



技報「創る」

tsukuru

FUJICO Technical Report 2021

No.29



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。

八女提灯

■解説

八女提灯が生まれた約200年前、照明として使われていた提灯は、日本人の暮らしになくてはならないものでした。現代でも、神社や祭り会場を彩るほか、お店の看板にも利用され、その温かな灯りは、どこか哀愁や情緒を漂わせます。八女提灯の生産量の約9割を占める盆提灯も厳かな光を灯し、できるだけ多く飾ることが、先祖への供養といわれてきました。そんな盆提灯も現代のライフスタイルに合わせて小型化されるなど、時代の流れとともに多様な製品が作り出されています。

(表紙写真 福岡県提供)

目次

巻頭言	・フジコー技報第29号によせて 独創的な技術開発への期待	日機装株式会社	取締役執行役員	木下 良彦	1
随想	・フジコー技報第29号によせて	公益財団法人北九州産業学術推進機構	中小企業・ベンチャー支援部長	滝本 豊樹	4
技術解説	・鋼中における溶質元素の粒界偏析の熱力学的評価	九州工業大学大学院 工学研究院物質工学研究系	准教授	徳永 辰也	6
	・コールドクルーシブル溶解炉を活用した金属材料の研究開発	福岡県工業技術センター	機械電子研究所材料技術課 金属プロセスチーム 専門研究員	小川 俊文	11
	・外科医の暗黙知と人工知能	福岡工業大学 情報工学部	教授	徳安 達士	18
技術論文	・溶湯浸透法によって作製したSiC二段反応焼結体の摩耗特性	花田 喜嗣、 肖 陽、 恵良 秀則			21
	・光触媒・深紫外線・銀イオンの各種ウイルスへの不活化効果	樋口 友彦、 峯 銀榮			29
	・ディッピング塗装に適した酸化チタンスラリーの開発	原田 知典、 山本 清司、 永吉 英昭			34
新製品・新技術	・空気消臭除菌装置 中型機 「Blue Deo ーブルーデオM型ー」	柴田 将貴			40
	・大風量対応の除菌フィルターユニット FF6 (殺菌灯+アルミ不織布光触媒による1Pass除菌製品)	石田 卓也			43
運営組織図					45
事業所・工場所在地					46

CONTENTS

Foreword			
		Yoshihiko Kinoshita	1
Memoir			
		Toyoki Takimoto	4
Commentary			
	• Thermodynamic Evaluation of Grain Boundary Segregation of Solute Elements in Steels	Tatsuya Tokunaga	6
	• Development of Metallic Materials using Cold-Crucible Melting Furnace	Toshifumi Ogawa	11
	• Surgeon's Tacit Knowledge and Artificial Intelligence	Tatsushi Tokuyasu	18
Technical Paper			
	• Wear Resistance of Two-step Reaction Sintered Silicon Carbide Ceramics Fabricated by Melt Infiltration	Yoshitsugu Hanada, Yo Sho, Hidenori Era	21
	• Inactivation Effect of Antiviral Methods against Several Viruses	Tomohiko Higuchi, Eunyoung Bae	29
	• Development of Titanium Oxide Slurry Suitable for Dipping Coating	Tomonori Harada, Kiyoshi Yamamoto, Hideaki Nagayoshi	34
New Products and New Technology			
	• Air Deodorant Sterilizer 「M type of Blue Deo」	Masaki Shibata	40
	• Sterilization Filter Unit FF6 for Large Air Volume (Germicidal Lamp + Photocatalytic Aluminum Nonwoven Fabric Filter on 1Pass Sterilization Product)	Takuya Ishida	43
Organization			45
Address			46

フジコー技報第 29 号によせて

独創的な技術開発への期待

日機装株式会社
取締役執行役員
医療部門長
メディカル事業本部長

木下 良彦

Yoshihiko Kinoshita



この度、1993年から続く歴史あるフジコー技報「創る」に寄稿させて頂く機会を頂き誠に有難うございます。フジコーさんの技術に対するあくなき挑戦を綴った技報が長きに渡り発行されていることは、フジコーさんの独創的な技術開発により事業を発展させたことの証であると思います。

「フジコーでなければダメだ」と言われるような、「期待と信頼度の高い企業」を構築することを企業理念とされる貴社が技術の拘り、技術力の高さで創業当時から挑戦し続け、既存事業に頼らず、常に新規事業を創出し、お客様のニーズに特殊技術で応えて来られたことに、改めて敬意を表します。

弊社日機装はフジコーさんが創業された1952年の翌年の1953年に産業用特殊ポンプを取扱う企業として産声を上げました。現在は高圧・無漏洩・極低温等、過酷な条件下での課題解決に貢献し、原油・天然ガスの開発・採掘から、LNG輸送、石油精製、化学品、医薬品・食品等の生産に貢献するポンプ事業と電力という重要な社会インフラを支える発電プラントから、スマートフォン、タブレット、パソコンなどに使われる電子デバイス部品の製造を掌る産業事業の工業部門、弊社が世界初の炭素繊維強化プラスチック（CFRP）製カスケードの開発に成功し、技術・品質・納期遵守の実績が評価され、市場シェア90%以上を誇るカスケードをはじめ、さまざまな航空機部品の製造を手がける航空部門、日本の透析医療のパイオニア企業として透析医療を医療関係者の皆様方と一

緒に支え、独自の技術とノウハウで、血液浄化分野や周術期・救急分野、さらには外科領域へと新たに事業規模を拡大している医療部門の3部門で、世界で事業を展開しています。どの事業部門も「日機装だからこそ、やってくれる」「日機装にしか、できない」というプロ中のプロであるお客様からの期待に、そして社会の要請に応え続けることを使命に、技術を磨き、ものづくり力を高めて、お客様の揺るぎない信頼を得て事業を運営しております。

そして2006年、のちに青色LEDの先駆的な研究開発でノーベル物理学賞を受賞された名城大学の赤崎教授と天野教授（現名古屋大学教授）のご指導を頂きながら深紫外線LEDの実用化を目指した研究開発に着手し、2015年に世界最高出力と長寿命の深紫外線LEDの量産化開発に成功し、弊社の新しい事業として深紫外線LED事業が加わりました。深紫外線LEDは、流水浄化、空気浄化、分析そして医療応用が期待でき、まずは自社の透析装置のモニタリング機能として製品応用を行い、次いで流水の浄化に取組み流水殺菌モジュールの製品化に成功しました。弊社、医療部門は世界中の医療機関をお客様として事業を行う中で、医療機関における院内感染など感染対策が重要というお客様の声を頂くことが多く、感染の多くが空気や飛沫を媒介にして拡大することから、空気を浄化することに着目し研究開発を進めて参りました。深紫外線LEDと相性の良い技術を探索する中で、フジコーさんの光触媒技術を知り、深紫外線LEDと光触媒を融合させることにより、我々が目指し

てきた空気の浄化を実現出来ると確信して、フジコーさんに製品開発を一緒に行いたいとお願いし、山本会長、萩尾社長を始め中山上席執行役員など多くのフジコーの方々のお力をお借りして製品開発をフジコーさんと一緒に進め、空間除菌消臭装置「Aeropure (エアロピュア)」の製品化を実現し、2020年1月発売することが出来ました。まさに中国武漢から始まった新型コロナウイルス感染の拡大が始まった時期の発売となり、発売と同時に注目を集めるようになりました。

深紫外線LEDはコロナ禍で急速に社会的な認知度も高まり、様々な製品が世の中に出て参りました。ただ深紫外線は高い除菌性能を持つものの、使い方により十分な除菌効果を発揮しないばかりか、人体に悪影響を与えたり、モノを劣化させたりといった負の特徴があります。非常に残念なことで深紫外線を空間に直接照射することで、火傷をおってしまうなどの健康被害が発生してしまっています。弊社は深紫外線LEDを初めて量産化した企業として、深紫外線について正しい情報を世の中に発信する責務があると考えています。そこで先進的な研究に裏付けられた高いクオリティと環境負荷を低減するエコ性能、そして生命を預かる医療機器メーカーとして培われた高い技術力とノーベル賞を受賞した教授らと当社の技術者が協同開発した深紫外線LEDをもとに安心・安全な未来に貢献していくことを目指し、当社基準を満した深紫外線LEDを「SumiRay (スマイレイ)」と名付けて普及を行っています。医療機器メーカーとしてデータに基づくエビデンスを大切にすることから、SumiRayに対する様々な研究を大学等を行い、新型コロナウイルスやその変異型に対する効果検証もいち早く行い効果を確認して参りました。

フジコーさんは2004年から鉄鋼技術を活かして光触媒技術に取組まれ、その技術から完成されたMaSSC技術 (Material with Strong Sterilization Capability) というフジコー独自の技術が、今まさにコロナ禍という環境で一層の注目をされるようになったと思います。

MaSSC技術に関してフジコーさんは、「空気」は食べ物よりも飲み物よりもいちばん身近なモノ。こんな時代だからこそ、体に取り込む「空気」にも気をつかいたいですよね。

MaSSCは、そんな想いから消臭だけでなく除菌能力にも力を注いできた株式会社フジコーのオリジナル技術です。

とこの技術に関する想いを言葉にされています。この言葉に私はフジコーさんの想いが凝集されていると思っています。弊社も「空気」を何とかしたいとの想いから深紫外線LEDの応用に医療部門として取組みました。このお互いの想いが重なり合い出来上がったのが深紫外線LEDとMaSSCという光触媒、この二つの独創的な技術の融合技術を弊社は「Aeropure Technology」と名付けて独自の除菌・消臭システムとして普及を行っています。深紫外線も光触媒も古くからある技術ですが、効果が今一つ曖昧であったりした時代が長いように思っています。フジコーさんにおいてもより確実なそしてデータに基づく確固たる信頼のある技術や製品を追及し続けられた社業の歴史の中で、光触媒に銀を独自にブレンドしたハイブリッド光触媒をフジコーさんだから実現出来る溶射技術で実現されたのだと思います。更に酸化チタン表面で光触媒反応を発見された藤島先生の成果を応用されるといった日本の優れた技術を企業技術に展開されたことも、同じ深紫外線LEDという日本発の技術の成果の事業化に取り組んできた当社としては大変に共感するものでありました。日本発の光触媒技術と深紫外線LED技術、この二つの優れた日本の技術を製品に応用し、世界に感染対策の重要な技術として展開していきたいとの想いを大変に強く持っています。

2020年1月のこの二つの技術に裏付けされた製品「Aeropure (エアロピュア)」の発売以来、社会的なニーズにお応えする為の生産や関連製品の開発にフジコーさんの技術陣と一緒に取組ませて

頂き、Aeropureも8畳用のシリーズSから20畳用高機能機種シリーズM、持ち運びも出来て自動車内などでもご使用頂けるポータブル機種シリーズP、そして空調機器との組み合わせで使用頂くダクト型のシリーズDと次々と新製品を世に出すことが出来ました。短期間での製品化開発はフジコーさんの技術力・開発力の賜物であり、日機装としてフジコーさんと一緒にお仕事をさせて頂いて大変に良かったと感じています。弊社は感染対策に関して自社関連製品のみではなく、幅広く感染対策の提案を行う為、日機装の感染対策ソリューションを「CANSOL (キャンソル)」と名付けて、様々なシーンでの最適な感染対策を提案して参ります。このCANSOLの主軸の製品がフジコーさんと実現したAeropure関連製品です。フジコーさんとは今後も良きパートナーとしてお仕事をさせて頂きたいと思っています。

最後に今後もフジコーさんが特殊技術を研究開発し、多くのお客様の多様なニーズに応え、既存事業に頼らず、常に新規事業を創造し続けるという精神に基づき独創的な技術開発を追及されることを祈念し私の巻頭言とさせていただきます。

【履歴書】

きのした よしひこ

木下 良彦

生年月日 昭和41年9月13日

【略 歴】

平成元年 3月 信州大学工学部 卒業

平成元年 4月 日機装株式会社 入社

平成21年 4月 メディカル事業本部 市場開発部長

平成23年 10月 メディカル事業本部 副本部長

平成28年 1月 メディカル事業本部長 (現任)

平成28年 10月 威高日機装 (威海) 透析機器有限公司 (中国) 董事 兼 副董事長 (現任)

平成29年 1月 執行役員 (現任)

平成29年 3月 取締役 (現任) 医療部門担当

平成29年 10月 Nikkiso Europe GmbH (ドイツ) CEO, Managing Director

平成31年 1月 医療部門長 (現任)

随 想

フジコー技報第 29 号によせて

公益財団法人北九州産業学術推進機構
 中小企業支援センター
 中小企業・ベンチャー支援部長



滝本 豊樹
 Toyoki Takimoto

この度、フジコー技報第 29 号に随想を書かせていただく機会を頂戴し、誠にありがとうございます。

私は、現在、公益財団法人北九州産業学術推進機構中小企業支援センターにおいて、中小企業やベンチャー企業の皆様をご支援する業務に携わらせていただいております。フジコー様の事業についても微力ながら少しお手伝いをさせていただいていることもあり、そのようなご縁で、今回この随想寄稿の機会を頂戴することとなりました。

今年（2021 年）は、1964 年以来 57 年ぶりに東京で夏季オリンピック・パラリンピックが開催された年となりました。一方で、新型コロナウイルス感染症が世界中で猛威を振るい続けた年でもありました。コロナの収束がなかなか見通せず、本来であれば前年（2020 年）に開催されるはずであった東京オリンピック・パラリンピックは、開催が 1 年延期されるという異例の事態になりました。国内では感染のまん延とともに医療が逼迫、複数回に渡り緊急事態宣言が発出され、多くの人々の行動や企業活動にも制限が加えられ、各地のイベント等も次々と中止となっていきました。そして、開催都市に決定した時には国中があれほど歓喜し、本来であれば多くの人がある開催を祝い、選手の活躍や観戦を楽しみにしたはずの東京オリンピック・パラリンピックでさえも、開催そのものの是非について、世論を二分するような対立構造になってしまいました。私自身、個人的には東京オリンピック・パラリンピックを楽しみにしていた一人でもありましたので、このような流れは非常に残念でした。

しかしながら、多くの関係者の努力のおかげで（新型コロナまん延防止の観点から原則無観客と

いう方式にはなりましたが）、なんとか今回のオリンピック・パラリンピックは無事開催にこぎつけることができました。そして実際に大会が開催され、各競技で日本選手の活躍を目にすることで、開催の是非について肯定的な意見が多く聞かれるようになっていったのは、出場された選手の皆さんにとっても大会そのものにとっても、本当によかったと思います。

私もテレビで多くの競技を観戦し、連日の日本選手の活躍に大いに心を躍らせました。日本のお家芸柔道は、連日のメダルラッシュとなり、一競技だけで二桁のメダルを獲得、阿部一二三選手・詩選手の兄妹での金メダル、大野選手の圧倒的存在感、初めての団体戦など、話題性も十分でした。レスリングでも同じく川井梨紗子選手・友香子選手が姉妹で金メダルを獲得しました。水谷・伊藤ペアをはじめとした、石川選手・平野選手などの卓球の大活躍、女子ソフトボールの上野選手・後藤選手の息詰まるような投球やチームプレイ、後藤選手はその後の金メダル報告で名古屋市河村市長にメダルをかじられ変な話題を提供することになりましたが、これはまた別の話として・・・野球での地元ソフトバンクホークスの選手たちの活躍もうれしかったですし、女子バスケの活躍も印象的でした。ボクシングの入江選手の天真爛漫な明るさ、体操やバドミントンにおける内村選手あるいは桃田選手という絶対的エースが敗退した後の他の選手たちの頑張りも見事でした。

パラリンピックでも、テニスの国枝選手の王者の風格漂う堂々たる勝ちっぷり、車椅子バスケットや車椅子ラグビーなどオリンピックにはない競技性や迫力を垣間見ることができました。そのほかにも多く

の印象的な場面が様々ありました。

そしてそのような中でも、私にとって最も心に残ったのは、今大会の最終日に行われたパラリンピック女子マラソンの道下美里選手の金メダルでした。前回のリオパラリンピックで銀メダルだった彼女が、5年の歳月をかけて「忘れ物を取りに来ました。」と宣言して本当に手にした金メダル。ブラインドランナーの彼女が伴走者とともに繰り広げた「チーム道下」としてのレース、30km 過ぎに満を持してロングスパートをかけ、みごとにライバルを振り切ったレース展開は、まさに金メダルに向けて勝つための戦いを挑み、チームの力で勝ち取った本当に素晴らしい勝利でした。道下選手の話によれば、30km 過ぎまで並走していたロシアのパウトワ選手を引き離す際、相手のペースがやや鈍ってきたことに気づいた伴走者の志田選手が、ここが仕掛けどころと判断し、「いけるか？」と声をかけたそうです。道下選手はためらいなく「いける！」と即答、二人の思いとタイミングがぴったりと合致し、あのようなレース展開ができたそうです。

今大会、道下選手には2名の伴走者がついていましたが、前半の伴走者である青山選手は、道下選手が後半に勝負できるよう、その準備のためできるだけ押さえ気味に走ることに努め、後半の伴走者の志田選手は勝負ポイントを見極め、彼女を金メダルへのフィニッシュへ導く。そして道下選手はこの2人のガイドランナーを信じ切り全力で走り抜く。まさに「チーム道下」として3人が一体となって勝ち取った勝利でした。

私自身、ランニングを趣味にしていることもあり、また練習中の道下選手と福岡市の大濠公園で少しご一緒させてもらったことや、いくつかの大会で同じレースを走ったこともあることなどから、道下選手に対しては他の選手以上に親しみを感じ、応援していましたので、この金メダルは本当に嬉しかったです。

道下選手は、明るく朗らかで笑顔のとても素敵な女性です。また、アスリートとしては大変小柄で、身体的にそれほど恵まれている訳ではなく、世界の頂点に立つためには大変な苦勞と血の滲むような努力があったと思います。そんな道下選手がパラリ

ンピック後のテレビのインタビューでこのような趣旨の事を話していました。

小学生の時に角膜の病気にかかり、中学時代に右目を失明、25歳で左目もほとんど見えなくなってしまったとの事ですが、それについて「目が見えなくなって、できることがどんどん少なくなっていました。でも一人でできないことは二人でやればいい。二人でできないことは三人でやればいい。仲間がいれば可能性は無限大です。」この話を聞いたとき、本当に素晴らしい言葉だと思いました。

また、今回のパラリンピック出場にあたり、道下選手は国内外の方々から7000通を超える応援メッセージをもらったそうです。あふれるほど届いたメッセージを受け取ったこと、多くの方が励ましてくれることは心からうれしかったのですが、目の見えない彼女は当然それらのメッセージを自分で読むことができません。「せつかくもらったメッセージなのに読めないことが寂しい。」と思っていたところ、旦那さんをはじめ多くの仲間たちが、すべてのメッセージを音声にしてくれたそうです。そして道下選手は、パラリンピック前にそれらの応援メッセージをすべて聞くことができ、それらの方々の思いを心に受け止めてレースに臨んだという事です。

道下選手の金メダルは、まさにこのような仲間たちがいたからこそたどり着くことができたものであり、きっとそこには、目の見えない道下選手だからこそ見る事ができた最高の光景があったのではないかと思います。今回の東京パラリンピックには、一つの例として、このような「チーム道下」の物語がありました。

一方で、もしもコロナがなかったならば、今回のオリンピック・パラリンピックはどのようなものだったのだろうか、とも考えてしまいます。きっと多くの日本人が心の底から応援し、もっともっと楽しむことのできた大会になっていたのではないのでしょうか？そのようなことを考えると、フジコ様が取り組まれておられる光触媒技術が、一刻も早く新型コロナウイルス感染症解決の一助となる事を願わずにはられません。大変タフな戦いになると思いますが、御社の益々のご活躍を心からお祈り申し上げます。

技術解説

鋼中における溶質元素の
粒界偏析の熱力学的評価Thermodynamic Evaluation of Grain Boundary
Segregation of Solute Elements in Steels九州工業大学大学院
工学研究院 物質工学研究系
准教授博士 (工学) 徳永 辰也
Tatsuya Tokunaga

1. はじめに

鉄鋼材料におけるマトリックスの固溶強化や析出強化のための合金元素添加 (マイクロアロイング) 技術に対して、マイクロアロイング技術では、ボロン(B)、炭素(C)、窒素(N)などの合金元素を微量添加し、結晶粒界や転位などを狙ってそれらの元素を効果的に機能させたり、あるいはチタンやニオブなどを微量添加して形成された微細化合物を分散させたりするという点が特徴的である¹⁾。例えば、数 10 ppm 程度の極微量 B 添加によって鉄鋼材料の特性が大きく影響を受けることはよく知られており、特に焼入れ性向上²⁾に関しては非常に多くの研究がなされ、そのメカニズムとしてはオーステナイト粒界に偏析した B が鋼のオーステナイト→フェライト変態を抑制するためであると考えられている。また、鋼に N を添加することにより耐食性や機械的性質を向上させた鋼種が古くから開発・実用化されているが³⁾、最近では、C と N の粒界偏析挙動の観点からこれらの添加元素の結晶粒微細化強化への影響について報告されている⁴⁻⁷⁾。粒界偏析の評価に対するアプローチとしては、三次元アトムプローブ法 (3DAPT) などの実験的手法、第一原理計算や分子動力学法などによる理論的手法、および熱力学に基づく現象論的手法などがあげられる⁸⁾。最近、Ohtani⁹⁾は Hillert によって提案された粒界相モデル¹⁰⁾を用いた CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 法^{11,12)}に基づいて Fe-X 二元系における粒界偏析挙動を評価しており、偏析挙動と合金系の熱力学的性質との関係について考察を行っている。ここでは、ランダム構造を有する粒界相をアモルファス相 (≒ 過冷却液相) とみなし、粒界相の Gibbs エネルギーには液相の Gibbs エネルギーを適用している。大沼

は、Ohtani と同様の手法を用いて多元系銅合金における粒界偏析を計算し、偏析量と析出挙動との関連や粒界偏析に及ぼす結晶粒径の影響について考察している¹³⁾。近年では 3D ATP による偏析挙動の定量評価が広く行われるようになってきているが、実験的手法に加えて、粒界相モデルを用いた多成分系における複合偏析の系統的な評価が有用であると思われる。

本稿では、CALPHAD 法を用いた粒界偏析の計算手法と Fe-Me-N 三元系 (Me : 合金元素) における粒界偏析挙動について著者らの計算結果¹⁴⁾を紹介する。なお、ここでは CALPHAD 法の詳細については触れないが、文献 11 や 12 をはじめ、最近では日本語の成書^{15, 16)}も出版されているので、それらを参照されたい。

2. 計算方法

粒界偏析の計算に適用される Hillert の粒界相モデル¹⁰⁾では、材料中における厚さ三原子幅程度のランダム結晶粒界を粒界相として考える。以下に、このモデルについて概説する。

A-B 二元系におけるマトリックス相 (α 相) と粒界相 (gb 相) とが平衡状態にあるときには、 α 相および gb 相の Gibbs エネルギーの和 $G^{\alpha+gb}$ は極小であるので、溶媒元素 A と溶質元素 B のそれぞれ dn_A 、 dn_B ずつを α 相から gb 相に移したときの Gibbs エネルギー変化 $dG^{\alpha+gb}$ は次式で表される。

$$dG^{\alpha+gb} = \mu_A^{gb} dn_A + \mu_B^{gb} dn_B - \mu_A^{\alpha} dn_A - \mu_B^{\alpha} dn_B \\ = (\mu_A^{gb} - \mu_A^{\alpha}) dn_A + (\mu_B^{gb} - \mu_B^{\alpha}) dn_B = 0 \quad (1)$$

