州地方発明表彰発明奨励賞(軸継ロール)
- ④第39回(平成25年度)発明大賞発明功労賞(光触媒成膜技術)
- ⑤平成26年度九州地方発明表彰発明奨励賞(再生ロール)

### 4. フジコーの特許データ

1) 現在保有している国内の工業所有権件数

特許権	42 件
意匠権	3 件
商標権	26 件

2) 国内出願累計値(昭和27年～平成28年10月現在)

特許出願累計件数	296 件
実用新案出願累計件数	70 件
特許・実用新案登録件数	163 件
意匠出願累計件数	3 件
商標出願累計件数	28 件
PCT出願累計件数	7 件

### 3) 国内特許出願累計件数の内訳

肉盛熔接技術	67 件
C P C 技術	53 件
鋳型・補修技術	23 件
光触媒技術	22 件
鋳掛け技術	18 件
表面改質技術	10 件
色素増感度太陽電池技術	5 件
炭化珪素製造技術	3 件
熱電変換素子技術	2 件
その他の技術	93 件
特許出願累計	296 件

### 4) 現在保有している海外の工業所有権件数

(1 カ国 1 件としてカウント)

特許権	6 件
意匠権	4 件
商標権	34 件

### 5. その他

フジコーの特許活動が評価され、特許庁が平成 28 年 3 月に発行した「知的財産権活用企業事例集 2016」(知恵と知財でがんばる中小企業 78) のひとつにフジコーが選ばれました。



会員登録 ログイン

**株式会社フジコー** (福岡県北九州市)  
= 鉄鋼から環境まで創りから蓄積した技術開発力で事業を展開している企業 =

- ◎連続掛け鍛造法 (C.P.C法) の開発と権利取得
- ◎独自の溶射技術を用いた光触媒製品の開発と、産官学連携による新規分野への進出
- ◎内向財体制の整備と海外展開ににらんだ知財戦略

**1. 連続掛け鍛造法 (C.P.C法) の開発と権利取得**

株式会社フジコーは、1952年全般であつた鋼塊鍛削の移修技術をもって創業し、以来、技術力を企業の生命線と心得、技術立社を目指し、特許取得を重視してきた企業である。1961年、同社の独自技術となる「耐熱用鋼材に特殊材料をクラッドする連続掛け鍛造法 (C.P.C法)」を開発し、特許と実用新案を多数取得している。この方法で製造した熱間圧延ロールは、耐摩耗性、耐久性、強靭性、耐久性などが評価され、国内外の大手製鉄会社が多数採用。現在も、取引先のニーズに対応した新たな材質のロールや、大幅にコストを低減するロール製造法の開発に邁進している。

**2. 独自の溶射技術を用いた光触媒製品の開発と、産官学連携による新規分野への進出**

同社の事業基盤となる「金属性表面処理技術」の一つである「溶射技術」で、2001年から多くの産学連携研究開発事業により「高強度フレーム低消費電力」を確立することになる。以後、この溶射技術を用いて新規事業への進出すべく、九州経済産業局の助成事業である「地域資源活用技術研究開発事業」や「地域イノベーション創出研究開発事業」等を有効に活用した結果として、「高強度フレーム低消費電力」を確立した。

また、「九州工業大学をはじめとする多くの大学との共同研究により「新規光触媒技術開発」、「新規溶射技術」、「熱間圧延エンジニアの不活性化装置」、「ロウカイタス不活性化装置」など多くの成果を産み出し、2011年には、同社の新製品である「消臭除菌効果に優れたタイルや空気清浄機」の販売を開始して、新規分野へ進出することにつながった。光触媒成膜技術は、2012年第4回ものづくり日本大賞特別賞を受賞している。

**3. 内向財体制の整備と海外展開ににらんだ知財戦略**

創業以来、技術者が知的財産業務を担当し、特許出願、権利化を行っていたが、ロールの海外販売や光触媒製品などの新規事業の立ち上げに伴い、加賀財体制の整備や知財戦略が必須となった。そして2011年、大手企業の知的財産部OBを雇用し、新技術者が集結している技術開発センターに知財部署を組織することで、社内の知財体制を構築した。