ここで、 μ_i^θ は θ 相における元素*i*の化学ポテンシャルである。通常の二相平衡の場合、 dn_A と dn_B は任意の値をとることができるので、 α 相と gb 相の平衡条件は次式のようになり、両相の Gibbs エネルギーに対する共通接線則で表される。

$$\begin{aligned} \mu_A^\alpha &= \mu_A^{gb} \\ \mu_B^\alpha &= \mu_B^{gb} \end{aligned} \quad (2)$$

しかしながら、gb 相は一定の厚みであり、原子の数が一定であると仮定されるために、 α 相から gb 相への原子の移動は $dn_A + dn_B = 0$ が満たされる必要がある。この条件の下で、式(1)が成立するためには次式の関係が保たなければならない。

$$\mu_A^{gb} - \mu_A^\alpha = \mu_B^{gb} - \mu_B^\alpha \quad (3)$$

式(3)により、 α 相と gb 相との平衡は、両相の Gibbs エネルギーに対する平行接線則で表される。図 1 に Hillert の粒界相モデルにおける平行接線則に基づいた粒界偏析量計算の模式図を示す。gb 相における接点の組成 x^{gb} が組成 x^α の α 相に対する粒界偏析濃度を表すことになる。なお、A-B-C 三元系における平行接線（平行接平面）則は、次式の関係が成立することになる。

$$\mu_A^{gb} - \mu_A^\alpha = \mu_B^{gb} - \mu_B^\alpha = \mu_C^{gb} - \mu_C^\alpha \quad (4)$$

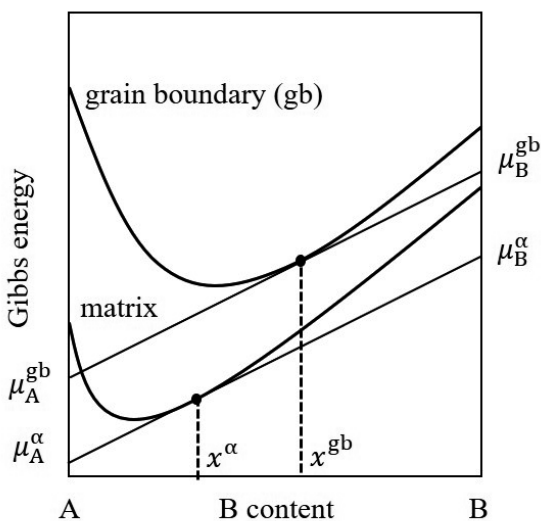


図 1 粒界偏析評価のための Hillert の平行接線則の模式図¹⁴⁾。

上述した粒界偏析の計算は、マトリックス相と粒界相の Gibbs エネルギー関数を準備できれば、市販の熱力学平衡計算ソフトウェアを用いて容易に行うことが可能である。ただし、粒界相の Gibbs エネルギーは未知の値であるので、従来の計算では、ランダム構造を有する粒界相をアモルファス相（ \approx 過冷却液相）とみなし、粒界相の Gibbs エネルギーには液相の Gibbs エネルギーが用いられている⁹⁾。Fe-1.0 at.%Me-N 三元系（Me: Al, Ti, V, Cr, Mn, Nb, Mo）の粒界偏析量の計算においては、熱力学データベース RICT-Cermet v0.9¹⁷⁾ を用い、熱力学解析ソフトウェア CaTCalc¹⁸⁾により行った。なお、計算においては、合金窒化物は析出しないものと仮定し、BCC 構造を有するマトリックス（ α 鉄）相と粒界相（液相）の Gibbs エネルギーに対する平行接線（平行接平面）則に基づいて粒界における偏析量を評価した。

3. 計算結果および考察

図 2 に Fe-N 二元系合金（Base 合金）と各 Fe-1.0 at.%Me-N 三元系合金の 973 K における N および合金元素の粒界偏析量の計算結果を示す。まず N の偏析量について見ると、Base 合金では N 添加量の増加に伴って N 偏析量はわずかに増加し、N 添加量 0.1 at.% における N 偏析量は 2 at.% 程度であるのに対して、各 Fe-1.0 at.%Me-N 三元系における N 偏析量は、Al 添加、Ti 添加、V 添加および Nb 添加の場合は 50 at.% 程度、Cr 添加の場合は 30 at.% 程度であり、Mn 添加および Mo 添加の場合は Base 合金における N 偏析量と同程度の数 at.% 程度であった。次に各合金元素の偏析量を見ると、Al、Ti、V、Cr および Nb の偏析量は、極微量の N 添加によって著しく増加して 35~50 at.% 程度の大きな値を示したが、Mn および Mo においては、N 添加量の増加に伴う偏析量の増加はわずかであり、N 添加量 0.1 at.% においても 5 at.% 程度であった。

図 2 に示した Fe-1.0 at.%Me-N 三元系合金における粒界偏析量の計算結果と直接比較できる実験値は報告されていないが、1073 K における Fe-0.175 at.%Mo 合金および Fe-0.09 at.%Nb 合金における偏析量は、3D APT によればそれぞれ 0.68 at.%Mo お

よび0.58 at.%Nbであると報告されており¹⁹⁾、一方、Lejček と Hofmann による熱力学モデルを用いた計算では、それぞれ 0.2 at.%Mo および 0.1 at.%Nb と予測されている²⁰⁾。熱力学データベース RICT-Cermet v0.9¹⁷⁾ を用いた CALPHAD 法に基づく計算では、それぞれ 0.38 at.%Mo および 0.47 at.%Nb の値が得られたが、本手法による計算値は従来の実験値および計算値と同程度であり、実験における微量な不純物の影響や計算モデルの違い等を考慮すると、妥当な値であると考えられる。

$$x^{gb} = \frac{x^\alpha \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_X^{gb}}{RT}\right)}{1 + x^\alpha \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_X^{gb}}{RT}\right)} \quad (5)$$

ここで、 ΔE_X^{gb} は溶質元素 X の 1 モルあたりの偏析エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。また、粒界偏析係数 k_X^{gb} は、以下の式で定義される。

$$k_X^{gb} = \exp\left(\frac{\Delta E_X^{gb}}{RT}\right) \quad (6)$$

表 1 Fe–1.0 at.%Me–0.05 at.%N 三元系合金の 973 K における N および合金元素の偏析係数の計算結果.

	k_N	k_{Me}
Base	25	–
Al-added	1999	99
Ti-added	2111	78
V-added	1878	105
Cr-added	922	59
Mn-added	34	4
Nb-added	2053	72
Mo-added	45	6

表 1 には Fe–0.05 at.%N 二元系合金と各 Fe–1.0 at.%Me–0.05 at.%N 三元系合金の 973 K における N および合金元素の偏析係数の計算結果を示す。これらの結果から、Mn 添加合金および Mo 添加合金の N の偏析係数の値は、合金元素を含まない Base 合金における値と同程度であることが分かる。一方、Cr 添加合金の偏析係数の値は Base 合金に比べて一桁大きく、Al 添加、Ti 添加、V 添加および Nb 添加合金の場合は二桁程度大きな値を示すことが分かる。式(6)で表わされる偏析係数の値が大きいほど粒界偏析傾向が大きいことを示すことになるが、上記の計算結果は Al 添加、Ti 添加、V 添加、Cr 添加および Nb 添加によって N の偏析傾向が著しく増大されることを意味している。合金元素の偏析係数については、Al、Ti、V、Cr および Nb の値は 60~100 程度を示しているが、Mn や Mo の値は 5 程度と小

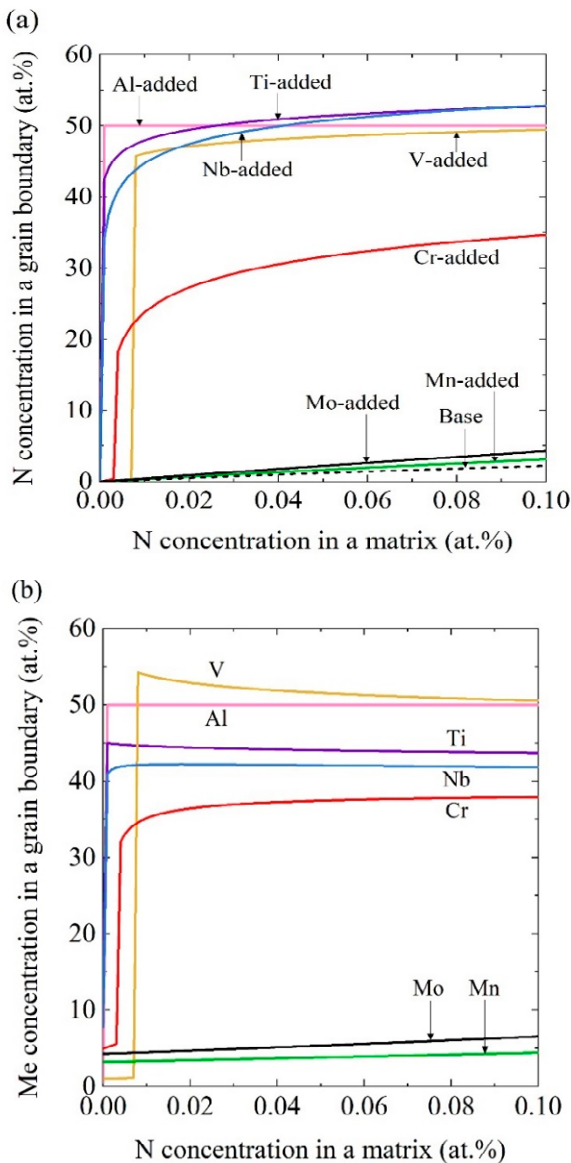


図 2 Fe–1.0 at.%Me–N 三元系合金の 973 K における(a)N および(b)合金元素の粒界偏析量の計算結果¹⁴⁾。

McLean の理論によれば、マトリックス相中の溶質元素濃度 x^α と結晶粒界中の溶質元素濃度 x^{gb} との関係は次式で与えられる^{21, 22)}。

さいことが分かる。なお、これらの偏析係数の値およびその大小関係は、N 添加量が 0~0.01 at.%を除いて、0.1 at.%の範囲までは同様の傾向であった。

以上の結果より、Fe-1.0 at.%Me-N 三元系合金において、N 偏析量を増加させる合金元素 (Al、Ti、V、Cr、Nb) はそれら自身の偏析量も N 添加によって増加する傾向を示し、N 偏析量の増加を生じさせない Mn と Mo はそれら自身の偏析量も N 添加によってほとんど変化しないという傾向を示すことが予測されたが、 α 鉄中における前者の粒界偏析挙動は N と合金元素との共偏析傾向を示唆している。

N と合金元素との共偏析傾向は合金元素の種類によって異なることが予測されたが、これは結晶粒界における N と合金元素との相互作用の大小に関係していると考えられる。

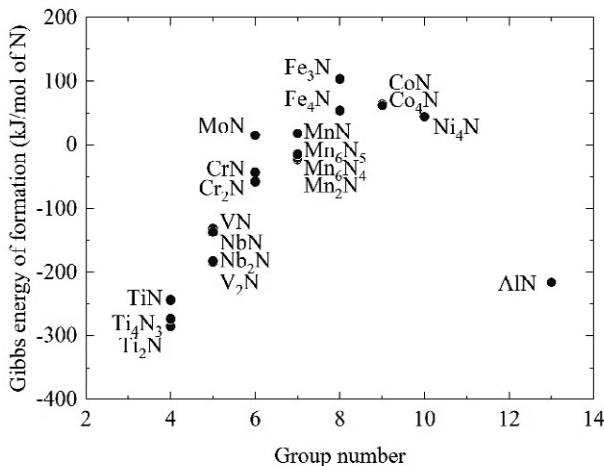


図 3 973 K における各種金属窒化物の N 原子 1 モルあたりの生成 Gibbs エネルギーの計算値¹⁴⁾。

図 3 に、RICT-Cermet v0.9 データベースを用いて計算した 973 K における各金属窒化物の N 原子 1 モルあたりの生成 Gibbs エネルギーを示す。図中において生成 Gibbs エネルギーがより負に大きな値を示す金属窒化物ほど安定であり、N との結合力が大きいことを表している。概ね、Ti、Al、Nb、V、Cr、Mo、Mn の順に窒化物の形成傾向が強いことが分かるが、この金属窒化物形成傾向は計算で予測された N と合金元素との共偏析傾向とよい対応を示しており、N と合金元素との共偏析については金属窒化物の形成傾向から理解できると思われる。ところで、窒化処理を施した α 鉄合金のマトリックス中にお

いて、N 元素と置換型合金元素が濃化したクラスターが形成されることが見出されており^{23, 24)}、このクラスターの形成傾向は α 鉄マトリックス中における N と合金元素間の相互作用係数²⁵⁾の大小から説明できるとの報告がなされている²⁶⁾。しかしながら、N との相互作用係数がほぼゼロである Al については α 鉄マトリックス相中では N と Al との相互作用はそれほど大きくなく²⁵⁾、この結果は本計算の N と Al とが共偏析するという結果と符合しない。 α 鉄マトリックス相を構成する Fe 以外にも N や合金元素がある程度存在する結晶粒界における共偏析傾向はマトリックスを構成する Fe の存在に関係なく純粋に N と合金元素との結合の大小に起因する金属窒化物形成傾向から定性的には理解できるのではないかと考えられる。

4. まとめ

Hillert によって提案された粒界相モデルを用いた CALPHAD 法に基づく溶質元素の粒界偏析の計算方法について概説した。また、Fe-1.0 at.%Me-N 三元系合金における偏析挙動の計算結果を紹介し、この三元系合金のフェライト中における N と合金元素との共偏析傾向は、金属窒化物の形成傾向に対応していることを示した。

マイクロアロイングによって現れる様相の一つである粒界偏析は、材料特性に様々な形で影響を及ぼすことになる。マイクロアロイング技術を材料組織制御に活用するためには、微量添加元素の偏析量の定量評価やそのメカニズムの理解が必要である。粒界偏析挙動の解明には、ここで示したような多元系合金の粒界における複合偏析の熱力学的評価に加えて、実験データの蓄積も今後重要であると思われる。本稿が合金中の粒界偏析挙動の理解のための一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) 西澤泰二：まてりあ、40 (2001)、437.
- 2) R.A. Grange and T.M. Garvey: Trans. ASM., 37 (1946), 136.
- 3) 今井勇之進編、村田威雄、坂本政記：鋼の物性と窒素 増補版、アグネ技術センター、(2005).

- 4) D.V. Wilson: *Met. Sci. J.*, 1 (1967), 40.
- 5) K. Takeda, N. Nakada, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *ISIJ Int.*, 48 (2008), 1122.
- 6) J. Takahashi, K. Kawakami, K. Ushioda, S. Takaki, N. Nakata and T. Tsuchiyama: *Scr. Mater.*, 66 (2012), 207.
- 7) 荒木理、藤井浩平、赤間大地、土山聡宏、高木節雄、大村孝仁、高橋淳：鉄と鋼、103 (2017)、491.
- 8) P. Lejček: *Grain Boundary Segregation in Metals*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2010).
- 9) H. Ohtani: *Proceedings of the 3rd International Symposium on Steel Science (ISSS 2012)*, The Iron and Steel Institute of Japan, (2012), 99.
- 10) M. Hillert: *Lectures on the theory of phase transformations*, H.I. Aaronson, ed., AIME, New York, (1975), 36.
- 11) L. Kaufman and H. Bernstein: *Computer Calculations of Phase Diagrams*, Academic Press, New York (1970).
- 12) N. Saunders and A.P. Miodownik: *CALPHAD, Calculation of Phase Diagrams, A Comprehensive Guide*, Elsevier Science Ltd., Oxford (1998).
- 13) 大沼郁雄：銅と銅合金、59 (2020)、32.
- 14) 元村優太、徳永辰也、恵良秀則、菖蒲一久、長谷部光弘、大谷博司：熱処理、61 (2021)、119.
- 15) 阿部太一：材料設計計算工学 計算熱力学編、内田老鶴圃 (2011).
- 16) 阿部太一：TDB ファイル作成で学ぶカルファド法による状態図計算、内田老鶴圃 (2015).
- 17) M. Hasebe and K. Shobu: *RICT (Research Institute of Computational Thermodynamics, Inc.)-Cermet v0.9*, Tosu, Saga, Japan, (2020). https://c937b984-0985-4eae-81a4-a90399f26e40.filesusr.com/ugd/b1e7bd_18b61c91fea645679be69d6419d06e2d.pdf, (accessed 2021-10-08).
- 18) K. Shobu: *CALPHAD*, 33 (2009), 279.
- 19) N. Maruyama and G.D.W. Smith: *Mater. Sci. Forum*, 467–470 (2004), 949.
- 20) P. Lejček, and S. Hofmann: *Acta Mater.*, 170 (2019), 253.
- 21) D. McLean: *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1957), 116.
- 22) T. Nishizawa: *Thermodynamics of microstructures*, ASM International, Materials Park, Ohio, (2008), 136.
- 23) G. Miyamoto, Y. Tomio, H. Aota, K. Oh-ishi, K. Hono, T. Furuhashi: *Mater. Sci. Technol.*, 27 (2011), 742.
- 24) 宮本吾郎、富尾悠索、末次祥太郎、古原忠：熱処理、51 (2011)、128.
- 25) H. Numakura: *Arch. Metall. Mater.*, 60 (2015), 2061.
- 26) 宮本吾郎、沼倉宏、榎木勝徳、上杉徳照、大谷博司、古原忠：まてりあ、59 (2020)、128.

コールドクルーシブル溶解炉を活用した金属材料の研究開発

Development of Metallic Materials using
Cold-Crucible Melting Furnace

福岡県工業技術センター
機械電子研究所 材料技術課
金属プロセスチーム 専門研究員

博士（工学） 小川 俊文
Toshifumi Ogawa



1. はじめに

金属材料の研究開発において、溶解炉は重要なアイテムの一つである。福岡県工業技術センター機械電子研究所には、3タイプの溶解炉（アーク溶解炉、高周波溶解炉、コールドクルーシブル溶解炉）があり、解放利用設備として企業の皆様にご活用いただいている。中でもコールドクルーシブル溶解炉（図1）は、現在国内公設試で利用出来るのは、弊所のみである。

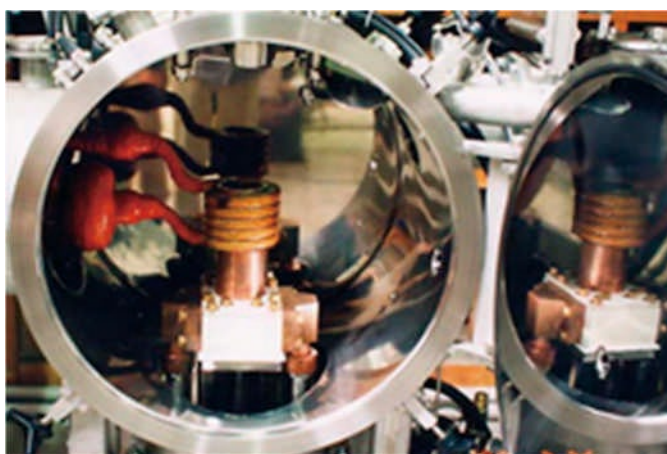


図1 コールドクルーシブル溶解炉チャンバー内部

コールドクルーシブル溶解炉は、水冷銅ルツボ中で原材料を高周波溶解するので、溶湯保持中は、熔融金属とルツボ壁がほとんど接触しないことから（図2）、熔融金属の純度が低下しない。さらに、真空または不活性ガス雰囲気中で溶解するため雰囲気からの熔融金属汚染を防ぐことが出来る。

そのため、合金添加元素を ppm レベルで制御した不純物の混入が極めて少ない高純度な金属材料やセラミックルツボでは不可能な溶解温度が2000℃を超える高融点金属材料を溶製出来る。

本稿では、弊所が取組んだコールドクルーシブル溶解炉を活用した Fe-2mass%C 合金¹⁾と Al-Si 合金²⁾に関する基礎的研究事例を紹介させていただく。

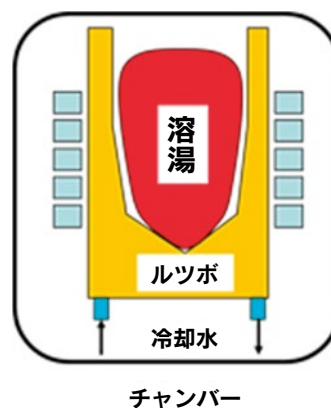


図2 溶湯保持中の模式図

2. Fe-2mass%C 合金に関する基礎的研究

高性能で環境負荷が小さくリサイクル性に優れた単純組成の鉄鋼材料が求められている。Fe-C合金の特性に関する研究は、多数行われてきている。しかしながら、炭素量 1mass%以上の高炭素鋼において高純度化に着目した特性研究は殆ど行われていない。ここでは、純度の異なる Fe-2mass%C合金を溶製して、組織と機械的特性に及ぼす高純度化の影響について検討した結果を述べる。

2.1 純度の異なる Fe-2mass%C 合金の溶製

コールドクルーシブル溶解炉で純度の異なる 3種類の Fe-2mass%C合金を溶製した。低純度 Fe-2mass%C合金 (FL合金)は、機械構造用炭素鋼と高純度黒鉛を、高純度 Fe-2mass%C合金 (FH合金)は、高純度電解鉄と高純度黒鉛を、高純度 Fe-2mass%C-1mass%Si-0.5mass%Mn合金 (FM合金)

は、高純度電解鉄と高純度黒鉛と高純度珪素と高純度マンガンを原材料とした。溶解は、一度 10^{-3}Pa 台まで真空排気後、大気圧まで高純度アルゴンに置換した雰囲気で行った。10 分間の溶湯保持後、出力 OFF して水冷銅ルツボ中で凝固させた。図 3 に溶製した 1.5kg インゴット外観を示す。

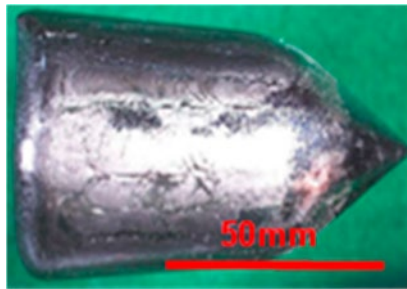


図 3 溶製したインゴットの外観

2.2 金属組織に及ぼす高純度化の影響

図 4 に各合金の凝固組織を示す。いずれも初析セメンタイトとパーライトから成る組織である。初析セメンタイトが、FL 合金と FM 合金では結晶粒界に沿って網目状に析出していたのに対し、FH 合金では板状に析出しているのが観察された。FL 合金よりも FM 合金は、粗い組織であった。図 5 に初析セメンタイト/パーライト境界の SEM 観察結果を示す。FL 合金においては、初析セメンタイトと隣接してパーライト組織が観察されるが、FH 合金においては、板状初析セメンタイトとパーライト組織との間にフェライト領域が存在していた。

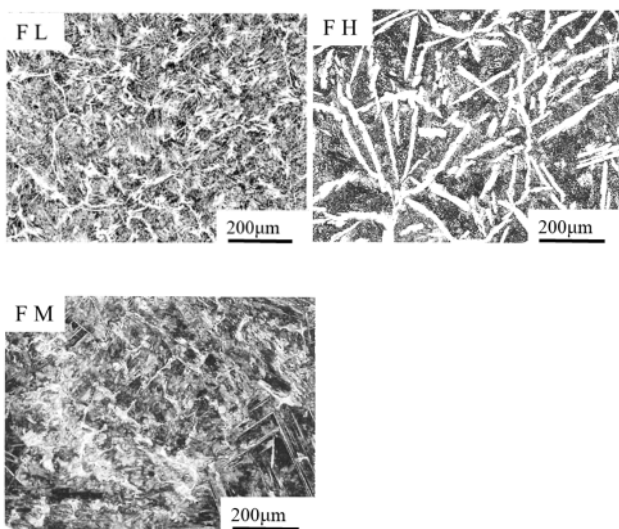


図 4 各合金の凝固組織の比較

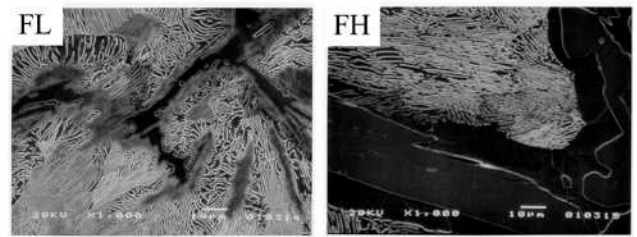


図 5 初析セメンタイト/パーライト境界の比較

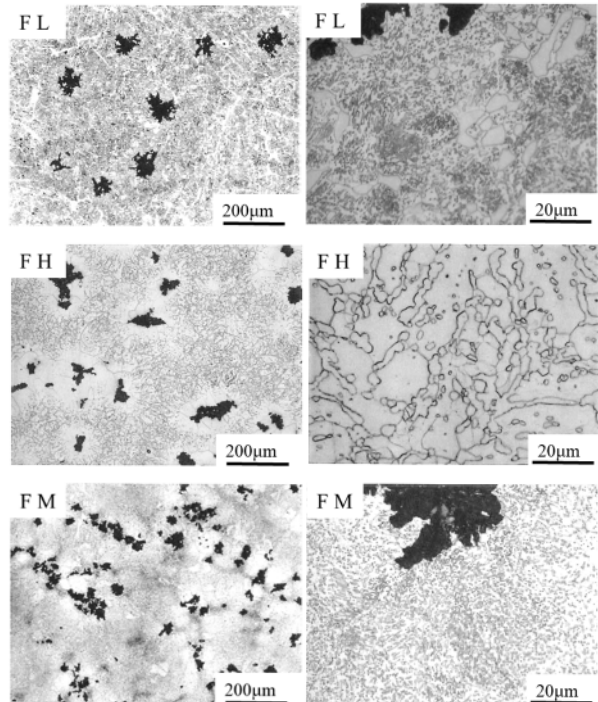


図 6 2 段階熱処理後の組織の比較¹⁾

引け巣や急冷組織部分を除いた均質な組織部分から 10mm 角の熱処理用試験片を切り出した。横型電気抵抗加熱管状炉を用いてアルゴン雰囲気中で、パーライト可鍛鉄の熱処理を参考に熱処理を行い塊状黒鉛と球状セメンタイトが分散した組織を得るための熱処理条件検討を行った。熱処理は、工程①に続けて工程②を行う 2 段階熱処理を行った。工程①では、 950°C まで $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱→ 950°C で 15 時間保持→ 850°C まで $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で炉冷→室温まで強制空冷した。工程②では、 700°C まで $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱→ 700°C で数時間保持→取り出して室温まで空冷した。工程②における 700°C での保時間を 2.5, 5, 10 時間の 3 通り変化させセメンタイト球状化の進行具合を検討した。FL 合金では、保持時間が長くなるに従い網目状初析セメンタイトやパーライト組織中のセメンタイトの分断・球状化は進んだが、10 時間保持した場合でも網目状初析セメンタイトが残

っているのが観察された。FH 合金では、2.5 時間保持だと球状化されずに残っている粗大な板状初析セメンタイトが観察され、5、10 時間保持では、球状化が進んだが鎖状のセメンタイトも混在していた。また、塊状黒鉛を取り囲むフェライト領域が保持時間の増大に伴って広がっていた。FM 合金では、2.5 時間保持でセメンタイトの球状化がすでに終了していた。10 時間保持したものでは、球状化したセメンタイトの分散状態が不均一になる傾向が観察された。また、合金 FM では合金 FH と比べて塊状黒鉛及び球状セメンタイトのサイズが平均的に小さかった。図 6 に工程②で 700°C×5 時間保持した場合のマイクロ組織を示す。

2.3 機械的特性に及ぼす高純度化の影響

工程②の 700°C 保持時間を 5 時間にした熱処理を施した角柱片 (10mm×10mm×70mm) から平行部直径 4mm、平行部長さ 15mm の丸棒試験片を作製し室温大気中で引張試験を行った。図 7 に引張試験結果を示す。単純組成の FH 合金において引張強さは、FL 合金より約 300MPa 低くなったが、伸びは FL 合金の約 8 倍であった。Si と Mn を添加している FM 合金の引張強度は、FL 合金より約 160MPa 低くなったが、伸びは FL 合金の約 10 倍であった。

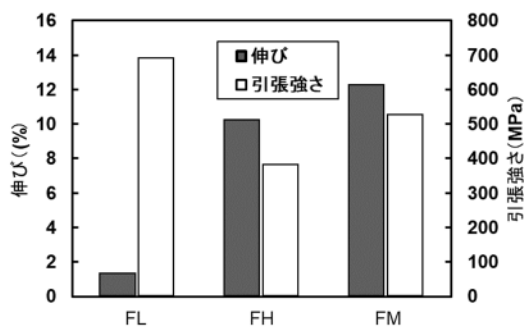


図 7 引張試験結果

図 8 に引張試験後の破断面観察結果を示す。FL 合金は全面において脆性破面であった。図 6 の熱処理後の組織でセメンタイトの分断や球状化が進んでいることが部分的に確認されたが、破断面ではデンプルが観察されなかった。このことから、FL 合金においては、分断や球状化がされていない初析セメンタイトとフェライトの界面が、破断面に多く出

現していると考えられる。これに対し、FH 合金と FM 合金は全面において延性破面であった。塊状黒鉛/フェライト界面と粒状セメンタイト/フェライト界面が破断面に出現していると考えられる。

以上の結果から、Fe-2mass%C 合金の凝固組織、熱処理組織と機械的特性は、高純度化の影響を大きく受け、高純度化が、Fe-2mass%C 合金の高機能化に有効であることが明らかになった。

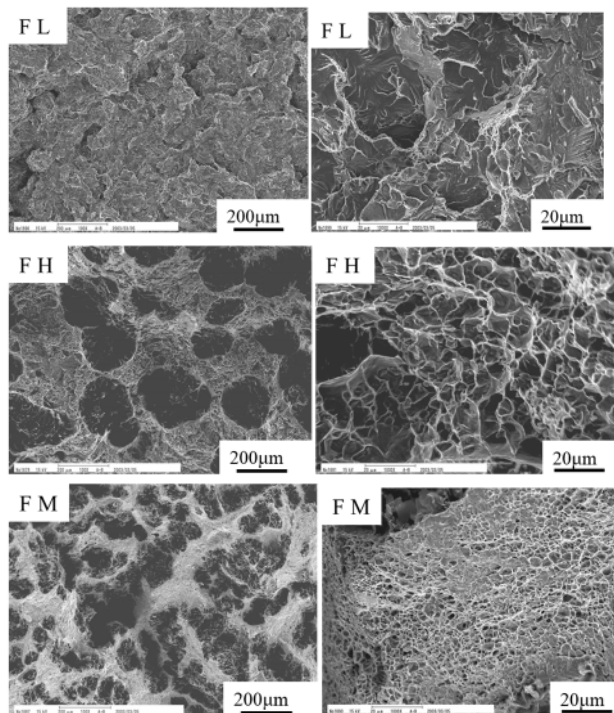


図 8 破断面の SEM 観察結果

3. Al-Si 亜共晶合金に関する基礎的研究

輸送機器等の軽量化の期待に応えるためアルミニウム合金鋳物は、更なる高性能化が要求されている。Al-Si 二元系合金は鋳物用合金として基本的な合金である。ここでは高純度化の視点から、アルミニウム合金鋳物の高機能化について検討した結果を述べる。

3.1 純度の異なる Al-Si 合金の溶製

コールドクルーシブル溶解炉で純度の異なる 2 種類の Al-Si 亜共晶合金 (低純度合金 : L 合金、高純度合金 : H 合金) を溶製した。原材料として、L 合金には、純度 99.7mass% の純アルミニウムを、H 合金には、純度 99.99mass% の高純度アルミニウムを用いた。また、両合金とも純度 99.999mass% の粒

状純シリコンを用いた。溶製したインゴットの成分分析の結果を表 1 に示す。両合金の Si 含有量はほぼ同じで、亜共晶合金であることが確認できた。L 合金には、H 合金よりも Cu と Fe が多く含有されていた。両合金で原材料由来と考えられる改良処理元素の Ca が 10mass ppm 含有されていた。Al と Si 以外の元素を不純物元素と考えると、純度は、L 合金：99.89 mass%、H 合金：99.98 mass%であった。

表 1 溶製した Al-Si 亜共晶合金の成分分析結果

元素	L合金	H合金	元素	L合金	H合金
Cu	0.024	—	Sn	—	—
Si	11.2	11.1	Cr	< 0.001	< 0.001
Mg	0.002	0.004	Ca	0.001	0.001
Zn	< 0.001	—	Na	< 0.001	< 0.001
Fe	0.074	0.013	P	< 0.001	< 0.001
Mn	0.001	< 0.001	Sb	< 0.001	< 0.001
Ni	—	—	Sr	< 0.001	< 0.001
Ti	0.003	< 0.001	Al	bal.	bal.
Pb	—	—	(単位：mass%)		

3.2 凝固組織の比較

両合金の凝固組織を図 9 に示す。低倍率像より、初晶の α 相デンドライトは、H 合金に比べて L 合金の方が、1 次枝が短く α 相デンドライト全体が太めであった。純度が高くなると 1 次枝がより優先的に成長するためデンドライトセルの成長が小さくなると考えられる。高倍率像から、H 合金の共晶組織が L 合金の共晶組織よりも微細であることがわかる。特に、L 合金では板状 Si 粗大結晶が観察されたが、H 合金では全く観察されなかった。Al-Si 系合金の共晶組織に及ぼす微量の P の影響についての報告がある^{3)~7)}。

そこで、EPMA により L 合金中の P の分析を行った。図 10 に L 合金における板状 Si 粗大結晶を線分析した結果を示す。板状 Si 粗大結晶の存在領域で P の強度レベルがわずかに高くなっており、板状 Si 粗大結晶の中に微量の P が全域的に存在していることがわかった。この線分析結果から、L 合金で観察される板状 Si 粗大結晶の晶出に微量の P が関係していると考えられ、L 合金と H 合金間の凝固組織の違いを引き起こした要因の一つと考えられる。

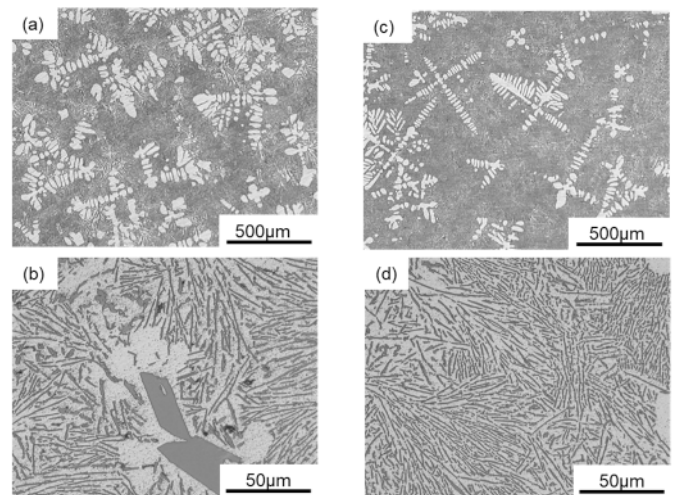


図 9 凝固組織の比較²⁾

(a)と(b) : L 合金、(c)と(d) : H 合金。

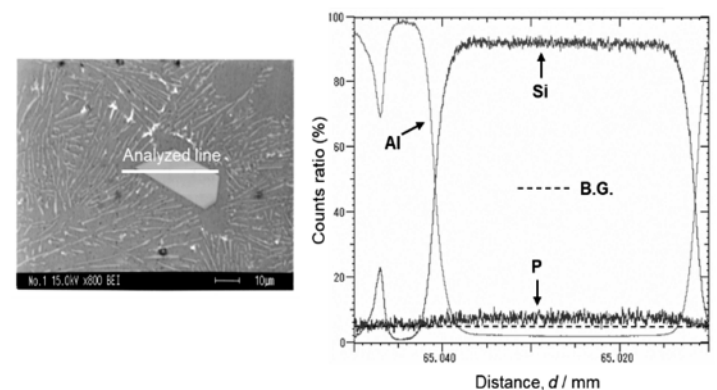


図 10 L 合金中の板状 Si 粗大結晶における EPMA 線分析結果 (B.G. : バックグラウンドレベル)²⁾

次に、L 合金に多く含有されていた不純物元素 Fe と Cu が、どのように分布しているのかわかるようにするために、EPMA で面分析を行った。L 合金の面分析結果を図 11 に示す。反射電子像において、白いコントラスト領域と Fe および Cu のマップ図が一致していることから、Fe と Cu は何らかの化合物として存在していると考えられる。本研究で溶製した合金は、JIS のアルミニウム合金鋳物 AC3A に相当する。改良処理されていない AC3A の砂型凝固組織において、Fe は針または短冊状の Al-Fe-Si 系化合物として晶出することが知られている。EPMA の面分析結果を考慮すると、本研究の L 合金には、Cu を含有した Al-Fe-Si 系化合物が存在していると考えられる。

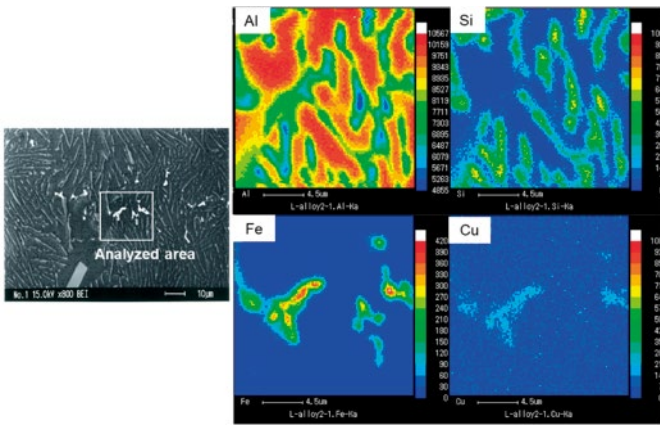


図 11 L 合金における EPMA 面分析結果²⁾

3.3 硬さと引張特性に及ぼす高純度化の影響

Al-Si 共晶合金の硬さに及ぼす高純度化の影響を調べるために、ブリネル硬さ試験を行った。L 合金の硬さは BHW:55、H 合金の硬さは BHW:52 であった。両合金の硬さに著しい違いが見られなかったことから、Al-Si 共晶合金の硬さへの高純度化の影響は小さいと考えられる。

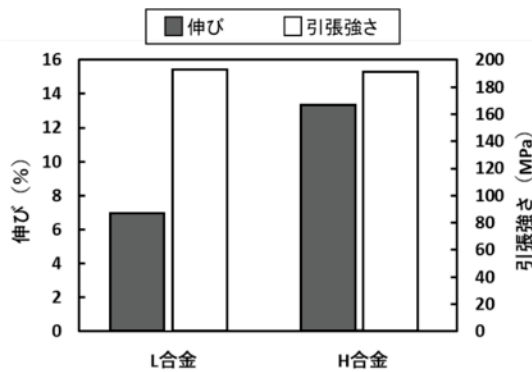


図 12 引張試験結果²⁾

引張試験結果を図 12 に示す。引張強さは、L 合金：193MPa、H 合金：191MPa で、ほぼ同じであった。これに対し伸びは、L 合金：7.0%、H 合金：13.4%で、H 合金の伸びは、L 合金の約 2 倍であった。一般的には金属材料の延性は、強度の低下に伴い大きくなることが知られている。しかしながら、本研究の場合、L 合金と H 合金の引張強さ、硬さは、ほぼ同じであるにもかかわらず、伸びは著しく異なっていた。これらの結果より、Al-Si 亜共晶合金は、高純化により引張強さをほとんど低下させることなく伸びを大きく向上できると考えられる。引張試験後、破断部近傍の直径を測定し絞りを求めた

結果、L 合金：8.5%、H 合金：15.1%で、H 合金の絞りは L 合金の約 2 倍となり、伸びの結果と同様であった。

引張試験結果を基に、加工硬化指数を求めると L 合金と H 合金ともに、約 0.14 となった。このことから、引張試験において伸びを受け持つ α 相の加工硬化、言い換えると均一伸びに対する不純物の影響は小さいと解釈できる。このことは L 合金の早期破断が α 相に起因するものではなく、他の要因によることを示唆している。

3.4 破断面の観察・分析

引張試験後の破断面の SEM 観察結果を図 13 に示す。低倍率像より、L 合金の破断面は、凹凸の程度が大きく粗いのにに対して、H 合金は凹凸の程度が小さく微細であった。また、高倍率像から、L 合金の破断面は、H 合金よりもフラットな面が多かった。

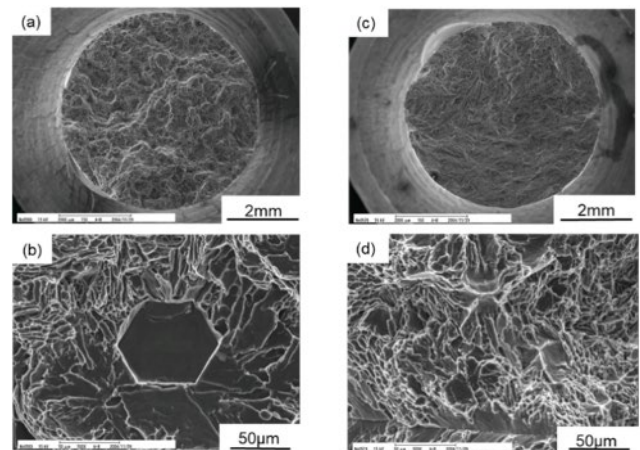
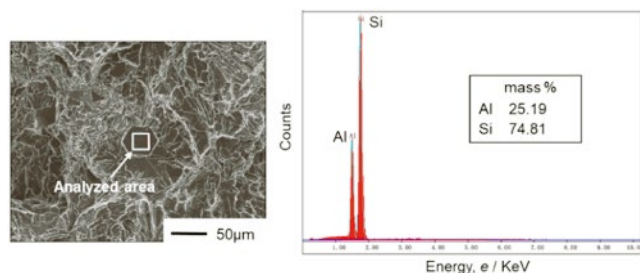


図 13 引張試験後の破断面の SEM 観察結果²⁾

(a)と(b) : L 合金、(c)と(d) : H 合金

ここで L 合金破断面のフラットな面を SEM-EDS 分析した結果を図 14 に示す。Si が約 75%、Al が約 25%であったことから、六角形のフラットな面は Si 結晶と考えられ、検出された Al は、 α 相/Si 結晶界面で破壊後、Si 結晶上に残ったものと考えられる。

以上の観察・分析結果から、L 合金では α 相/共晶 Si 境界や α 相/板状 Si 粗大結晶境界において、スケールの大きな破壊が多く起こったと考えられ、L 合金における α 相/共晶 Si 界面の結合力は、H 合金よりも弱いと考えられる。

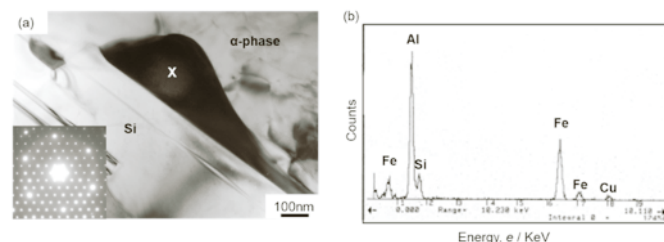
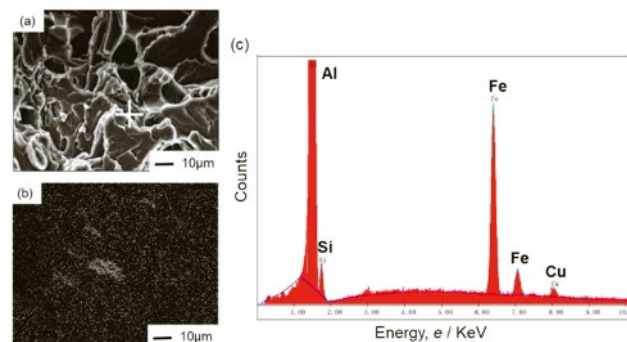
図 14 L 合金破断面における SEM-EDS 分析結果²⁾

3.5 α 相/共晶 Si 界面の観察・分析

α 相/共晶 Si 界面の状態が、L 合金と H 合金で違いがあるのか明らかにするために TEM-EDS 観察・分析を行った。その結果を図 15 に示す。L 合金の α 相/共晶 Si 界面を観察した結果を図 15(a) に示す。 α 相と共晶 Si の間に、幅が 200~50nm 程の他の相 (X 相とする) が存在していた。この X 相の TEM-EDS 分析結果を図 15(b) に示す。合金の主成分元素である Al と Si 以外に、不純物元素である Fe と Cu が検出された。この分析結果を考慮して、図 15(a) に示す X 相の回折パターンを解析したところ α -Al₁₂Fe₃Si 化合物と考えられる結果を得た。しかしながら、格子定数が僅かにずれていることと、EDS 分析の結果 Cu の小さなピークが検出されたことから、この X 相は α -Al₁₂Fe₃Si 化合物に Cu が微量混じった化合物と考えられる。以上の界面観察の結果と不純物元素 Fe の含有量の違いから、H 合金に比べて L 合金では、 α 相/共晶 Si 界面に Al-Fe-Si 系化合物が多く存在していると考えられ、L 合金では α 相/共晶 Si 界面での破壊が起こりやすくなっているものと推測される。

ここで、L 合金において、 α 相/共晶 Si 界面に存在する Al-Fe-Si 系化合物相で破壊が起こっているのであれば、破断面に Al-Fe-Si 系化合物相の痕跡があると考えられる。そこで、引張試験後の破断面で Fe が検出されるか否か、SEM-EDS で分析を行った。図 16(a) に示す破断面で Fe のマッピング分析を行った結果を図 16(b) に示す。これより分析領域のほぼ中央に Fe が多く存在していることがわかる。さらに、Fe が多く存在している部分で、点分析を行った。図 16(a) の白十字箇所での点分析結果を図 16(c) に示す。Al と Si のピーク以外に、Si よ

り大きな Fe のピークと小さな Cu のピークが得られていることから、この箇所には、Cu を含んだ Al-Fe-Si 系化合物相が存在していると考えられる。

図 15 L 合金における TEM-EDS 観察・分析結果²⁾
(a)明視野像と制限視野回折パターン、(b)EDS 分析図 16 L 合金破断面における SEM-EDS 分析結果²⁾
(a)SEM 像、(b)Fe マッピング、(c)点分析結果

以上の α 相/共晶 Si 界面の観察・分析と破断面における分析結果より、L 合金では α 相/共晶 Si 界面に幅がサブミクロンオーダーの Al-Fe-Si 系化合物相が多く存在するために破壊が起こりやすくなっていると考えられ、このことが L 合金の早期破断をもたらす主要因の一つと考えられる。