こうしたことで、「新規技術の特許網の形成」、「取得特許のオーブン化」、「開発テーマに応じた先行技術調査結果の技術者への提供」、「競合他社特許の配信」、「新入社員に対する知財教育」などを実施。また、「熱間圧延ロール」や「光触媒製品」の海外展開をさらにPCT出願やJPO出願などをを行い、主要特許や「フットプリント」の海外での権利取得を行っている。

今後も、世界の鉄鋼業界で60年前に開拓してきた技術力により、新たな道を拓く企業として世界をリードしていく。

64

会員登録 ログイン

株式会社フジコー (福岡県北九州市)

て、さらなる進展を目指す。

**【株式会社フジコーの製品例】**

**【ロール製品】**

▲ 【熱間圧延ワークロール】

▲ 【ラップロール】

▲ 【伸銅線材圧延ロール】

**【光触媒製品】**

▲ 【空気清浄機】

▲ 【タイル】

▲ 【脱臭除菌グッズ】

**【会社概要】**

名称及び代表者 株式会社フジコー 代表取締役 山本 厚生  
 本社所在地 福岡県北九州市門司区中原西 2-18-12  
 資本金 1億円 記載枚数 750名  
 事業内容 ロール製品の製造販売、機械プラント向け製品の製造販売、製鉄構内操業作業、光触媒製品の製造販売  
 電話番号 093-671-0761  
 URL <http://www.kfjcc.co.jp/>