4. おわりに

弊所が取組んだコールドクルーシブル溶解炉を活用した金属材料の基礎的研究開発の例として Fe-2mass%C 合金と Al-Si 垂共晶合金の金属組織と機械的特性に及ぼす高純度化の影響をご紹介させていただきました。この他のコールドクルーシブル溶解炉活用事例として、特定の微量元素に着目した研究開発では、低温靱性に優れた球状黒鉛鑄鉄の開発⁸⁾、大入熱溶接部の靱性を向上させた 490N クラス厚板の開発⁹⁾などがあります。溶解条件に着目した研究

開発の例として、アルミニウム合金鋳物の延性に及ぼす溶解雰囲気の影響¹⁰⁾に関するものがあります。これらの活用事例の中には、実用化につながり、現在も生産されている金属材料もあります。活用事例は、まだ他にもございますので、お知りになりたい方は、お気軽にご連絡ください。

今回ご紹介させていただいた内容が、金属材料開発に携わっている方に少しでもお役に立ちましたら幸いです。コールドクルーシブル溶解炉に少しでも興味を持たれましたら、是非ご連絡ください。どなたでもご利用可能です。

最後になりましたが、今回、貴社の技報に技術解説を執筆させていただく機会を与えていただきまして誠に有難うございました。深謝いたします。

参考文献

- 1) 東北大学金属材料研究所研究部共同研究報告書（平成14年度）
- 2) T. Ogawa, K. Kimura, Y. Koga, S. Haruyama, H. Era, K. Kishitake: J. JIMM 71(2007) 120.
- 3) M. Adachi, Y. Waku, H. Iwai, T. Nishi and A. Yoshida: J. JILM 39(1989) 487.
- 4) N. Oshiro, T. Suzuki and E. Kato: J. JILM 47(1997) 341.
- 5) E. Kato, H. Nomura and N. Oshiro: J. JILM 46(1996) 377.
- 6) M. Morinaka: J. JFS 75(2003) 325.
- 7) E. Kato, H. Nomura and N. Oshiro: J. JILM 47(1997) 667.
- 8) 平成 11～14 年度地域活性化創造技術研究開発費等補助金（中小企業技術開発産学官連携促進事業）成果普及発表会テキスト、p68
- 9) 福岡県工業技術センター概要と成果（令和3年度版）、p21
- 10) 2004年春期(第134回)大会日本金属学会講演概要、p213

技術解説

外科医の暗黙知と人工知能

福岡工業大学
情報工学部
教授



博士（情報工学） 徳安 達士
Tatsushi Tokuyasu

Surgeon's Tacit Knowledge and Artificial Intelligence

平成 29 年 10 月、大分大学医学部の猪股雅史教授より、日本医療研究開発機構（AMED）から『未来医療を実現する医療機器・システム研究開発事業』に採択されたことの連絡が届いた。同事業へは、大分大学、福岡工業大学、オリンパス株式会社の産学コンソーシアムで申請していた。また、事業の公募名には、副題として「臨床現場の医師の暗黙知を利用する医療機器開発システム～『メディカル・デジタル・テストベッド』の構築～」が付記されていた。

共同申請に際し、臨床現場の医師の暗黙知を、内視鏡外科医の暗黙知と置き換え、その定義を「術野映像上の解剖学的ランドマークを正しく認識する能力」とした。

本邦において、内視鏡外科手術は 1990 年に腹腔鏡下胆嚢摘出術が初めて実施され、以降、医療機器の発展を伴いながら対象術式を拡張してきた。内視鏡外科手術は従来の開腹手術とは異なり、患者の腹部に数cmの孔を開け、そこから内視鏡カメラや術具を挿入して患部にアプローチする。傷口が小さいため、感染症のリスクも低く、早期の社会復帰が見込まれる。こうした患者側の負担減は、同術式の利点として世間から高く評価されている。一方、術者側の負担増はあまり知られていない。まず、腹腔内の映像を 2次元のモニタ上に表示すると、術者は腹腔内にある臓器の奥行感覚を把握することが難しくなる。また、手で臓器に触れることができないため、見た目では判断しにくい組織の繊維化や癒着化などの判断がつきにくい。そして、柄の長い特殊構造の手術鉗子を術者が意のままに操ることができるようになるには相当の訓練を要する。

日本内視鏡外科学会では、2年に1度、同学会に加盟する医療機関を対象に手術の実施状況に関す

るアンケート調査を実施している。このアンケート結果を見ると、臓器損傷などの術中合併症が 0.数%の頻度で発生しているのがわかる。例えば、腹腔鏡下胆嚢摘出術は国内で年間約 12 万件実施されているが、そのうちの約 600 件で胆道損傷といわれる術中合併症が発生している。確率にすると、0.5%程度であるが、年間約 600 件の手術で患者の命に係わる重大な出来事が起きていることを考えると身が縮む思いである。

この胆道損傷の原因に関する調査報告によると、発生要因の 97%が人間の視覚的エラーによるもの（Way ほか、2003）あるいは約 60%が Calot 三角展開における解剖学的ランドマークの誤認によるもの（岩下ほか、2016）とされている。人間の視覚的エラーや解剖の誤認による術中合併症は、人間である術者の認知的脆弱性に起因するものであり、これまでの医療機器では防ぎようがなかったのである。事業採択により、私はオリンパス株式会社の技術者とともに、大分大学医学部消化器小児外科学講座の優秀な医師らと交流を深め、ともに AI 開発を進めながら、次第に日本人外科医の暗黙知の奥深さと人工知能の可能性に魅了されていった。

図 1 左は、腹腔鏡下胆嚢摘出術において、Calot 三角を確認している様子である。要は、切離すべき胆嚢管の走行ラインを確認する作業なのであるが、表面を脂肪組織が覆っているため正確な判断には十分な執刀経験が必要というわけである。熟練した医師であれば、右図のように 4つの解剖学的ランドマークを認識し、その認識情報に基づいて漿膜や脂肪組織を切開し、胆嚢管を露わにしていくことが可能だという。図の症例は、炎症の程度も低く、総じて異常所見も少ないため、低難易度症例に分類される。

炎症の程度が高いものや、癒痕化が高度なものになると、熟練した医師でも解剖の正確な認識が困難になる。無論、手術室には術前 CT から構築された患部周辺の 3D 画像も補助情報として自由に参照することができる。しかしながら、術中は患者の体位も CT 撮影時とは異なる上、肝臓を持ち上げ胆嚢を挙上するため、3D 画像は術中の解剖認識においてさほど有効ではない。つまり、手術における意思決定は、術中の情報に基づいて行うほかない。

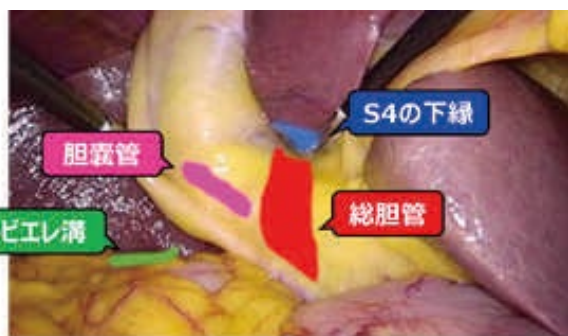


図1 Calot 三角展開において確認されるべき解剖学的ランドマーク

AI の開発には、質の高い教師データを大量に確保する必要がある。そのためには、機関毎に設置された倫理委員会の承認を経て、患者インフォームドコンセントのとれた手術映像を匿名化する必要がある。さらにランドマークの視認性の高い映像を厳選し、Calot 三角展開のシーンをピックアップ、そして我々が独自に開発したアノテーションツールを用いて、静止画に対するランドマークへの色塗り作業を幾度となく繰り返す必要がある。はじめのうちは、勝手がわからずにあれこれと試行錯誤を繰り返した。今振り返ると随分時間をロスしたようにも思えるが、失敗と成功の体験を振り返りながら、今では効率的に開発を進めるためのノウハウを蓄積

できたと考えている。

2018 年 12 月、大分大学医学部附属病院において、私たちは世界初となる AI ナビゲーションの機器検証実験を実施することとなった。検証実験では、通常の内視鏡映像を示すフレームと、AI によるランドマーク教示映像を分けて表示した (図 2)。図 3 は、それぞれの映像をオフラインで確認したものであり、開発した AI によりリアルタイムに複数のランドマークを正確に教示されることがわかった。



図2 機器検証実験の様子

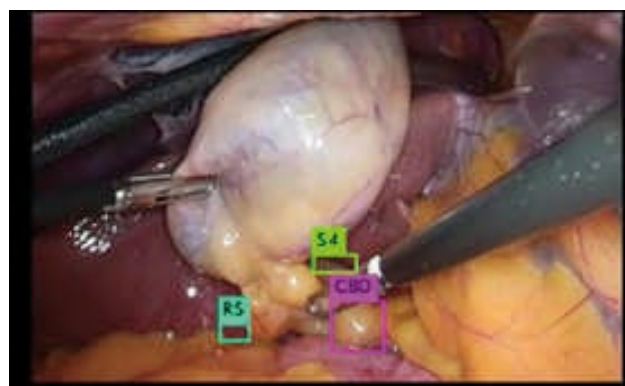


図3 機器検証実験におけるモニタ映像 (左：内視鏡映像、右：AI によるランドマーク教示映像)

機器検証実験成功の裏側で、いくつかの課題点も

抽出された。矩形によるランドマークの教示では、矩形同士が重なり合う部分を判断できないこと、Calot 三角展開以外のシーンは学習データに含まれないため誤表示が多発すること、そして矩形による表示はちらつきが目立ち、反ってストレスになる、などがあった。そこで開発されたのがタイル形状のランドマーク教示であり、小さな矩形が大きさと位置を変えることで、ランドマークの領域を柔軟に教示するというものである。また、手術工程を自動認識させる AI を別途開発することにも取り組み始めた。ここでは腹腔鏡下胆嚢摘出術を7つの工程に分類し、フルサイズの手術動画にアノテーションを付して学習を行い、現時点で手術工程の正解率は97%に到達している。

2019年12月、10症例の単施設臨床性能試験を実施し、ランドマーク教示 AI の機能面での改善点を抽出した。その後も技術要素の精錬を進め、ランドマーク教示 AI と手術工程認識 AI の2つを1つのシステムに統合したプロトタイプを構築した。現在、2021年10月より、世界初となる Cross AI 臨床性能試験を進めている(図4)。手術工程認識 AI によって、ランドマーク教示 AI の発動が自動制御されるようになったことで、不要なシーンでの教示もなくなり、また手動での切り替えも不要になった。また、ランドマーク教示 AI の精度も少しずつ改善されてきており、最近では高度炎症症例に対しても精度よくランドマークを教示できるようになった。一方、特定の機能を持たせた AI を組み合わせることによって、情報手術支援の可能性がさらに広がるという認識を持つことができた。

中教示ソフトウェアの市販化を目指し、オリンパス株式会社とともに PMDA との開発相談を進めている。ソフトウェアを医療機器として認可するための法的整備が並行して進む中、PMDA からは安全性に関する様々なエビデンスの提示を求められている。日本人外科医の崇高な暗黙知をベースにした新たな医療機器の開発ではあるものの、PMDA のハードルを越えていくには相当の時間が必要になってきそうである。今後、PMDA が求めるエビデンスを整えつつ、他の術式においても存在する外科医の暗黙知に注目し、開発の幅を広げていく予定である。

今回、寄稿のご依頼を頂いたことで、夢中になって開発に取り組んできた4年間を振り返ることができた。大分大学医学部の先生方には、日々の診療や医局の運営に多忙な日々を送りながらも AI 開発においてはいつも丁寧な対応を頂いている。手術の安全性を高めるための日々の努力、その上に築かれた外科医の暗黙知は極めて貴重である。今日、情報技術の発展により、暗黙知をデジタルデータとして共有できるようになった。最後に、私はこの時代に生きるひとりの研究者として、日本人医師の暗黙知をベースとした次世代の医療器開発を推進し、現代社会における医療の均てん化に貢献していきたい。



図4 Cross AI 臨床性能試験のモニタ映像

現在、我々は腹腔鏡下胆嚢摘出術ランドマーク術

技 術 論 文

溶湯浸透法によって作製した SiC 二段反応焼結体の摩耗特性 Wear Resistance of Two-step Reaction Sintered Silicon Carbide Ceramics Fabricated by Melt Infiltration



技術開発センター
第一開発室 主任技師
博士(工学) 花田 喜嗣
Yoshitsugu Hanada

技術開発センター
第一開発室 主任技師
博士(工学) 肖 陽
Yo Sho

技術開発センター
技術顧問
工学博士 恵良 秀則
Hidenori Era

要 旨

耐摩耗性材料の性能改善を図るため、二段反応焼結法を適用して SiC セラミックスを作製した。SiC 粉径を $5\mu\text{m}$ から $150\mu\text{m}$ と変化させ、異なるサイズの粉末を混合した種々の出発材料を準備し、組織と摩耗特性に及ぼす SiC 粉末サイズの影響を調べた。

焼結体中における SiC 粒径に拘わらず、すべての試験片で SiC は一定の面積率 65% を示した。また、アブレシブ摩耗率とエロージョン摩耗率の最も良好な結果は、SiC 粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の原料を用いた場合で、それぞれ $2.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ および $0.1 \text{ mm}^3/\text{kg}$ を示した。微細な SiC 粉末原料を利用することによって優れた耐摩耗性を有する焼結 SiC セラミックスを得ることができた。

Synopsis:

The two-step reaction sintered Silicon Carbide (SiC) was applied as wear-resistance materials. The powder sizes of SiC feedstock were changed from 5 to 150 μm , and this study investigated the effects of the SiC powder size on the structure and wear properties of sintered SiC ceramics.

The constant area fraction is SiC All sintered samples of about 65%, irrespective of the SiC grain size. The most favorable abrasive and erosive wear rates using steel shots were about $2.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ in all samples and $0.1 \text{ mm}^3/\text{kg}$ at intergranular distance of the SiC less than $20 \mu\text{m}$. Consequently, sintered SiC ceramics with superior wear resistance were obtained using a finer SiC powder feedstock.

1. 緒言

炭化けい素 (SiC) は軽量、高耐摩耗性、高温安定性など優れた性能をもつ材料であり^{1,2)}、新しい高温耐食材や耐摩耗材として非常に有望である。著者らはこれまでの研究で、SiC の耐摩耗部材としての適応拡大を図るため、溶湯浸透法による SiC 反応焼結体を作製し、

SiC の性能改善の検討を行ってきた³⁻⁵⁾。

しかしながら、設備の使用環境により摩耗状態は大きく異なるため、用途によってその材料がどのような摩耗特性を有するのかを把握し、その都度、適切な材料を選定する必要がある^{6,7)}。鋼材圧延ロール、搬送ローラーや鉱石搬送ライナーなどは主にアブレシブ摩耗

が発生し、また、発電所や焼却炉などの搬送系ダクト内面はエロージョン摩耗が発生すると考えられる。鉄系の耐摩耗材料として、Cr, Mo, W, V などの炭化物形成元素を複合添加した多合金白鑄鉄に対してはアブレシブ摩耗やエロージョン摩耗特性の研究が多くなされ、添加される元素の種類やその量による摩耗への影響が明らかにされつつある⁸⁻¹⁰⁾。

また、SiC セラミックスの摩耗特性もいくつか報告されており、SiC の製造方法の違いによって、またそれらの複合材において耐摩耗性が異なることが示されている¹¹⁻¹⁴⁾。しかしながら、溶湯浸透による二段反応焼結法で作製した SiC における摩耗特性の報告はほとんど見られない。

そこで、本研究では Si を溶湯浸透させた SiC 二段反応焼結体を作製しアブレシブ摩耗とエロージョン摩耗特性に注目し、検討を行った。SiC 反応焼結体の摩耗特性は、プリフォームの SiC 粉末の粒径を変化させ、SiC の焼結組織および摩耗率から考察を行った。

2. 実験

摩耗試験に用いた SiC 焼結体は、溶湯浸透法による二段の反応焼結によって作製した³⁻⁵⁾。プリフォームの原料は Si, C, SiC および樹脂粉末を用いた。プリフォームに使用する SiC は Table 1 に示すように、5~150 μ m の粒径の 5 種類の粉末を準備し、それぞれ粉末の名称を A, B, C, D, E とした。これらの SiC 粉末を用いて配合を調整し、Table 2 に示す 11 種類の試料を準備した。試料 AA, BB, CC, DD, EE はそれぞれ粒径の異なる 1 種類のみ SiC 粉末を使用した。また、異なる粒径の SiC 粉末を混合することで大きな粒子間に小さな粒子が配置され粒子間距離を短くできると考えられる。そこで、2 種類の SiC 粉末を 50mass% ずつ配合した試料 AB, AE, BE, DE を準備し、粉末混合が摩耗特性に与える影響を調査した。以下 mass% は % と略す。

さらに、アルミナグリットを用いるエロージョン摩耗試験ではスチールショットを用いた場合よりも摩耗率が高くなると考えられるため、微細な粉末である D と E の混合試料も準備した。試料 DE1 と DE2 は、それぞれ粉末 D を 90% と E を 10%、粉末 D を 70% と E を 30% とした。浸透用材料は純度 99% 以上の Si を用いた。

Fig. 1 に原料に用いる SiC 粉末の代表例として、粉末 D と E のレーザー顕微鏡観察写真を示す。どちらの粒も角ばった塊状であり、粒の表面には凹凸が観察された。また、配合調整した粉末のバインダーとして、熱可塑性のフェノール樹脂の粉末を用いた。試料の配合は、事前の試験により、Si 溶湯が一次焼結体の内部へ容易に浸透できる条件として設定した。

Table 1 Powder size of SiC for sintering.

Powder	Size (μ m)
A	125-150
B	53-75
C	20-50
D	10-20
E	5-10

Table 2 Compounding condition of SiC powders for wear testings.

Sample	Powder	Compounding ratio (mass%)	Wear testing ^{*1}
AA	A	100	A, Es
AB	A, B	50, 50	A, Es
BB	B	100	A, Es
CC	C	100	A, Es
AE	A, E	50, 50	A, Es
BE	B, E	50, 50	A, Es
DD	D	100	A, Es, Ea
DE1	D, E	90, 10	Ea
DE2	D, E	70, 30	Ea
DE	D, E	50, 50	A, Es, Ea
EE	E	100	A, Es, Ea

*1: Symbol A represents the abrasive wear test. Symbols of Es and Ea represent the erosive wear tests using steel shot and alumina grit shot, respectively.

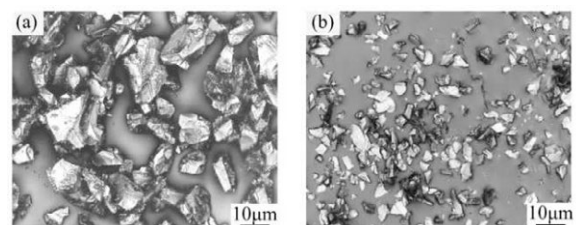


Fig.1 Micrographs of SiC powder of (a) D and (b) E.

本研究における焼結体の作製手順は前報と同様に、粉末混練、成形、一次焼結、二次焼結とした³⁻⁵⁾。まず、各粉末を秤量した後、回転落下式攪拌機により 24h の乾式混合を行った。混合した粉末を内寸 50mm×50mm×30mm の金型に入れて加熱加圧成形し、厚さ 3mm の成形体を得た。次に、成形体は不活性ガス雰囲気中で加熱し、一次焼結を行った。続いて、二次焼結は Fig. 2 に示した方法により行った。一次焼結体を緻密な黒鉛のつぼに入れ、その上に浸透用材料を載せた。その後、炉内圧力を 10⁻¹ Pa 以下に保ちながら、加熱焼成を行った。このとき、浸透用材料は溶融して、一次焼結体の内部へ浸透する。その後、十分に時間をかけて室温まで冷却し、凝固させた。

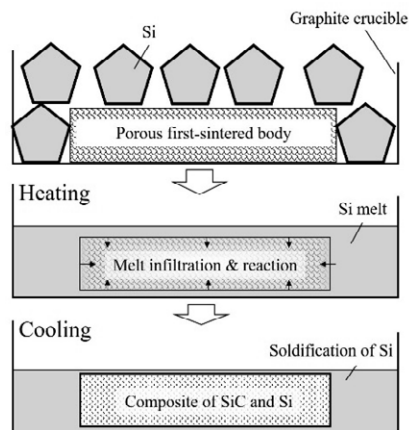


Fig.2 Schematic illustration of SiC fabricating process by reaction sintering method.

二次焼結体試料は、観察用と摩耗試験用を準備した。観察用の試料は、ダイヤモンド砥粒のバフにより鏡面研磨した。焼結体の組織観察はレーザー顕微鏡を用い、焼結体のSiCの面積率、SiC粒径やSiC粒子間距離は、レーザー顕微鏡から得られた試料の組織写真を用いて二値化画像処理解析を行って算出した。ここで、二次焼結体のSiC粒径は観察されるSiC粒子の面積と同じ面積の等価円の直径とし、また粒子間距離は粒子表面間の距離とした。焼結体の相同定は、X線回折装置(XRD)を用いた。X線回折ではCu K α 線を用い、20°から100°までのステップスキャンにより回折パターンを得た。二次焼結体の硬度は、マイクロビッカース硬度計を用い荷重2.9Nに設定して測定した。1試料につき10箇所での測定を行い、最大と最小を除いた8箇所の硬度の平均値をその試料の硬度とした。

次に、摩耗試験はアブレイブ摩耗とエロージョン摩耗の2種類の方法を用いた。摩耗試験用の試料は50mm×50mm×3mmとし、二次焼結後の試料表面を平滑に研磨した。アブレイブ摩耗はベルト研磨機を用いて行った。研磨ベルトの幅および長さはそれぞれ100mmと915mmである。試験条件は、試料に荷重3.1kgを与えながら研磨ベルトを8.6s⁻¹の速度で回転させ、試験時間として2h行った。また、研磨ベルトは試料毎に新品に取り換えた。各試料のアブレイブ摩耗率は、試験前後の重さを測定しその重量減少量を求め、さらに試料の比重、荷重および試料に対するベルトの接触通過距離から算出した¹⁾。エロージョン摩耗試験は、吸引式ショットブラスト機によって行った。試験片は装置の中央に固定し、ノズル(内径7.2mm、アルミナ製)と試験片の距離は30mmとした。本試験で用いたショットはスチール球とアルミナグリットとした。スチール球は直径約1.8mmの球体であり、アルミナグリットは約1.2mmの塊状である。スチール球の場合は試験条件

として、投射角度は45°および90°、空気圧は0.7MPaと設定し、投射量は100kgとした。なお、本研究では投射量10kgで実験を行ったが、摩耗率の差異を見出すことができなかったため、投射量を多くして実験を行った。アルミナグリットを用いたエロージョン試験では、投射角は90°で空気圧は0.4MPaと設定し、アルミナグリットは8kgを投射した。各試料のエロージョン摩耗率は、試験前後の重量減少量とショット投射量から算出した。また、代表的な摩耗試験後試料表面のマクロ観察およびSE像は、それぞれレーザー顕微鏡およびSEM-EPMAを用いた。

3. 結果と考察

3.1 二次焼結組織

まず、Si合金溶湯を浸透させて二次焼結した試料EEのX線回折パターンをFig. 3に示す。Fig. 3に示すSi溶湯を用いた場合では、3C、4H、6H型の3種類のSiCとSiの相の回折ピークが観察された。プリフォームのSiC粉末は3C、4H、6H型の3種類のSiC結晶構造をもつ混合粉末であり、反応焼結法によって生成されるSiCは3C型であることを既に報告している³⁻⁵⁾。

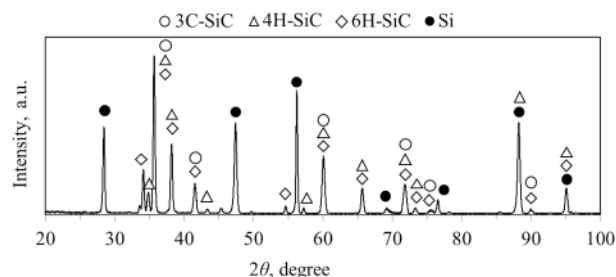


Fig.3 X-ray diffraction patterns of second-sintered SiC infiltrated by Si.

プリフォームのSiC粉末の粒径を変化させた二次焼結体のレーザー顕微鏡観察結果をFig. 4に示す。ここで、試料AA, BB, ABについては低倍率(200倍)の組織写真を示しているが、試料CC~EEの配合条件では組織が微細であるため、高倍率(1000倍)の観察を行った結果も示している。また、これまでの組織調査³⁻⁵⁾から灰色の相はSiC、白色の相はSiである。試料AAは、本研究においてプリフォームのSiC粉末Aの粒径が125~150 μ mと最も大きい条件である。組織中に見られるSiC粒子は細長い形状が多く、長手方向で125 μ m程度の長さである。また、これらのSiC粒子はまばらでSiC粒子間の距離も大きく、白色のSi相の領域が広く見られる箇所もある。試料BBでは、粉末Aのおよそ半分の大きさの粉末Bを用いており、試料AAに比べて微細な組織を呈している。試料ABは、粉末AとBを混合したものである。その組織は、125 μ m程度のSiC粒子が分布する隙間に50 μ m程度のSiC粒

子が埋めるような形態となっている。試料 AA と比べて、試料 AB の組織は、Si の相に小さな SiC 粒子が分布し、SiC 粒子間が短くなっている。試料 CC, DD, EE の順でプリフォームの SiC 粉末の粒径が小さくなり、組織に見られる SiC 粒子も微細になる。試料 EE の SiC の粒径は約 $5\mu\text{m}$ となっている。試料 AE および BE では、SiC 粒径が粉末 A と E では約 30 倍、粉末 B と E では約 15 倍異なる。これらの組織では、大きな SiC 粒子を取り囲むように、微小な粒子が周辺を埋め尽くしている様子が観察された。

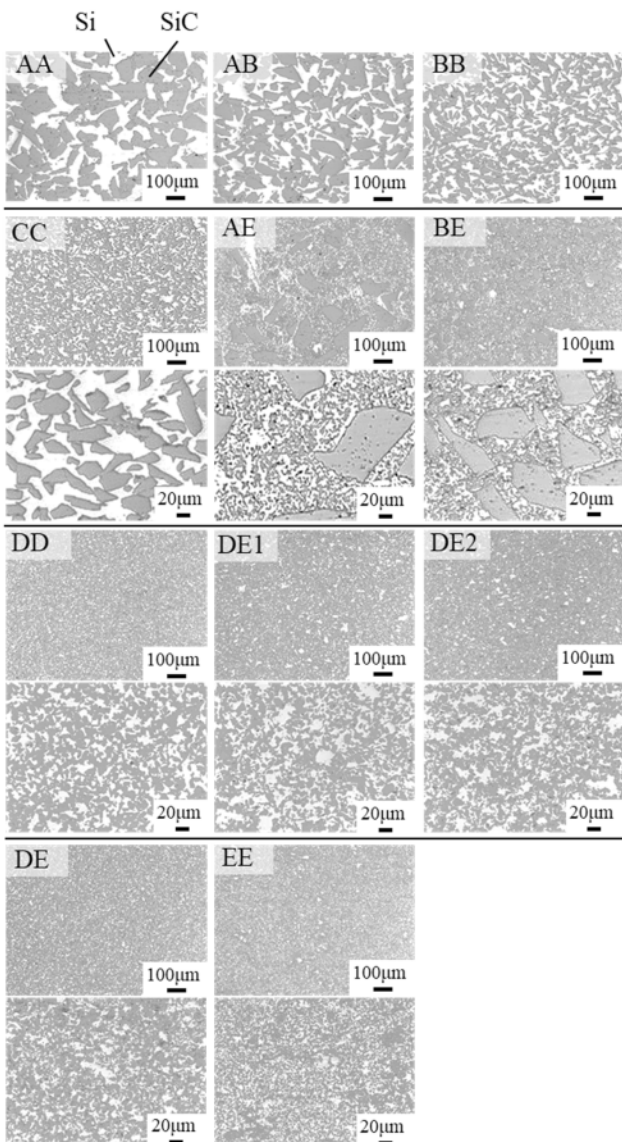


Fig.4 Micrographs of cross-sectional second-sintered specimens.

次に、プリフォームの SiC 粉末 E の配合量を変化させて焼結した試料 DD から EE までの組織についてみると、試料 DD から DE2 までは組織的な差はあまり見られなかった。20 μm 程度の SiC 粒子のごく近傍に 5 μm 程度の小さい SiC 粒子が存在しているように見られ、一部の粒子は結合していることがわかる。粉末 E を 50%まで増加させた試料 DE になると、5 μm 程度の SiC

粒子が増え、試料 DD の場合に比べて Si 相の領域はやや減少した。試料 EE の組織はさらに微細になった。

3.2 アブレシブ摩耗特性

Fig. 5 にアブレシブ摩耗試験結果を示す。Fig. 5(a)に示される各試料のアブレシブ摩耗率を見ると、原料 SiC 粉末の粒径を変化させているにも拘わらず、全体的に同程度の摩耗率になった。原料 SiC 粉末径が約 30 倍の差がある試料 AA と EE と比較しても、摩耗率は大差が見られなかった。アブレシブ摩耗率に及ぼす組織中の SiC 粒径の影響を示した Fig. 5(b)を見ると、組織中の SiC 粒径の影響はほとんど見られず、アブレシブ摩耗率は平均として $2.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ となった。ここで、一般ホットプレス法で作製された SiC のアブレシブ摩耗率としてこれまで報告されている値は、Pin-on-Disk 方式の場合は $0.4 \sim 4.0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ で^{11,15)}、Block-on-Ring 方式の場合は $2 \sim 10 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ である¹³⁾。このことにより、本研究でのアブレシブ摩耗率は、それらの結果と比べて概ね同水準にあることがわかる。試料 EE の SiC 焼結体は従来の SiC セラミックスと同等の優れた耐アブレシブ摩耗特性を有している。

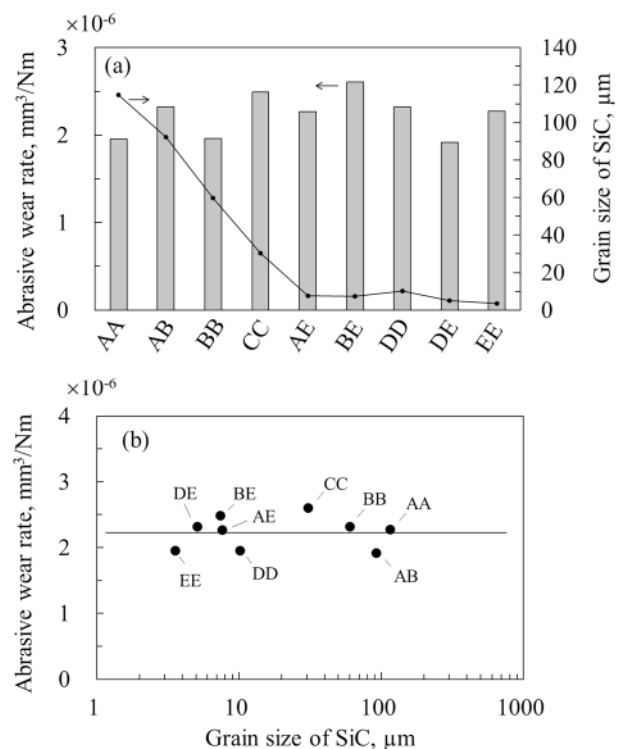


Fig.5 (a) Abrasive wear rate in second-sintered specimens and (b) effect of grain size of SiC on abrasive wear rate.

Fig. 6 に試料 CC および EE のアブレシブ摩耗試験後の試料表面のレーザー顕微鏡写真を示す。ベルトによる摩耗の方向は、写真の上部から下部にかけての向きである。左写真が低倍率 (400 倍) で右が高倍率 (3000 倍) の写真である。Fig. 6(a) に示す試料 CC の表面では、斜め矢印で示す箇所に全体的に摩耗による損傷部がひ

っかき傷のように残っている。特に SiC 粒子の方に傷が顕著に見られる。数十 μm の空洞（黒色部）も観察され、SiC あるいは Si 相が脱落した跡と考えられる。一方、Fig. 6(b)に示す試料 EE の表面には、試料 CC のような傷がほとんど観察されなかった。ただし、Fig. 6(b)の低倍率の写真では、高さの異なる緩やかなうねりが観察され、高倍率の写真においては白色の Si 相は見られず全体的に SiC 相だけが観察された。摩耗試験用ベルトの砥粒よりも SiC の粒径が小さいと摩耗の痕跡が残りにくいと考えられる。

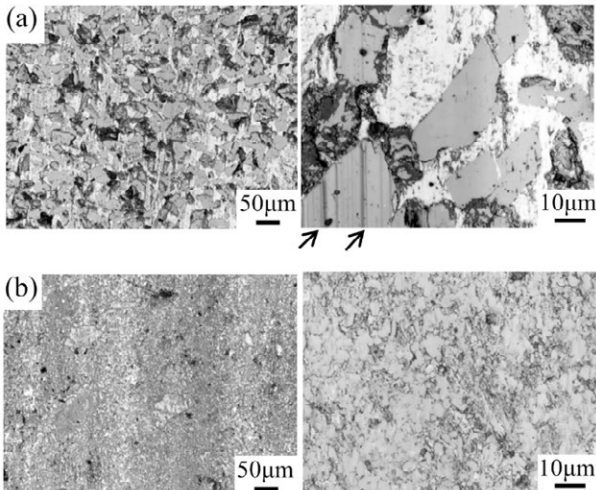


Fig.6 Micrographs of specimen surface after abrasive wear test in specimen (a) CC and (b) EE. Arrows indicate traces of wear.

ここで、マイクロビッカース硬度計で測定した組織中の SiC 相の硬度は約 3000HV、Si 相は約 1000HV であった。アブレシブ摩耗はベルト砥粒の横滑りによって生じることから、比較的硬度の低い Si 相は摩耗の初期段階で削ぎ取られ、その後の摩耗は主に SiC 相の摩耗に依存すると考えられる。したがって、硬質な SiC 粒子が多く存在する場合、SiC 相の面積率が一定であればアブレシブ摩耗率も一定になると考えられる。

3.3 エロージョン摩耗特性

3.3.1 スチールショットによる試験

Fig. 7 にスチールショットを用いたエロージョン摩耗試験結果を示す。Fig. 7(a)に示されるように、原料 SiC 粉末の粒径が試料 AA から EE と小さくなるにつれて、エロージョン摩耗率も低下することがわかった。特に、微細な粉末 E を配合させた試料 AE~EE においては、摩耗率が大きく低下した。また、Fig. 7(b)に示すようにショット投射角が 45° より 90° のときに摩耗率は低い、いずれの投射角でも摩耗率は組織中の SiC の粒径が小さくなるにしたがって低下した。投射角 90° に比べて 45° の摩耗率は約 6 倍高く、本条件範囲におい

て最大で約 $28 \text{ mm}^3/\text{kg}$ であった。摩耗率の最小値は試料 EE の $0.1 \text{ mm}^3/\text{kg}$ であり、試料 AA と比べて 2 桁以上の向上が見られた。

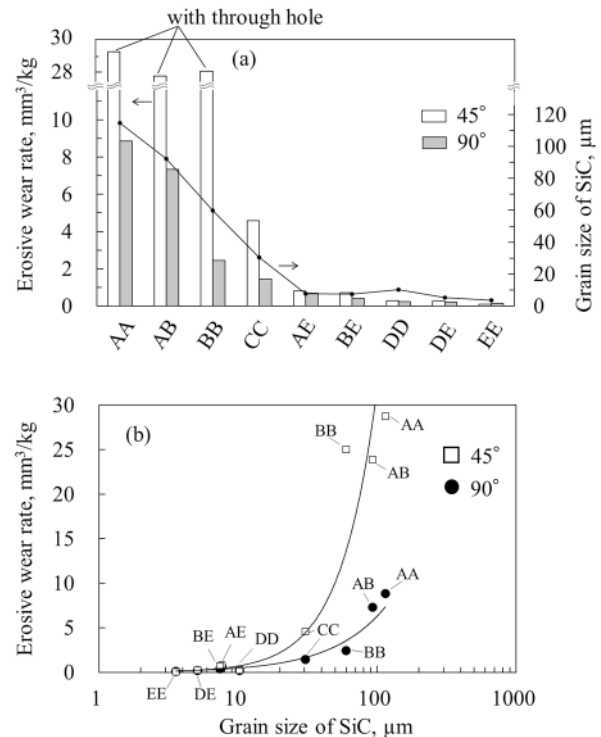


Fig.7 (a) Erosive wear rate using steel shot in second-sintered specimen and (b) effect of grain size of SiC on erosive wear rate.

投射角 45° および 90° におけるエロージョン摩耗試験後の試料外観写真をそれぞれ Fig. 8 および Fig. 9 に示す。Fig. 8 に示す投射角 45° として摩耗試験した後の試料 AA, AB, BB では、摩耗により直径 10mm 程度の貫通した穴ができていた。また、中央の大きな穴の周りに直径 1mm 程度の小さな穴も発生していた。この小さな穴はショットにより比較的大きな組織中の SiC 粒子 (Fig. 4) が脱落し、これが起因となって広がったと考えられる。試料 CC, AE, BE, DD, DE は貫通してないものの、スチール球が衝突した表面は肌が荒れて楕円状の窪みが生じていた。試料 EE ではスチール球が衝突した痕跡が僅かにわかる程度で、目視では減耗を確認できなかった。Fig. 9 に示す投射角 90° の場合では、試料 AA と AB には 45° の場合と同様に穴が発生していたが、直径が約 6mm とやや小さかった。また、試料 AA, AB, BB には投射角 45° のときと同様に 1mm 以下の小さな穴が生じていた。試料 BB~DD は、スチール球の衝突により損耗していることが目視で確認できた。試料 DE と EE は、ショットが衝突した痕跡を僅かに確認できる程度であった。セラミックスのような脆性材料の典型的な摩耗率と投射角の関係は、投射角が 80° から 90° の間で摩耗率が最大となると

いわれている⁷⁾。一般的に脆性材料のエロージョン摩耗は、投射角 90° に近くなるほどショットの衝突による材料の割れや欠落が生じやすくなるためと考えられている。

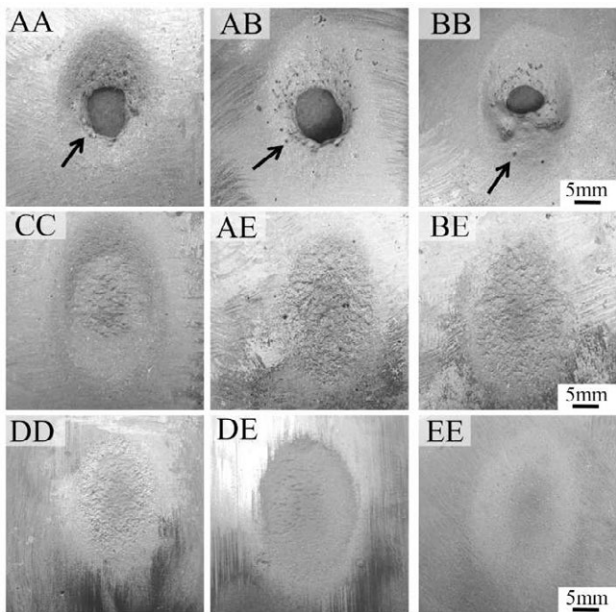


Fig.8 Appearances of specimen surface after erosive wear test at angle of 45 degrees using steel shot.

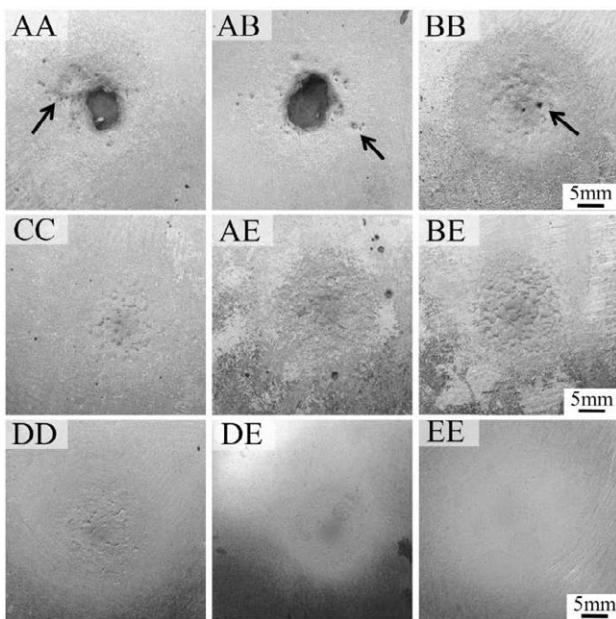


Fig.9 Appearances of specimen surface after erosive wear test at angle of 90 degrees using steel shot.

しかしながら、Fig. 7 に示したように本実験では投射角 90° よりも 45° の方が摩耗率は高くなった。これまでに報告されているエロージョン摩耗試験におけるショット投射量は 10kg 程度であることが多く^{10, 16)}、それに比べて本研究の摩耗試験はショット投射量が 100kg であり過酷な条件であると言える。このような

条件では、試料に大きな損耗を伴うことから、投射角 90° よりも 45° の方が試料に当たるショット範囲が広がり、そのため損耗する体積が相対的に大きくなった結果であると考えられる。一方、Fig. 7 に示したように、試料 EE では、投射角 90° の方の摩耗率が低くなった。これは、微細な SiC で構成される焼結体ではエロージョン摩耗特性が著しく向上するので、本研究における過酷な条件下でも、むしろ十分に耐え得る条件となり、投射角が高い 90° の方が摩耗率は低くなったと考えられる。

Fig. 10 に焼結組織中の SiC 面積率、SiC 粒子間距離および SiC 粒径の関係を示す。SiC 面積率は SiC 粒径には依存せず、概ね一定値 (約 65%) となり、SiC 粒径の増加とともに粒子間距離は増加することが確認された。粒子間距離は最小で約 $3\mu\text{m}$ (試料 EE)、最大で約 $95\mu\text{m}$ (試料 AA) となることがわかった。本摩耗条件では SiC 粒子間距離を $20\mu\text{m}$ 以下にすることで、エロージョン摩耗率が大きく低下し、耐エロージョン摩耗特性は著しく向上することがわかった。

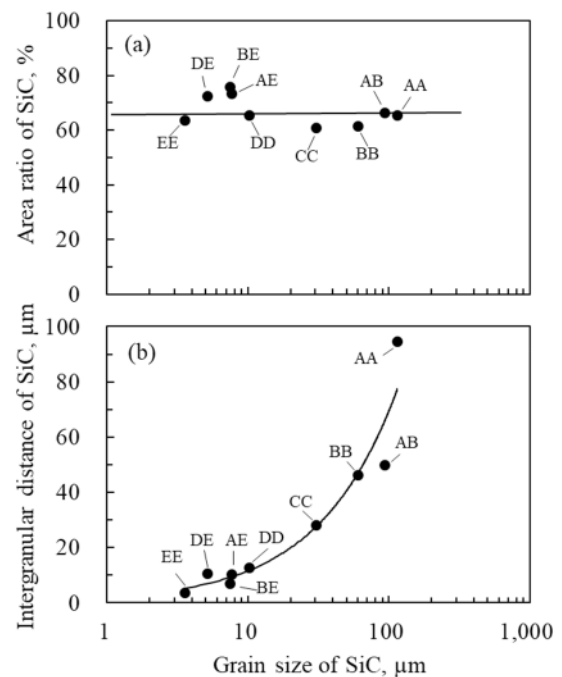


Fig.10 Relationships between (a) area ratio of SiC, (b) intergranular distance of SiC and grain size of SiC in second-sintered specimens.

3.3.2 アルミナグリットショットによる試験

投射角を 90° に固定した場合のエロージョン摩耗率に及ぼす組織中の SiC 粒径の影響を Fig. 11 に示す。粉末 E が増加するにつれて、組織中の SiC 粒径が約 $10\mu\text{m}$ から約 $3.5\mu\text{m}$ まで小さくなり、それに伴いエロージョン摩耗率は低くなった。摩耗率は試料 DD で $28\text{mm}^3/\text{kg}$ 、試料 EE で $17\text{mm}^3/\text{kg}$ となった。Fig. 12 に試料 EE におけるエロージョン摩耗試験後の試料表面の

レーザー顕微鏡写真を示す。Fig. 12の左写真は摩耗表面の起伏がやや大きく、いくつかき裂が見られた。右の拡大写真では、SiC粒子は確認されず全体的に細かい起伏が見られ損耗している様子が観察された。また、写真中の矢印が差すように10 μm 前後の窪みも観察された。

スチール球を用いた場合に比べて、アルミナグリットを用いたエロージョン摩耗率は3桁程度大きくなった。スチール球の場合は、いくつもの球が試料表面に衝突し、その衝撃により表面を徐々に破壊しながら損傷を与える。したがって、微小な剥離の蓄積により試料は損耗すると考えられる。一方、アルミナグリットの場合は、塊状であるため粒子の角が対象物を削ぐ効果により、試料に損傷を与えると考えられる。また、アルミナグリットはスチール球よりも粒子サイズおよび比重が小さいため試料に与える衝撃は小さいが、著しく高い硬度をもつ。さらに、アルミナグリットはスチールショットの体積で換算すると約2.5倍の体積効果をもつため、同じ投射重量でもアルミナグリットの方が大量に打ち出されることになり、エロージョン摩耗率が高くなると考えられる。

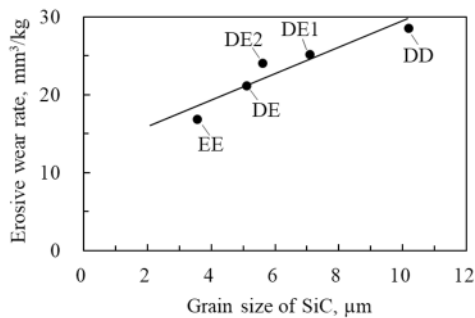


Fig.11 Effect of grain size of SiC on erosive wear rate using alumina grit shot.

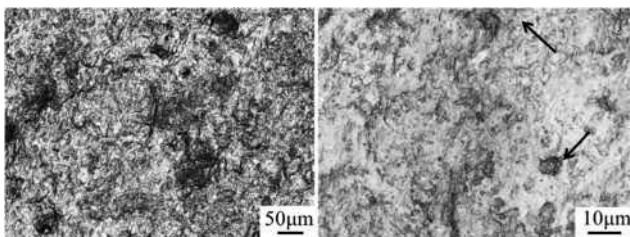


Fig.12 Micrographs of specimen surface of EE after erosive wear test using alumina grit shot. Arrows indicate cavities.