会員登録 ログイン

問い合わせ先

技術開発センター 開発管理室 担当: 知財・法務班 福田 隆三

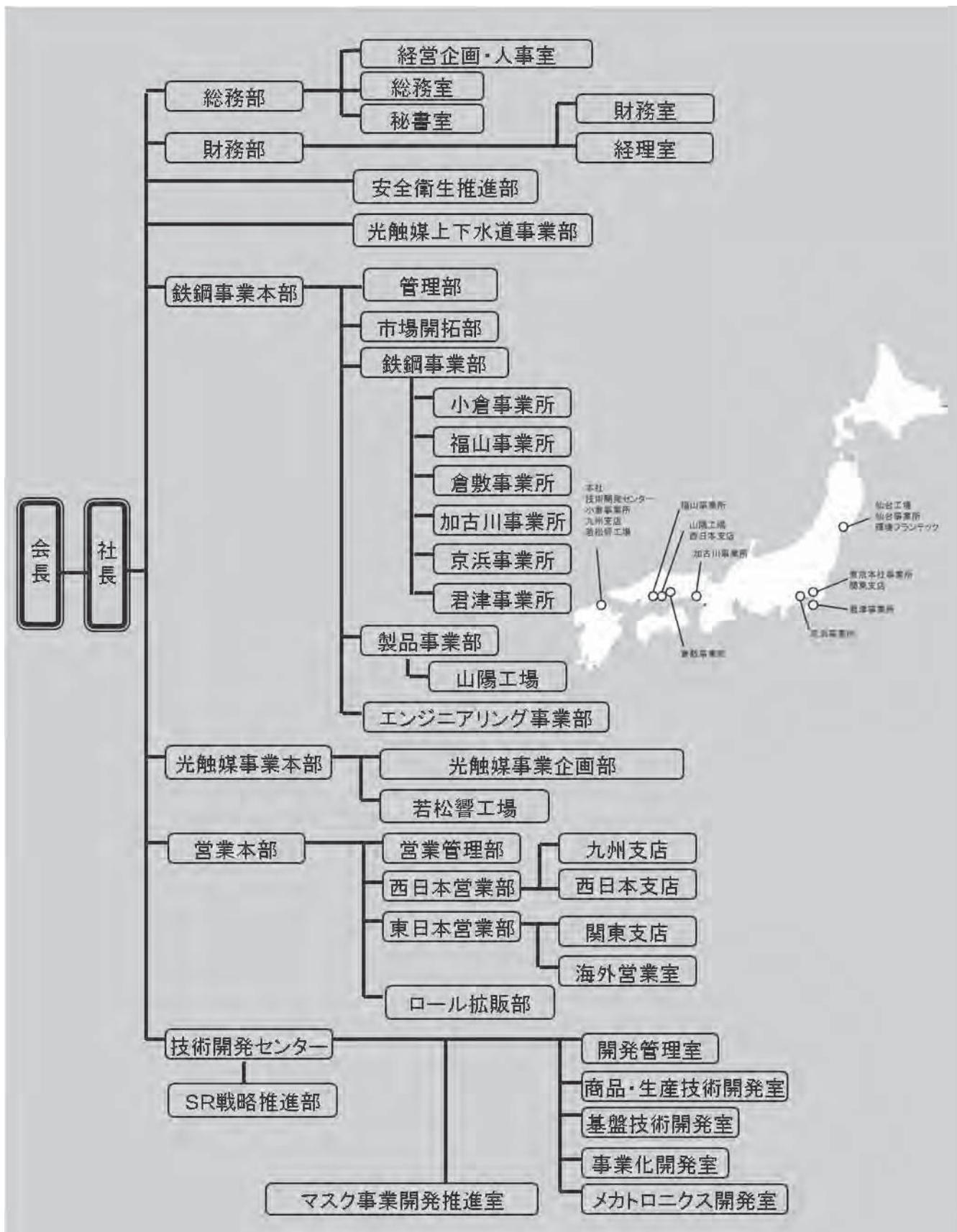
TEL 093-871-0761 FAX 093-882-0522

53



# 運営組織図

平成28年10月1日現在



## □本社

〒804-0011 福岡県北九州市戸畠区中原西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 八丁堀ビル7階  
☎ 03-3537-2450 FAX 03-5541-8300

## □技術開発センター

〒804-0054 福岡県北九州市戸畠区牧山新町4-31  
☎ 093-871-0761 FAX 093-882-0522

## ■工場

## □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

## □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  
新日鐵住金(株)君津製鐵所構内  
☎ 0439-52-0497 FAX 0439-52-0498

## □仙台事業所

〒983-0001 宮城県仙台市宮城野区港1丁目6-1  
JFE条鋼株式会社 仙台製造所構内  
☎ 022-258-4182 FAX 022-258-4183

## □京浜事業所

〒210-0868 神奈川県川崎市川崎区扇島1-1  
JFEスチール(株)東日本製鐵所  
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鐵所構内  
☎ 0794-35-0393 FAX 0794-35-9641

## □倉敷事業所

〒712-8074 岡山県倉敷市水島川崎通1丁目  
JFEスチール(株)西日本製鐵所  
倉敷地区構内  
☎ 086-448-3035 FAX 086-448-3037

## □福山事業所

〒721-0931 広島県福山市鋼管町1番地  
JFEスチール(株)西日本製鐵所  
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  
新日鐵住金(株)八幡製鐵所  
小倉地区構内  
☎ 093-561-2081 FAX 093-561-2083

## ■営業部・支店

## □九州支店

〒804-0011 福岡県北九州市戸畠区中原西2丁目18-12  
☎ 093-871-3724 FAX 093-884-0009/884-0048

## □西日本支店(山陽)

〒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

## □西日本支店(関西)

〒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(含海外営業室)

〒104-0032 東京都中央区八丁堀2丁目11番7号  
MC 八丁堀ビル7階  
☎ 03-3537-2450 FAX 03-5541-8300

## ■関連会社

## □株式会社 アソートフジ

〒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  
☎ 022-786-1451 FAX 022-786-1451

## □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  
☎ 093-561-1112 FAX 093-562-1155

## □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

フジコー技報－tsukuru No.24 平成28年12月7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 北九州市戸畠区牧山新町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  
本社 福岡県北九州市戸畠区中原西2丁目18-12  
PHONE 093(871)3724(代) FAX 093(884)0009