Fig. 13にアルミナグリットショットによるエロージョン摩耗試験に用いた二次焼結試料の組織中のSiC面積率、SiC粒子間距離およびSiC粒径の関係を示す。SiC粒径が変化してもSiC面積率は約65%と一定であった。一方、SiC粒径が大きくなるにつれてSiC粒子間距離は大きくなることが確認された。また、Fig. 14

に試料EEにおけるエロージョン摩耗試験後のSE像を示す。5 μm 程度の複数見られる粒は焼結後のSiCである。本来はFig. 4に示したようにSiCとSiは緻密な組織として確認されているが、摩耗表面ではSiCが粒として確認ができる。そのSiC粒子がむき出しになっている箇所もあれば、そのSiC粒の一部が剥がれ欠落してしまい窪みとなっている箇所も見られた。アルミナグリットを用いたエロージョン摩耗では、SiC粒子自体が摩耗しなくても、SiC粒子周辺のSi相が先行損耗することおよびショットの衝突で生じる亀裂がSi相を通して伝播することにより、SiC粒子が丸ごと欠落すると考えられる。したがって、スチール球を用いた場合と同様に、アルミナグリットによるエロージョン摩耗率を低下させるには、SiC粒径を小さくして均一に分散させ、SiC粒子間距離を短くすることが重要であると考えられる。

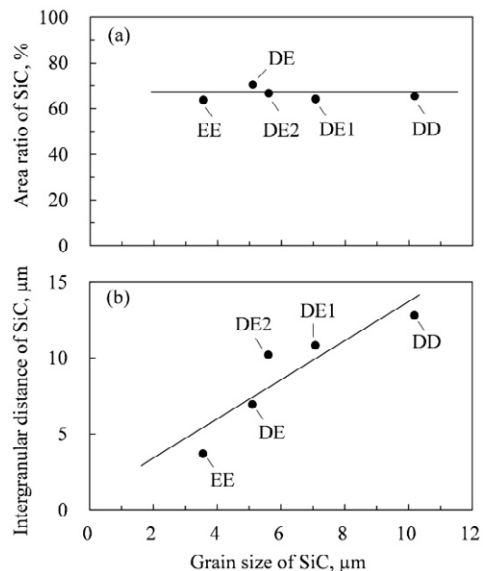


Fig.13 Relationships between (a) area ratio of SiC, (b) intergranular distance of SiC and grain size of SiC in second-sintered specimens for erosive wear test using alumina grit shot.

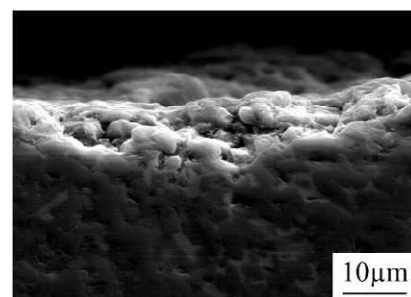


Fig.14 SE image of specimen surface of EE after erosive wear test using alumina grit shot.

4. 結言

原料SiC粉末の粒径を変化させて、SiC反応焼結体を作製した。得られた試料の組織を観察し、アプレシ

ブ摩耗およびエロージョン摩耗試験により、摩耗率に及ぼす組織の影響について検討を行った。その結果、以下のような知見が得られた。

- 1) 本焼結体試料の SiC 面積率は平均 65%であり、アブレシブ摩耗率は、焼結組織中の SiC 粒径や SiC 粒子間距離によらず一定値を示した。アブレシブ摩耗率は $2.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ を示し、SiC 二段反応焼結体は優れた耐アブレシブ摩耗特性をもつことがわかった。
- 2) エロージョン摩耗率は、組織中の SiC 粒径に大きく依存することがわかった。スチールショットで投射角 45° の場合、SiC 粒径が $115 \mu\text{m}$ のときの摩耗率は $28 \text{ mm}^3/\text{kg}$ であるが、粒径 $5 \mu\text{m}$ のときでは $0.1 \text{ mm}^3/\text{kg}$ を示し、摩耗率を 2 桁程度低下させることができた。
- 3) エロージョン摩耗率を低下させるには、微細な SiC 粒子を均一に分散させて SiC 粒子間距離を短くすることで、ショットによる Si の損傷を極力抑えることが重要であると考えられる。

参考文献

- 1) H. Tanaka: J. Ceram. Soc. Jpn 110 (2002) 877
- 2) A. Amanov, Y.S. Pyun, J.H. Kim and S. Sasaki: Tribology International 74 (2014) 28
- 3) Y. Hanada, Y. Sho, A. Yamamoto, T. Tokunaga and H. Era: J. JFS 91 (2019) 710
- 4) Y. Hanada, Y. Sho, A. Sonoda, H.G. Kang, H. Nagayoshi, A. Yamamoto and T. Tokunaga: Arch. Metall. Mater. 64 (2019) 1645
- 5) Y. Hanada, Y. Sho, A. Yamamoto, T. Tokunaga and H. Era: J. JFS 92 (2020) 8
- 6) S. Sasaki: Bull. Iron Steel Inst. Jpn 22 (2017) 17
- 7) K. Shimizu and K. Kusumoto: J. JFS 88 (2016) 234
- 8) S. Sasaguri, K. Yamamoto, Y. Yokomizo, K. Shimizu and Y. Matsubara: J. JFS 82 (2010) 667
- 9) Y. Nakajo, K. Shimizu, K. Kusumoto and H. Hara: J. JFS 88 (2016) 264
- 10) K. Ona, K. Shimizu and K. Kusumoto: J. JFS 88 (2016) 270
- 11) M. Iwasa and M. Kinoshita: J. Ceram. Soc. Jpn 108 (2000) 206
- 12) S.J. Cho, C.D. Um and S.S. Kim: J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1247
- 13) Y. Zhan and G. Zhang: Materials Letters 58 (2003) 4583
- 14) M.S. Suh, T. Hinoki and A. Kohyama: Tribology Letters 41 (2010) 503
- 15) S.K. Sharma, B.V.M. Kumar and Y.W. Kim: J. Korean Ceram. Soc. 53 (2016) 581
- 16) T. Funabiki, K. Shimizu, H. Hara, A. Ito and M. Shirai: Report of the 170th JFS Meeting 170 (2017)

技 術 論 文

光触媒・深紫外線・銀イオンの各種ウイルスへの不活化効果 Inactivation Effect of Antiviral Methods against Several Viruses



技術開発センター
第二開発室 主任技師
樋口 友彦
Tomohiko Higuchi

技術開発センター
第二開発室 主任技師
博士(工学) 裴 銀榮
Eunyoung Bae

要 旨

抗菌、抗ウイルスの手法として用いられる、光触媒、殺菌灯、銀イオンについて、3種類のウイルスで抗ウイルス効果を確認した。

ウイルスは *Influenza A virus (H3N2)*、*Feline calicivirus Strain F-9*、*Escherichia coli phage MS2* を用いて抗ウイルス試験を行った。

光触媒は *Feline calicivirus Strain F-9*、*Escherichia coli phage MS2* に対して不活化効果が高い傾向があった。殺菌灯は *Influenza A virus (H3N2)* に対して不活化効果が高い傾向があった。銀イオンは *Feline calicivirus Strain F-9* のみ不活化効果が認められ、他のウイルスに対しては不活化効果がほぼ見られなかった。

ウイルスの種類によって有効な抗ウイルス手法は異なっており、目的に応じた抗ウイルス手法の選定及び組み合わせが重要である。

Synopsis:

In this study, we have studied antibacterial and antiviral materials of various classes such as TiO_2 , silver ions, and deep ultraviolet (DUV) light source at 254 nm. We used the following three viruses for antiviral : *Influenza A virus (H3N2)*, *Feline calicivirus Strain F-9*, and *Escherichia coli phage MS2*.

The results showed that the photocatalyst had an excellent antiviral activity on the *Feline calicivirus Strain F-9* and *Escherichia coli phage MS2* viruses. The DUV had a high inactivating effect on the *Influenza A virus (H3N2)*. Further silver ions had an inactivating effect only on *Feline calicivirus Strain F-9*, and almost no inactivating effect on other viruses. Our results suggest that effective antiviral methods differ depending on the type of virus, and it is important to select and combine antiviral methods according to the purpose.

1. 緒言

昨今の新型コロナウイルス感染症の流行によって、衛生意識の高まりは以前にも増して大きくなっている。

当社は、光触媒技術を用いて空気清浄機 (MaSSC クリーナー) や抗菌タイル (MaSSC シールドタイル)、脱臭グッズ (キラエアー、キラクリーン) など、様々な抗

菌、抗ウイルス、脱臭、衛生関係の光触媒製品を商品化してきた。

これらの製品には光触媒技術を使用しているが、抗菌、抗ウイルスの手法として光触媒以外に深紫外線(波長 200nm~300nm)、有機系材料(塩化ベンザルコニウム、チアベンダゾール等)、無機系抗材料(銀イオン、銅イオン等)等が良く用いられている¹⁾。

本報では、これらの抗ウイルス手法の中から、①光触媒、②深紫外線を照射する殺菌灯(以下、DUV)、③無機系抗ウイルス材の銀イオン(以下、Ag⁺)の3種類を選定し、3種類のウイルスに対して、それぞれの抗ウイルス試験を実施した。それらの試験結果より、抗ウイルス手法による抗ウイルス効果の特徴を調査した。

2. 実験方法

2.1 使用ウイルス

使用したウイルスを Table 1 に示す。使用したウイルスは全て RNA ウィルスであり、エンベロープを持つ有膜ウイルスを1種、エンベロープを持たない無膜ウイルスを2種使用して抗ウイルス試験の対象とした。

Table 1 Summary of utilized various viruses

Virus	Classification of viruses	Envelope	Size ^{2)~4)}
<i>Influenza A virus (H3N2)</i> ATCC VR-1679	RNA virus	Have	80~120nm
<i>Feline calicivirus Strain F-9</i> ATCC VR-782	RNA virus	None	30~38nm
<i>Escherichia coli phage MS2</i> NBRC 102619	RNA virus	None	23~28nm

2.2 抗ウイルス手法

抗ウイルス手法は光触媒、DUV、Ag⁺の3種類を用いた。各手法の試験条件を Table 2 に示す。

光触媒はアナターゼ型酸化チタンで一次粒子径約 20nm、比表面積約 50m²/g の粉末を使用した。この粉末を任意の純水に懸濁し、濃度調整後、オートクレーブした。試験時にウイルス懸濁液に対して約 1.0g/L になるように光触媒懸濁液を滴下して試験に用いた。また、光触媒を励起させるための光源はブラックライト (FPL27BLB:SANKYO DENKI) を使用した。光強度は紫外線強度計 (UV POWER METER C9536-02:HAMAMATSU PHOTONICS K.K.) を用いて約 5.0mW/cm² に調整した。光照射時間は 60min、180min でウイルス感染価の減衰を確認した。

DUV は 6W 殺菌灯 (6W UVC:Coospider) を使用し、紫外線強度計 (UVC-254SD ST:サトテック) で光強度が約 1.0mW/cm² になるように調整した。*Influenza A virus(H3N2)* (以下、H3N2) を用いて事前試験を行ったところ、15sec の紫外線照射でウイルス感染価が検出下限未満 (<10pfu/mL) となり、5sec の紫外線照射でウイルス感染価が約 1/5,000 となったため、抗ウイルス試験の紫外線照射時間は 5sec とした (Fig.1)。

Table 2 Experimental conditions of antiviral method

Antiviral method	Material	Conditions	Concentration
Photocatalyst	Anatase type titanium oxide (P.S.20nm, SSA.50m ² /g)	Black light 5.0mW/cm ² , Irradiation time 60min, 180min	1.0g/L
DUV	Germicidal lamp	1.0mW/cm ² , Irradiation time 5sec	-
Ag ⁺	Silver nitrate	Darkness, Reaction time 60min, 180min	2.0mg/L

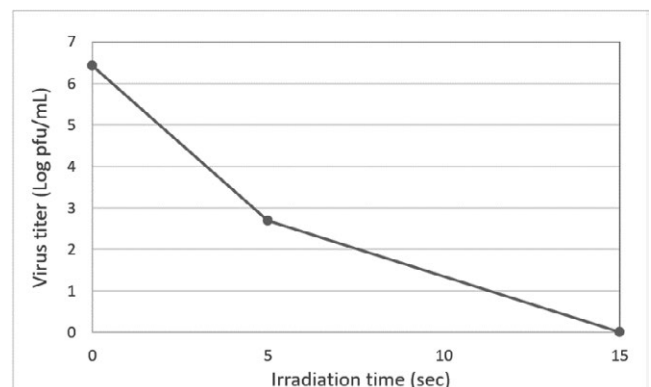


Fig. 1 Virus infectivity titer : Titer of virus as a function of exposure time to DUV

Ag⁺は硝酸銀 (99.8%,富士フィルム和光純薬) を任意の純水に希釈して銀イオン濃度を調整して使用した。*Escherichia coli* ATCC 8739 (以下、E.coli) 及び H3N2 を用いた事前試験の結果、E.coli は 5μg/L の銀イオン濃度で 180min の反応時間後の生菌数が約 1/2 に減少、50μg/L の銀イオン濃度で生菌数が約 1/1,000 に減少、100μg/L の銀イオン濃度で生菌数が約 1/10,000 に減少、250μg/L の銀イオン濃度で生菌数が検出下限未満 (<10cfu/mL) となった (Fig.2)。

H3N2 は銀イオン濃度約 150μg/L で 180min の反応時間後のウイルス感染価が約 20%減少、約 2.0mg/L の銀イオン濃度でウイルス感染価が約 40%減少した (Fig.3)。抗ウイルス試験に用いる銀イオン濃度は事

前試験の最高濃度である 2.0mg/L とした。また、銀イオンとの反応時間は 60min、180min で抗ウイルス試験を行った。

を行い、ウイルス感染価を測定することで、自然減衰についても確認を行った。

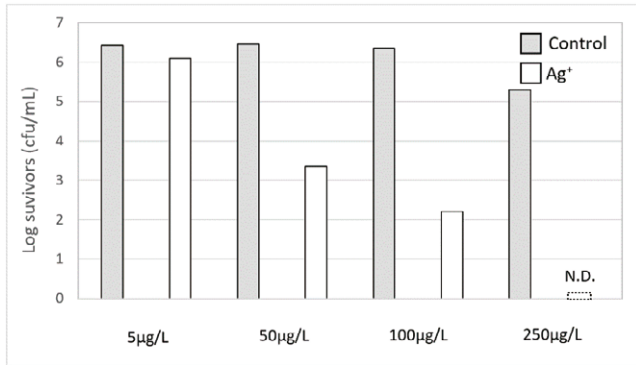


Fig. 2 Antibacterial activities of Ag⁺ ions on the E. coli

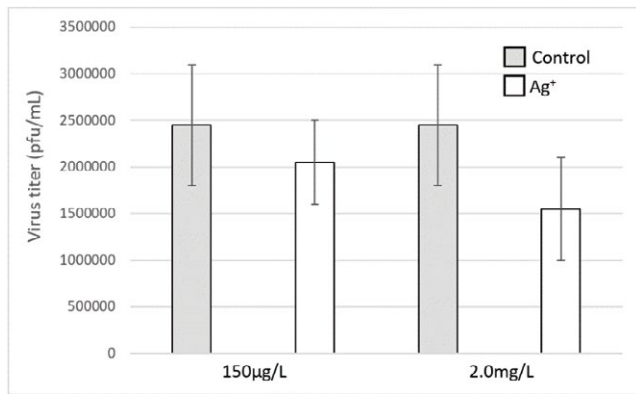


Fig. 3 Antiviral activities of Ag⁺ ions on the influenza virus

Table 3 Virus host and medium conditions

Virus	Virus host	Culture medium	Top ager
<i>Influenza A virus (H3N2)</i>	MDCK RCB0995	DMEM +10%FBS +1%NEAA +0.03Trypsin	DMEM +1%NEAA +0.03%Trypsin +0.01%DEAE-Dextran +0.75%Agar
<i>Feline calicivirus Strain F-9</i>	CRFK JCRB9035	DMEM +10%FBS +1%NEAA	DMEM +1%NEAA +0.01%DEAE-Dextran +0.75%Agar
<i>Escherichia coli phage MS2</i>	<i>Escherichia coli</i> NBRC106373	NB + 5%NaCl	NB + 5%NaCl +5%Agar

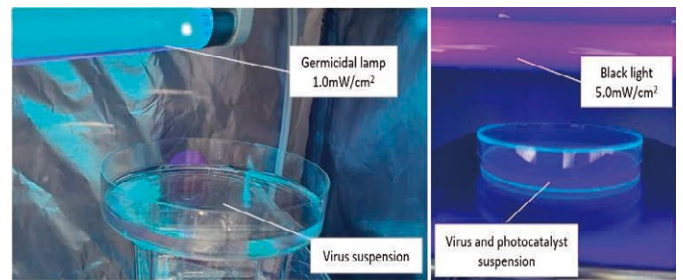


Fig. 4 Picture of the experimental setup with DUV and photocatalyst

2.3 抗ウイルス試験方法

抗ウイルス試験に用いるウイルスの宿主として用いた細胞と培地を Table 3 に示す。ただし、*Escherichia coli phage MS2* (以下、MS2) については、宿主として用いた細菌と培地を示す。

ウイルス感染価の測定はプラーク測定法を用いた。

プラーク測定法のウイルス希釈液に MS2 は PBS (-)、MS2 以外の 2 種類のウイルスは維持培地 (DMEM) を使用した。

培養条件は、MS2 は 35°C で 1 日間培養、H3N2 と *Feline calicivirus Strain F-9* (以下、FCV) は CO₂ 濃度 5% 雰囲気 で 37°C × 2 日間培養とした。

宿主にそれぞれのウイルスを感染させ、ウイルスを回収し、ウイルス懸濁液の原液を作製した。ウイルス懸濁液は 10⁴~10⁷ pfu/mL の濃度で増殖させたウイルス原液を純水で 10 倍希釈し、10³~10⁶ pfu/mL としたものを試験に用いた。

抗ウイルス手法毎に 10mL のウイルス懸濁液を φ90mm×15mmH シャーレに入れ、抗ウイルス試験を行った (Fig.4)。また、暗所に保管したブランクのウイルス懸濁液も準備し、60min、180min でのサンプリング

3. 結果及び考察

3.1 H3N2 の抗ウイルス試験結果

H3N2 の抗ウイルス試験結果を Fig.5、Fig.6 に示す。

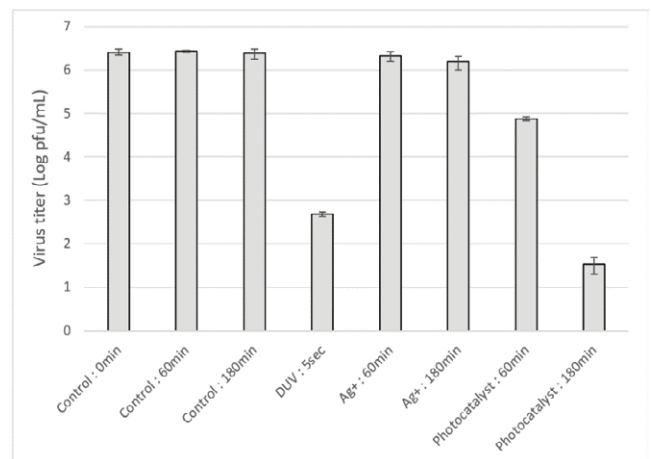


Fig. 5 Antiviral activity against H3N2

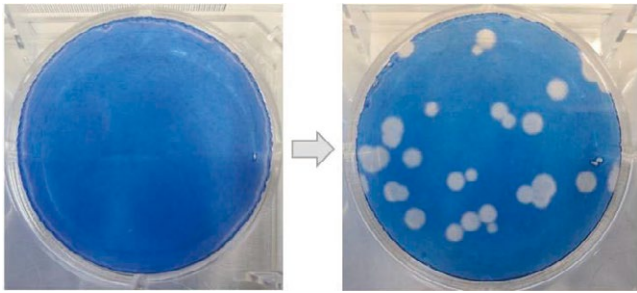


Fig. 6 Plaque morphology in MDCK cells infected with H3N2 virus

H3N2の抗ウイルス試験を行ったところ、DUVはわずか5secの紫外線照射でウイルス感染価が約1/5,000となった。Ag⁺は60minの反応時間でウイルス感染価が約20%減少し、180minの反応時間でウイルス感染価が約40%減少した。光触媒は60minの反応時間でウイルス感染価が約1/30に減少し、180minの反応時間でウイルス感染価が約1/70,000にまで減少した。

3.2 FCVの抗ウイルス試験結果

FCVの抗ウイルス試験結果をFig.7、Fig.8に示す。

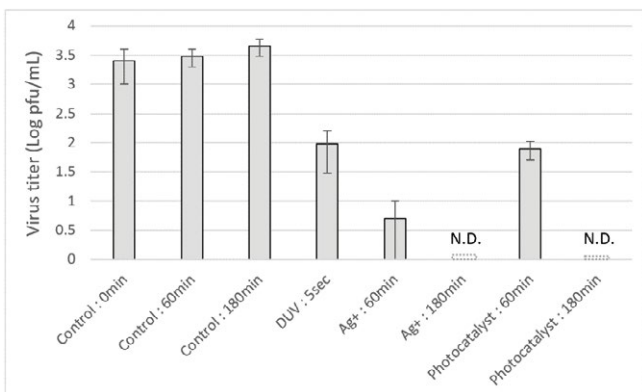


Fig. 7 Antiviral activity against FCV

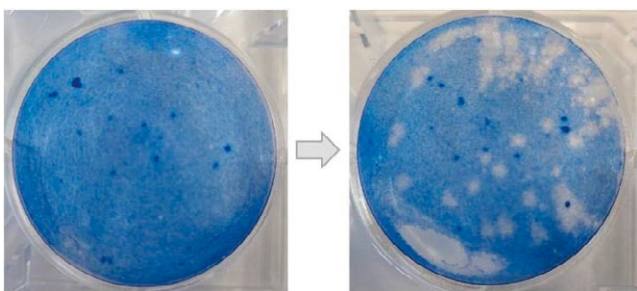


Fig. 8 Plaque morphology in CRFK cells infected with FCV

FCVの抗ウイルス試験を行ったところ、DUVは5secの紫外線照射でウイルス感染価が約1/30になった。Ag⁺は60minの反応時間でウイルス感染価が約1/600に減少し、180minの反応時間でウイルス感染価が検出下限未満(<10pfu/mL)となった。光触媒は60minの反応時間でウイルス感染価が約1/40に減少し、180min

の反応時間でウイルス感染価が検出下限未満(<10pfu/mL)となった。

3.3 MS2の抗ウイルス試験結果

MS2の抗ウイルス試験結果をFig.9、Fig.10に示す。

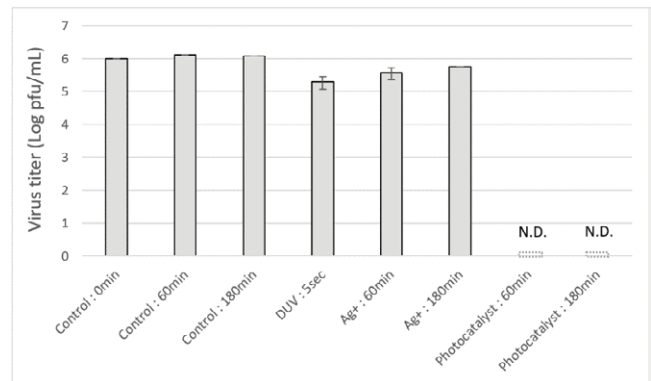


Fig. 9 Antiviral activity against MS2

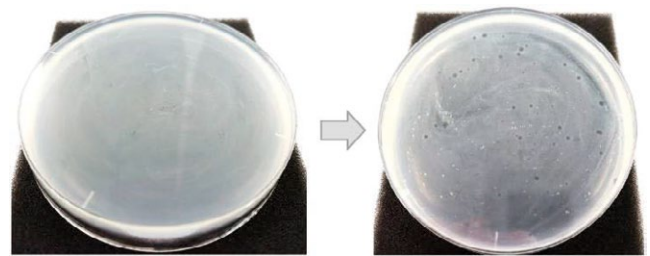


Fig. 10 Plaque morphology in E. coli cells infected with MS2 virus

MS2の抗ウイルス試験を行ったところ、DUVは5secの紫外線照射でウイルス感染価が約1/5減少した。Ag⁺は60minの反応時間でウイルス感染価が約1/3に減少し、180minの反応時間でウイルス感染価が約1/2となった。光触媒は60min、180minの両方の反応時間でウイルス感染価が検出下限未満(<10pfu/mL)となった。

3.4 ウイルスの種類による抗ウイルス手法の効果比較

ウイルスの種類と抗ウイルス手法毎の試験結果をFig.11、Fig.12、Fig.13に示す。ただし、Ag⁺、光触媒の試験結果は反応時間180minの結果を示す。

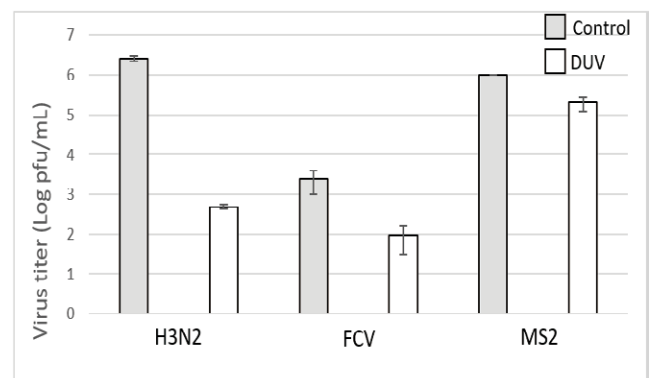


Fig. 11 Antiviral activity of DUV against viruses

DUV は H3N2 には 3 桁以上の大きなウイルス感染価の減少効果が見られた。FCV 及び MS2 には 0~1 桁程度のウイルス感染価の低減効果となっており、H3N2 と比較すると DUV の抗ウイルス効果は低かった。

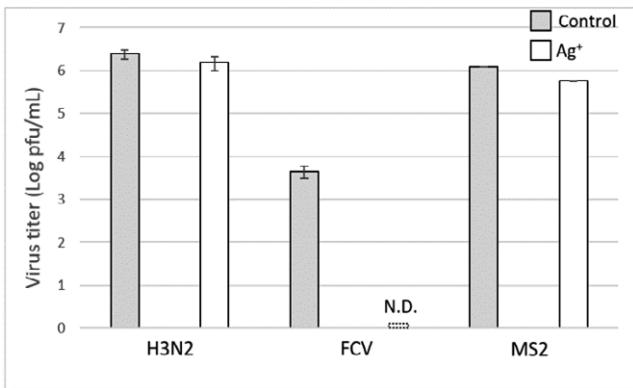


Fig. 12 Antiviral activity of Ag⁺ ions against viruses

Ag⁺は FVC に対して 3 桁以上の大きなウイルス感染価の減少効果が見られた。H3N2 及び MS2 には 0~1 桁程度のウイルス感染価の低減効果となっており、FVC と比較すると Ag⁺の抗ウイルス効果は低かった。

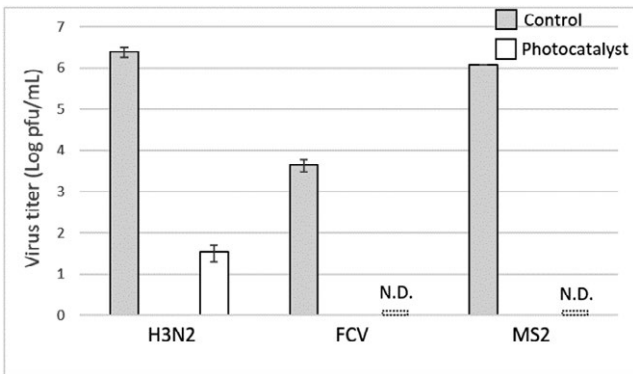


Fig. 13 Antiviral activity of photocatalyst against viruses

光触媒はすべてのウイルスに対し 3 桁以上の大きなウイルス感染価の減少効果が見られた。

Fig.11、Fig.12、Fig.13 の抗ウイルス試験結果をまとめたものを Table 4 に示す。

Table 4 The comparison of antiviral properties of various viruses

Virus	Decrease of virus titer (Log pfu/mL)		
	DUV	Ag ⁺	Photocatalyst
<i>Influenza A virus (H3N2)</i>	3.72	0.20	4.85
<i>Feline calicivirus Strain F-9</i>	1.42	3.65	3.65
<i>Escherichia coli phage MS2</i>	0.7	0.32	6.08

4. 結言

DUV、Ag⁺、光触媒の 3 種類の抗ウイルス手法を用いて、3 種類のウイルスの抗ウイルス試験を行ったところ、以下の結果が得られた。

- 1) DUV の抗ウイルス効果は H3N2 に高いウイルス不活化効果を発揮した。FCV 及び MS2 は H3N2 と比較するとウイルス不活化効果が低いものとなった。H3N2 はエンベロップを持ち、最表面のスパイクタンパク質が DUV によって変性されることで迅速に不活化されたと考えられる。エンベロップを持たない FCV、MS2 は DUV がウイルスの再表面であるカプシドを通過した後、RNA を変性する必要があるため、不活化に時間がかかると考えられる。
- 2) Ag⁺は FCV のみ高いウイルス不活化効果が認められた。FCV はウイルス感染価のイニシャルが他の 2 種類のウイルスと比較して少なく、銀イオンとウイルス粒子の比率が他の抗ウイルス試験と比較して銀イオンのバランスが多いため、不活化効果が認められた可能性がある。事前試験の結果からも細菌と比較して、ウイルスは銀イオンで十分な不活化効果を発揮するためには、多量の銀イオンを必要とする可能性があると考えられる。
- 3) 光触媒は全てのウイルスに対して高いウイルス不活化効果が得られた。エンベロップを持たず、粒子径が小さいウイルスである FCV 及び MS2 に対して不活化効果が高い傾向が見られた。

本報の試験結果より、ウイルスの種類によって各種抗ウイルス手法の不活化効果に違いがあることが分かった。目的によって抗ウイルス手法を選択、若しくは組み合わせる必要がある。本試験データを今後の当社抗菌抗ウイルス製品の開発に活かしていきたい。

参考文献

- 1) 富岡 敏一: 抗ウイルス・抗菌 製品開発 基礎、作用メカニズムから評価、認証、商品化まで、(株)エヌ・ディー・エス (2021) 27
- 2) T. Noda, Native morphology of influenza virions. *Front Microbiol.*, 2012, 2, 1-5.
- 3) M. J. Hosie and M. J. Conley, Feline Calicivirus (Caliciviridae), *Encyclopedia of Virology*, 4th edition., 2021, 2, 294-299.
- 4) Y. Wu, Y. D. Liang, K. Wei, W. Li, M. Yao, J. Zhang, S. A. Grinshpun, MS2 Virus Inactivation by Atmospheric-Pressure Cold Plasma Using Different Gas Carriers and Power Levels, *Applied and Environmental Microbiology.*, 2015, 81, 996-1002.

技 術 論 文

ディッピング塗装に適した酸化チタンスラリーの開発 Development of Titanium Oxide Slurry Suitable for Dipping Coating



技術開発センター
第三開発室
原田 知典
Tomonori Harada

技術開発センター
第三開発室リーダー
博士(工学) 山本 清司
Kiyoshi Yamamoto

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

要 旨

当社が取り組んでいる塗装皮膜形成技術の一つであるディッピング塗装は、被施工物を塗装スラリー溶液の中に浸漬させ、引き上げる塗装方法であるが、塗装溶液面の状態が成膜に影響を与えるため、適切なスラリーの調製方法及び最適な分散状態の維持が望まれる。そこで本研究では、スラリー溶液に対して超音波照射及び pH 調整剤の添加により、酸化チタンの分散性の向上を試みた。これらの改良により、ディッピング時の障害となる沈降が抑えられ、なおかつ長期間保存が可能な酸化チタン含有シリカゾルスラリーが作製できたことが確認されたので報告する。

Synopsis:

Dipping coating is one of FUJICO's painting film formation technologies, it is a painting method which precipitates a workpiece in a painting slurry solution and pulls it up. But, since the coating solution surface affects the formation of the film, it is necessary to maintain an appropriate slurry preparation method and optimal dispersion state. Therefore, in this study, we tried to improve the dispersibility of titanium oxide by irradiating the slurry solution with ultrasonic waves and adding a pH adjuster. It was confirmed that these improvements made it possible to prepare a titanium oxide-containing silica sol slurry that can be stored for a long period of time while suppressing sedimentation, which is an obstacle during dipping.

1. 緒言

現在、当社では表面改質技術に関して溶射以外の塗装皮膜形成技術の開発にも取り組んでいる。光触媒を含む固体材料を基材表面に固定化する技術としては、多くの調整方法があり、その中の一つにディッピング塗装がある。ディッピング塗装は吊りした被施工物を塗装スラリー溶液の中に浸漬させ、引き上げることで容易に基材表面に塗装可能な方法である。溶液濃度

や引き上げ速度により、膜厚制御が容易であり、異形基材への加工も容易である点が特徴である。これらの利点から、複雑な形状を持つ空調機用熱交換フィンに対し親水性光触媒をディッピング塗装することで、凝縮水による通風抵抗の増加といった課題を解決することが期待される²⁾。

しかしながら、ディッピング塗装は塗装溶液面の状態が成膜の出来に影響するため、スラリーは分散が良

好で静置時にも成分が安定であることが望まれる。また、一般的に光触媒皮膜をディッピング法により成膜を行う場合、固定用バインダー溶剤と混ぜて塗装する必要があるが、有機系のバインダー溶剤を使用すると、光触媒によりバインダー材料が劣化し耐久性に問題が生ずる可能性がある。さらに、有機系の添加物についても同様に分解されて、狙った効果が発揮できない場合がある。そのため、先行研究³⁾では無機であるシリカを、ゾル-ゲル反応によって酸化チタンのバインダー材料として用いる試みがいくつか報告されている。しかしながら、この方法で作製したスラリーは、光触媒反応とゾル-ゲル反応により、塗装に使用可能な期間が短いことが課題となっている。

これらのことから、本研究では超音波照射と添加物により酸化チタンの分散性を向上させ、ディッピング塗装に最適な酸化チタン含有シリカゾルスラリーの改良を試みた。また、塗装溶液を長期保存した際の粒度分布と、静置時の溶液中の沈降の度合いを比較することで、ディッピング塗装に使用可能な酸化チタン粒径と保存安定性の関係について考察した。

2. スラリー中の粒度分布による安定性評価

2.1 目的

開発初期の問題として、調整したスラリーを長時間保持した際に Fig. 1 に示すようにスラリーが液相と堆積部に分離する現象が確認された。ディッピング時にスラリーの分離が発生すると皮膜異常の原因となることから分離を抑えることが急務である。分離しやすいスラリーについてはスラリー中の粒子が凝集している影響が大きいと考えられる。

このため、塗装スラリー調製直後の粒度分布と、長期間保存時の粒度分布を測定し、併せて静置時の沈降度合いを比較することで、ディッピング塗装に適した酸化チタン粒径の範囲を推定し、塗装溶液の保存安定性について検証した。

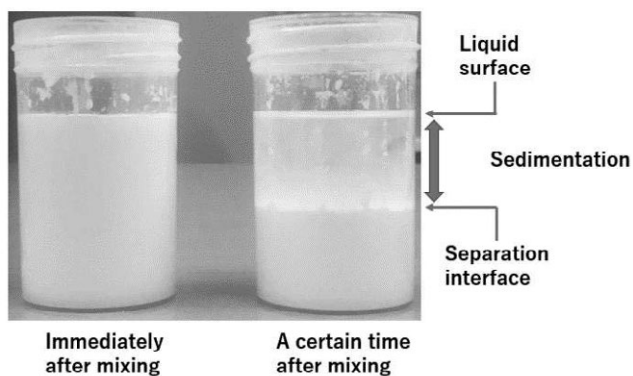


Fig. 1 Slurry sedimentation with passing time.

2.2 測定対象及び測定方法

以下の条件の試料①～⑥を調整した。

- ① 希釈用エタノールに酸化チタンを混合させた後、超音波を5分間照射し分散させた予備分散液
- ② シリカゾルバインダー溶剤単体
- ③ ①、②を混合し攪拌、調製した直後のスラリー
- ④ 調製後1週間が経過した③のスラリー
- ⑤ 調製後12週間が経過した③のスラリー
- ⑥ ⑤に再び超音波を5分間照射したスラリー

本研究で材料とする酸化チタンはルチル型結晶構造（一次粒子径18nm）を使用した。

超音波の照射は、超音波洗浄機（KAIJO、フェニックスレジェンド FM75206、共振周波数78kHz）を使用し、1200Wの出力で超音波をスラリーに照射した。

スラリー中の粒度分布測定については、粒子径測定器（大塚電子、nanoSAQLA）を用いて粒度分布を計測した。測定条件は、シリカゾルバインダー溶剤がエタノールを多く成分として含んでおり、条件設定簡便化のため、溶媒をエタノール100%の条件に設定して測定した。また、測定粒子の粒径範囲は1nm~10μm、各測定の積算回数は25回、測定環境は25°Cで行った。

2.3 結果及び考察

2.3.1 スラリーの粒度分布

①～⑥の各試料の個数割合に対する粒度分布を測定した結果を Fig. 2 と Table 1 に示す。併せて、本試験の試料を数分または一日静置した際に見られた沈降挙動を、3つの溶液パターンに分けて Fig. 3 に示す。

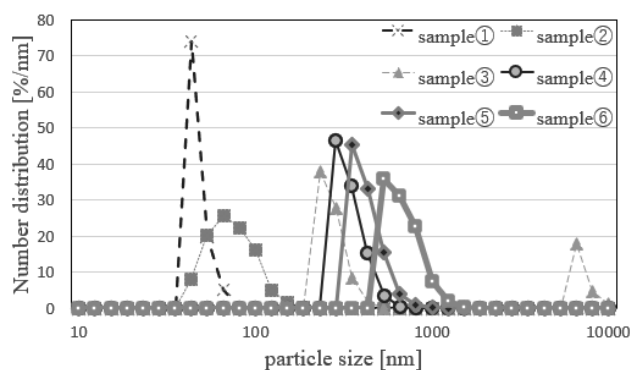


Fig. 2 Particle size distribution with respect to the number of particles.

Table 1 Median particle size of each sample

Analysis sample	d10 [nm]	d50 [nm]
①	36.1	40.4
②	44.1	63.7
③	198.0	253.0
④	241.6	290.9
⑤	298.2	361.3
⑥	458.9	587.0

希釈用エタノールに分散させた予備分散液（試料①）では、溶液中の酸化チタン粒子のメジアン径 d_{50} は 40nm となり、粒度分布では鋭いピークが見られた。これは、超音波照射により酸化チタン粒子が十分解膠しているためであると考えられる。この試料①を攪拌後 3 分間静置した場合、分散液中の酸化チタン粒子は層として沈降し、Fig. 3 に示す (III) の溶液のように、上層部に無色透明層と下層部に酸化チタンを多く含む白色堆積層となる明瞭な界面を持った分離が起こった。さらに、1 日放置した場合は、(VI) の溶液のように液面と分離界面の差がさらに広がった。

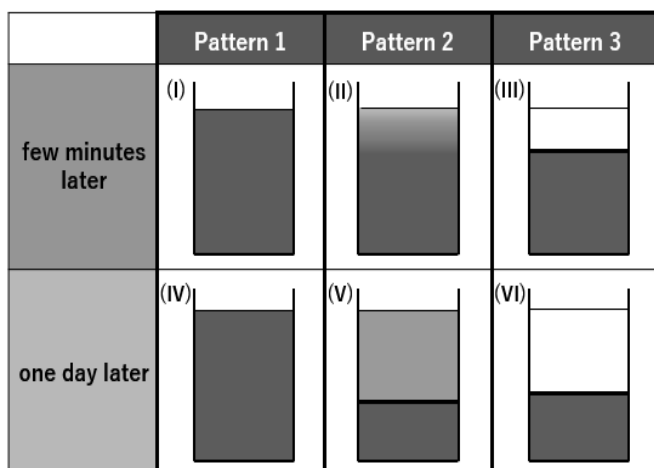


Fig. 3 Difference in solution state depending on the storage time.

シリカゾルバインダー溶剤（試料②）は、目視では無色透明で固形物や時間経過による相分離等は見られなかったが、粒度分布では d_{50} が 64nm で、35nm から 200nm と広範囲の粒径を持つピークがあることが確認された。このピークはシリカゾルに由来すると考えられる。

試料①、②を混合し攪拌して調製した塗装スラリー（試料③）の粒度分布では、分散が不十分なために凝集したとみられる約 $6\mu\text{m}$ の粒径が大きい粒子の分布と、 d_{50} が 253nm の粒子の分布の 2 つのピークが見られている。試料③のメジアン径については、エタノール単体に分散させた試料①より粒径が大きくなっていることが確認された。また、3 分間静置させたスラリーの状態については Fig. 3 の (I) の溶液のように、目視ではスラリーの分離は見られなかった。一方、1 日静置して保存した場合には、ほとんど (IV) のように安定な溶液となっていたが、辛うじて分離境界が確認できる堆積層の形成がわずかに確認された。上層部のスラリーが白色であったことから、エタノールの場合（試料①）と比べ上層部にも酸化チタン粒子が安定して分散していると考えられる。

2.3.2 保存期間がスラリーに与える影響

試料③を 1 週間常温で保管したスラリー（試料④）は、調整直後（試料③）では 2 つに分かれていたピークが一つになっていることが確認された。約 $6\mu\text{m}$ の粒径のピークが消失していることから、時間経過で分散が不十分だった凝集体が解膠したと考えられる。一方で、スラリー中の粒径のピーク d_{50} は 291nm に増加しており、分散していた酸化チタンの凝集が少し起こっていると考えられる。この試料④を攪拌後 3 分間静置した場合、調製直後のスラリーと同様に目視でのスラリーの分離は確認されなかったが、わずかに堆積沈殿が確認できた。さらに 1 日静置保存した場合、上層部の白色液層と同色の堆積層が形成された。液層と堆積層の境界は試料③を 1 日静置した場合と比較してより鮮明になっており、スラリー中の粒子が凝集した影響が示唆された。

次に調製直後から 12 週間常温保管したスラリー（試料⑤）の d_{50} は 361nm と増加した。攪拌後 3 分間静置した場合、Fig. 3 に示す (II) の溶液のように、液面付近の色が薄くなっている様子が確認された。さらに 1 日静置保存した場合、白色堆積層を形成する一方で上部液層は堆積層と比べ明らかに色が薄く半透明になった。これらの結果は、スラリー中に分散していた酸化チタン粒子の一部が時間経過で再凝集し、粒径の増大に伴い堆積層に移ったことを示唆している。

2.3.3 超音波照射がスラリーに与える影響

時間経過により酸化チタン粒子が凝集したスラリーをディッピング塗装に使用すると、スラリーから引き上げる際に液面付近でスラリーの状態の変化が起こり得るため、意図した酸化チタン濃度より薄い皮膜が形成する可能性がある。

よって、粒径の増大に伴い堆積層に沈降した酸化チタン粒子を再分散させるため、再び予備分散液作製時に使用した超音波を 5 分照射した試料⑥を調整した。この試料の粒度分布を測定したところ、Table 1 に示すように d_{50} は 587nm と急激に増加する結果となった。また、攪拌後静置した場合、1 分と経たずに沈降分離が確認され、3 分後には Fig. 3 の (III) 溶液のように上層部の液層が無色透明となった。上層部の液層から酸化チタン特有の白色が消失したことは、酸化チタン粒子の多くが下層部の沈降層に移動したことを示している。さらに 1 日静置すると、沈降はより明確になり、無色透明な上部液層はさらに広がった。バインダー溶剤と混合する前の予備分散液に超音波を照射した際は酸化チタン粒子が数十ナノオーダーまで解膠しており、分散挙動が異なることから、バインダー溶剤がスラリー中粒子の凝集に影響している可能性を検討した。

本研究でスラリーに超音波を照射した場合、スラリー温度が上昇する傾向にあったことから、超音波照射

によって発熱が起こったと考えられる。今回の測定で使用したバインダー溶剤には、シリカゾルの前駆体としてシリカアルコキシドが含まれている。先行研究によると、シリカアルコキシドはゾル-ゲル反応において、加水分解及び重縮合反応中の温度を上昇させると、反応速度がアレニウスの式に従って増大し、ゲル化時間が短くなるという結果が報告されている⁴⁾。

このことから、調製後のスラリーに超音波の照射を行った場合、スラリー中のバインダー成分であるシリカアルコキシドの加水分解及び重縮合反応が促進され、酸化チタン粒子を含む凝集体が生成し、粒径の増大や明瞭な沈降分離を起こしたと考えられる。また、試料③→④→⑤と調整後時間が経過するにつれ粒径が増加、沈降分離が明瞭になり、沈降時の上部液層が透明化していったことについても、同様にゾル-ゲル反応が進んだ結果であると考えられる。つまり、⑤からさらに長期間保存した場合、沈降さらに進行し、上部液層がより透明なスラリーになっていたと考えられる。保存期間と沈降の相関から、バインダー溶剤と混ぜたスラリーの沈降は、Fig. 3のPattern1→Pattern2→Pattern3という流れで沈降が進んでゆくことが示唆されている。これらのことから、試料⑥の粒径の増大はシリカゾルバインダー溶剤のゲル化によるものであり、バインダー溶剤添加後のスラリーにおいて、超音波照射に伴う発熱によってゾル-ゲル反応が促進し、スラリー内粒子を凝集させる方向に働く可能性があることが示唆された。よって、バインダー溶剤添加後のスラリー中における凝集体を超音波照射で再分散させることは困難であるため、酸化チタン粒子は予備分散液の段階で予め十分に分散させることが重要であると考えられる。また、ディッピング塗装では、Fig. 3の(I)や(IV)の溶液のように液面が時間変化に対して安定なスラリーが望ましい。現状、調製直後のスラリー(試料③)と調整後1週間が経過したスラリー(試料④)で、この安定な状態が保たれており、保存期間の長期化に伴い沈降分離が明瞭になっていった。よって、スラリー中の酸化チタン粒子を粒径200 nm～300 nmに分散及び維持させることで、ディッピング塗装に適したスラリーを少なくとも1週間は維持できると考えられる。

3. pH調整による粒子の分散安定性の評価

3.1 目的

スラリーを調製した時点で十分に小さい粒径に保つことが出来れば、酸化チタン粒子の沈降が著しくなる粒径に凝集することが抑制できることが期待され、これにより長期間ディッピング塗装溶液として使用することが出来るのではないかと考えた。

水溶液中の粒子の分散性についてはpHが強く影響を与えることが知られている^{5,6)}。ルチル型結晶構造の酸化チタンの等電点はpH6.7⁶⁾と中性付近に持つため、

強酸性、強アルカリ性水溶液では等電点との差が大きくなり、粒子の静電反発に寄与するゼータ電位がより大きくなる。これによって、酸化チタン粒子がより小さい粒径で安定してスラリー中に存在出来るようになり、分散しやすい傾向となる。

このため、本章ではpHの調整を目的として強酸と強塩基の調整剤を酸化チタンの予備分散液に加えることで、スラリー中における酸化チタン粒子の分散性の向上及び粒子の凝集の抑制を試みた。問題点として、有機溶剤は水溶液と異なり、正確なpHの測定が困難な点が挙げられる。そのため、添加前のpH調整剤のpHの測定を実施し、混合スラリーのpHは直接測定せず、強酸性の調整剤を加えた場合と強塩基の調整剤を加えた場合での沈降挙動の比較から考察を行った。

3.2 測定方法及び測定対象

酸化チタンの予備分散液(試料①)に対して3種類のpH調整剤(塩酸、硝酸、エチレンジアミン)を加えたのち、バインダー溶剤(試料②)と混合して作製したスラリーの粒度分布の測定を実施した。併せて、一定時間静置した状態での沈降度合いの確認を行った。pHの測定はpH試験紙(MACHERY-NAGEL, MN90510)で行った。粒子径測定については、2章と同様の条件で実施した。本章では以下の3つの条件を測定対象として試料作成を行い、評価を行った。

- ⑦ 塩酸(和光、35.0～37.0 wt%)を加えてpH3に調整済の予備分散液を使用したスラリー
- ⑧ 硝酸(関東化学、60.0～61.0 wt%)を加えてpH1に調整済の予備分散液を使用したスラリー
- ⑨ エチレンジアミン(和光、99 wt%)を加えてpH10に調整済の予備分散液を使用したスラリー

3.3 結果及び考察

3.3.1 pH調整スラリーの粒度分布

⑦～⑨の各試料の個数割合に対する粒度分布の測定結果を、2章で測定した試料①～③の結果と併せてFig. 4とTable 2に示す。

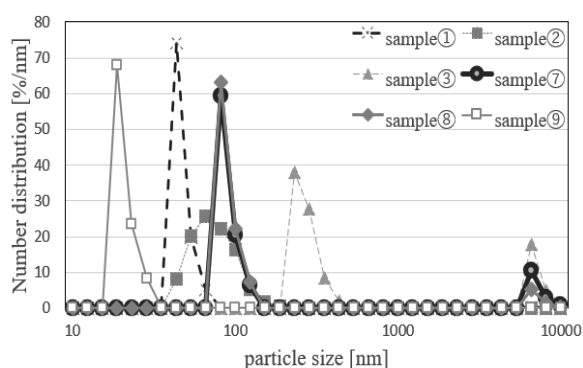


Fig. 4 Particle size distribution for each preparation condition.

Table 2 Median particle size of each preparation condition

Analysis sample	d10 [nm]	d50 [nm]
①	36.1	40.4
②	44.1	63.7
③	198.0	253.0
⑦	68.2	78.5
⑧	68.0	77.7
⑨	15.7	17.7

pH 調整剤を加えた試料⑦～⑨は、いずれも pH 調整剤無添加の試料③と比べ大幅に d50 が小さくなった。特に、エチレンジアミンを添加した試料⑨では、エタノールに分散させた試料①と比較しても小さい値となり、使用する酸化チタン粒子の一次粒子の粒径とほぼ同じ値となった。

3.3.2 pH 調整剤が沈降度合いに与える影響

粒度分布では pH 調整済スラリーが未調整スラリーと比べ小さな粒径分布を示していたが、1 日静置した場合、未調整スラリーと同じ静置時間が経過した調整済スラリーについては Fig. 5 のような沈降現象が確認され、液相と堆積層との分離が、より顕著となり、Fig. 3 の (VI) の溶液と同じ状態を示した。

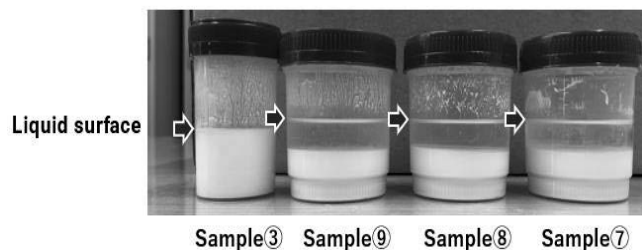


Fig. 5 Sedimentation by caused pH control.

この結果から、前節の粒度分布の測定において、pH 調整した試料⑦、⑧、⑨については、正確に測定できていない可能性が考えられた。特にスラリー中に含まれる酸化チタン粒子の粒径が粒子計測測定装置の測定範囲 1 nm～10 μm よりさらに粒径が大きい状態になっている可能性が示唆されたため、以下のような措置を行い、検証を行った。

各試料のスラリーをフィルタリング性能が 5 μm の濾紙 (アドバンテック東洋、定性濾紙 No2) で濾過を行うことで、測定範囲外の凝集体を分離し、濾液の色合いを確認した。

その結果、pH 調整剤を加えた試料⑦～⑨は、1 時間の濾過で濾紙上に大量の残渣が残った。特に、硝酸を

加えた試料⑧とエチレンジアミンを加えた試料⑨では、濾液が透明になり、酸化チタン特有の白色が見られなかったことから、ほとんど全ての酸化チタン粒子が濾紙を通過できずに濾紙上に残渣として残ったと考えられる。塩酸を加えた試料⑦は、濾液がわずかに白色に濁っていたため、試料⑧、⑨と比べ酸化チタンが濾液中に残っていると考えられる。

このことから、Fig. 4 および Table 2 に示される試料⑦～⑨の粒度分布については、スラリー全体の粒度分布の結果を反映しているのではなく、残渣が取り除かれた濾液部分にわずかに含まれる酸化チタン粒子の粒度分布の結果を示していたと考えられる。

pH 調整剤を加えた試料で酸化チタン粒子が分散されることなく、大量に凝集される現象が起こった要因として、pH を変化させることにより、シリカアルコキシドのゾル-ゲル反応が急速に進行し、バインダー剤がゲル化した影響が強く表れたことが示唆された。

バインダー溶剤原液 (試料②) の pH はメーカーの公称値で pH 3.8 となっている。バインダー溶剤に酸化チタンの予備分散液や pH 調整剤入り予備分散液を加えると、混合スラリーの pH が変化し、溶剤中のシリカアルコキシドのゾル-ゲル反応が進むと考えられる。

シリカアルコキシドのゾル-ゲル反応は加水分解反応と縮合重合反応の 2 種類あり、加水分解反応は以下のような形で反応が進み、重縮合反応は加水分解の過程で生じたシラノール基の縮合によって進行する。

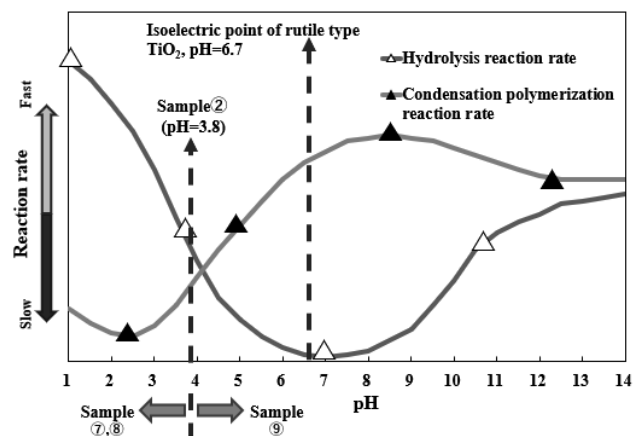
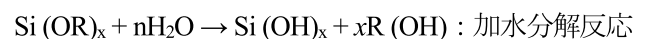


Fig. 6 Effect of pH on the reaction rate of Si-based alkoxides.

Fig. 6 にバインダー剤の成分であるシリカアルコキシドの反応速度と pH の相関を示す。シリカアルコキシドは pH4 以下の低 pH 領域では、加水分解反応速度の方が大きいため、アルコキシドは完全に加水分解され、前駆体が多く生成される。しかしながら、本試験のスラリー中には酸化チタン粒子が多く含まれるた

め、この前駆体は酸化チタン粒子を基本骨格とするゲルを形成し、これらの凝集した二次粒子は沈降してしまっただと考えられる。

また pH4 以上の領域については、加水分解反応速度が小さいため、前駆体が形成されにくい状態のため、重縮合反応も進まず、ゲル化が起こりにくい領域である。しかしながら、酸性下で加水分解を終了した状態のスラリーをこの領域の条件にもって来た場合には、酸性下で生成された前駆体により、重縮合反応が促進され、分子量の大きいシロキサンポリマーが形成され、この凝集体が沈降する。本試験で使用したバインダー溶剤は pH が 3.8 であるため、pH を大きく塩基寄りにしたことで、前駆体の重縮合反応により、酸化チタン粒子と共に凝集体が沈降してしまっただと考えられる。

以上のことから、pH1 の予備分散液を使用した試料⑧の場合、シリカアルコキシドの加水分解反応が急激に進んだために、スラリー内の酸化チタンを含む凝集体が多く生成されたと考えられる。

pH10 の予備分散液を使用した試料⑨の場合、前駆体の重縮合反応が進んだために、スラリー内の酸化チタンを含む高分子体が多く生成されたと考えられる。

塩酸を加えた試料⑦の濾液が若干白濁していたのは、予備分散液が pH3 であり、試料⑧の場合と比べバインダー溶剤原液の pH3.8 からの変化が小さかったことで、ゾル-ゲル反応が比較的ゆっくりと進行し、一部の酸化チタン粒子が濾液にわずかに残っていたと推測される。

この結果から、pH 調整剤を添加することにより、酸化チタン粒子の分散性を向上させ、スラリーの沈降を抑制するという方法に関して、バインダー溶剤に含まれるシリカアルコキシドのゾル-ゲル反応が pH を変化させることによって促進され、凝集体を生成しやすくなることから、本研究においては pH 調整によるスラリーの最適化は困難であるという結果が得られた。

4. 結論

本研究では、超音波照射による酸化チタンの分散と pH 調整剤により、ディッピング塗装の障害となる沈降を抑えることにより、最適な酸化チタン含有シリカゾルスラリーへの改良を試み、以下のような結果が得られた。

- 1) スラリーは保存期間の長期化に伴い、ゾル-ゲル反応が進行し、沈降分離を起こすスラリーへ変化することが確認された。酸化チタン粒子はシリカ系バインダー溶剤中で 200nm~300nm の粒径に分散させると、少なくとも 1 週間程度は塗装に使用可能であると考えられる。
- 2) 調製後スラリーに超音波照射処理を加えた場合、それに伴う発熱によりゾル-ゲル反応が促進され、却って粒径が大きくなり、酸化チタン粒子が堆積する結果となった。

- 3) pH 調整剤によってスラリーの pH を強酸性に変化させると、シリカアルコキシドの加水分解反応が急激に進み、スラリー内の酸化チタンを含む凝集体が多く生成され、より沈降が引き起こされる結果となった。
- 4) 強塩基の pH を添加した場合、前駆体の重縮合反応が進むため、スラリー内の酸化チタン粒子を含む分子量の大きいシロキサンポリマーが形成され、この凝集体が沈降した。
- 5) ディッピング塗装用の酸化チタンスラリーを作製する場合、バインダー溶剤原液の pH を考慮する必要があり、酸化チタン予備分散液の段階で予め十分に酸化チタン粒子を分散させることが好ましい。

参考文献

- 1) 吉本哲夫：光触媒膜の新展開 光触媒の固定化法, 表面技術 50 (3), 1999, pp.242-246
- 2) 三代沢 良明：空調機用熱交換器の表面処理, 実務表面技術, 34 (6), 1987, pp.199-204
- 3) 吉岡 謙：ナノ分散技術を利用した防汚用光触媒コーティング膜とその耐久性, マテリアルライフ学会誌, 18 (3), 2006, pp.92-95
- 4) 横尾 俊信ほか：ゾル-ゲル法による機能性材料の合成, 日本金属学会会報第 27 (10), 1988, pp.775-783
- 5) 片山真宏：酸化チタンの表面処理と発現する機能, 表面技術, 70 (10), 2009, pp.494-499
- 6) 古澤邦夫：ゼータ電位の測定, ぶんせき, (5), 2004, pp.247-254
- 7) 土岐 元幸：ゾル-ゲル法のやさしい概要とその用途, 表面技術, 50 (2), 1999, p164 を引用し一部改変

新 製 品

新 技 術

空気消臭除菌装置 中型機 「Blue Deo ーブルーデオ M型ー」

1. はじめに

光触媒は光が当たることにより、水分と酸素から酸化力の強いフリーラジカルを発生させ、水や空気中の有害物質を分解し、水処理や空気浄化、抗菌、脱臭を行うことができます。弊社ではその光触媒をアルミ不織布などのフィルターに独自の技術（低温高速溶射技術）で成膜した光触媒フィルターを適用した商品開発を行っています。

2019年1月、弊社は光触媒フィルターを搭載した小型の空気消臭除菌装置（ブルーデオS型 図1）の販売を開始し、2021年9月までに約3万台を出荷しております。S型は推奨適用床面積8畳（当社基準）となっておりますが、販売当初から、お客様より、リビングでも使用できるような、もう少し広い畳数で使用できるタイプの新製品も切望されておりました。

そこで、2021年1月から推奨適用床面積20畳を目標とした、空気消臭除菌装置の中型機タイプであるブルーデオM型の開発をスタートしました。



図1 ブルーデオS型

2. 製品コンセプト

製品コンセプトを以下の4点に定めて、開発を進めました。

① 光触媒+抗菌金属によるダブル除菌

菌やウイルス、臭いの元となるガス成分を本体内部に取り込んで、光触媒+抗菌金属で元から分解するので、外部にオゾン、イオン、次亜塩素酸等を放出する方式ではなく安心・安全な製品を目指しました。

② 光触媒+活性炭フィルターによるダブル消臭

ブルーデオM型から消臭用に活性炭フィルターを採用し、まず強烈な臭いを活性炭フィルターで急速に脱臭し、次に光触媒で、活性炭フィルターではとりきれない微弱な臭いを消臭する、2段階構成による強力な消臭能力の実現を図りました。

③ 準HEPA フィルターの採用

1次フィルターであるプレフィルターで、大きなゴミ（粗ゴミ）を捕集した後に、集塵用の2次フィルターとして準HEPAフィルターを採用することで、高い集塵性能およびPM2.5に対する性能の向上を図りました。

④ 光源のLED化

ブルーデオS型では光触媒用の光源としてCCFL管を使用していますが、M型においては光源をLED化することで、製品の低消費電力化を図りました。

3. デザイン

デザインはデザイナーと協力しながらいろいろな案を出し、多くの人の意見を聞きながら決定しました。こだわりは、天面および脚の部分に木目調をあしらうことで生活の場によりマッチするようなデザインとなっております（図2）。



図2 ブルーデオ M型の最終デザイン

4. 製品仕様

主な製品仕様を表1に記載します。

表1 製品仕様

品名	空気消臭除菌装置		
ペットネーム	ブルーデオM型		
型名	MC-M101		
使用推奨畳数	20畳（リビング等）		
製品寸法	幅	300 mm	
	奥行き	350 mm	
	高さ	700 mm	
重量	約7.6 kg		
運転モード	弱	標準	強
風量	0.5 m ³ /min	1.2 m ³ /min	2.7 m ³ /min
消費電力	15 W	16 W	27 W
騒音値	20 dB	25 dB	40 dB
コード長さ	約1.8 m		

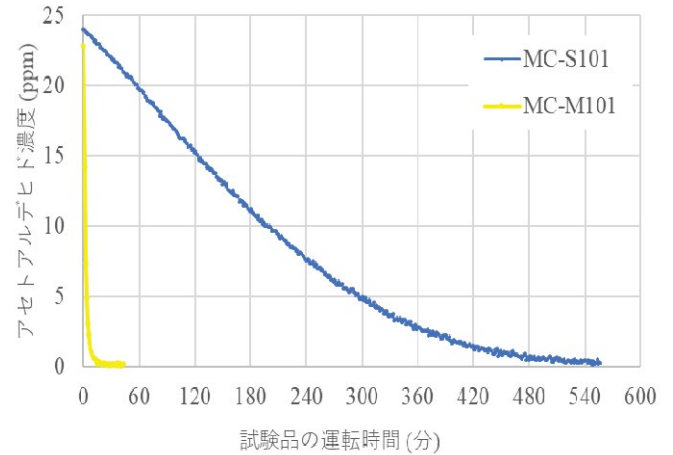
5. 性能

1) ガス分解性能（アセトアルデヒド）

アセトアルデヒドの分解性能は、初期濃度約23ppmが約8分で1ppmまで落ちていきます（図3）。

ブルーデオS型では、1ppmまで落とすために400分程度かかるため（図3）、活性炭フィルターを採用したこともあり、急速脱臭を実現しています。

ブルーデオS型と比較してもガス分解性能は、はるかに向上しています。



試験機関：(株)フジコー 若松響工場試験室

試験ガス：アセトアルデヒド

測定装置：INNOVA 光音響マルチガスモニタ

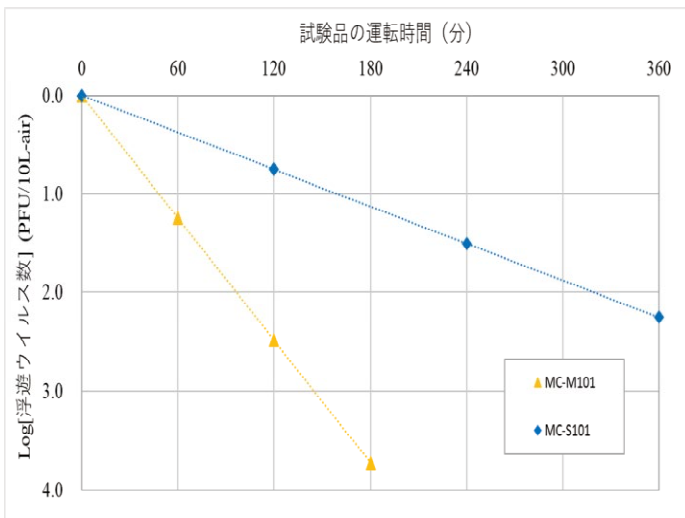
試験方法：1m³SUS チャンバー内で本体を標準モードで稼働

図3 ガス分解性能（アセトアルデヒド）

2) 集塵性能（浮遊ウイルス試験）

集塵性能向上およびPM2.5への対応として、1次フィルター（プレフィルター）の後段に2次フィルターとして準HEPAフィルターを採用しています。使用している準HEPAフィルターは0.3~0.5μmの微細な粒子をワンパスで95%以上除去できるものです。

ブルーデオS型では2桁減の時間が320分程度かかるのに対して、M型では約100分となっています（図4）。



試験機関 : (株) フジコー 若松響工場試験室
 試験ウイルス : 大腸菌ファージ
 試験方法 : JEM1467 に準拠
 25m³チャンバー空間内で培養したファージを噴霧および拡散させ、強モードで本体を稼働させて、ファージの減少数の変化を計測する。

図4 集塵性能 (ウイルス試験)

6. まとめ

ブルーデオシリーズはS型を2019年1月から販売開始し、今回新たにM型機を2021年11月から販売します。光触媒製品としても、空気消臭除菌装置としても認知度はまだまだですが、今後、たくさんの方に購入して頂き、効果を実感して頂けることを、開発者として願っています。

問い合わせ先

技術開発センター
 担当 : 柴田 将貴
 TEL 093-701-4500
 FAX 093-701-4501

大風量対応の除菌フィルターユニット FF6 (殺菌灯+アルミ不織布光触媒による 1Pass 除菌製品)

1. はじめに

新型コロナウイルス感染症 (COVID-19) のパンデミックに伴い、エアロゾルによる感染が注目されている。新型コロナウイルスの残存時間はエアロゾルで約3時間といわれており、エアロゾルによる感染の可能性が議論されている。

空間を除菌する必要性が求められている中、弊社ではダクト接続型の除菌装置として殺菌灯とアルミ不織布光触媒を使用し大風量を処理できる「除菌フィルターユニット FF6」を開発したので紹介する。

2. 除菌フィルターユニット FF6 の概要

1) 製品仕様

殺菌灯ユニット、アルミ不織布光触媒フィルター、中性能フィルターにて構成される装置の仕様を表1に示す。

表 1. 除菌フィルターユニット FF6 製品仕様

項目	仕様	
機種名	FF6	
電源	単相 200V 60Hz	
定格消費電力	1700W	
定格容量	3000VA	
外形寸法	1510mmW×1940mmD×621mmH	
設置方式	天井吊り	
標準処理風量	58 m ³ /min	
圧力損失	初期:170Pa 最終:250Pa	
質量	約 320kg	
除菌方式	殺菌灯+光触媒	
殺菌灯型式	GL-40	
殺菌灯本数	36 本	
光触媒 フィルター	サイズ	450mm×450mm
	枚数	36 枚
中性能 フィルター	仕様	抗菌・防カビフィルター
	枚数	2 枚



図 1 除菌フィルターユニット FF6 装置外観

2) 1Pass 除菌のメカニズム

本装置の 1Pass 除菌メカニズムを、図2に示す。2 μ m以下の小さな粒子は殺菌線照射により除菌・不活化する。2 μ m以上の大きな粒子はアルミ不織布光触媒フィルター表面に付着し、光触媒分解により除菌・不活化する。

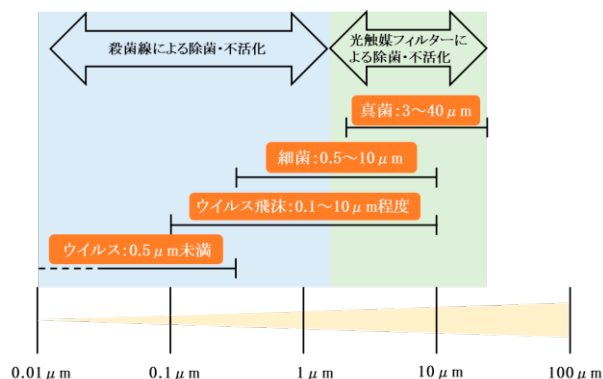


図 2 1Pass 除菌のメカニズム

3) 1Pass 除菌性能

本製品の開発にあたり、小型試験機にて 1Pass 除菌性能の試験を実施した。本製品の除菌性能は殺菌線量で決定されるため、製品と試験機の殺菌線量が同じとなる条件にて試験を実施し、室内に浮遊する一般細菌及び真菌において 1Pass 除去率 96% の性能を確認した。殺菌灯のみの製品では 1Pass 除去率が 88% であり、本製品はアルミ不織布光触媒フィルターを使用することでより高い除菌性能を発揮する。試験結果は図 3 に示す。

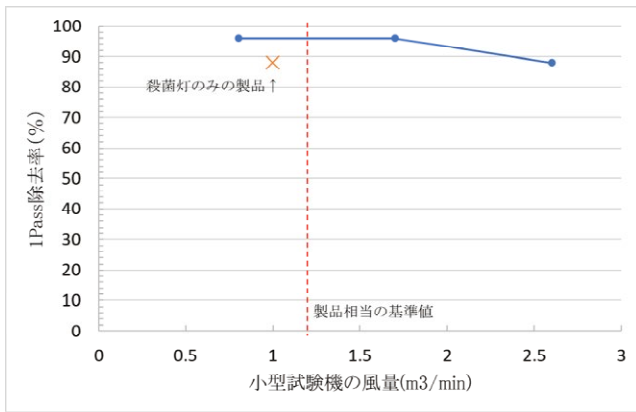


図3 室内に浮遊する一般細菌及び真菌の1Pass 除去率

3. 終わりに

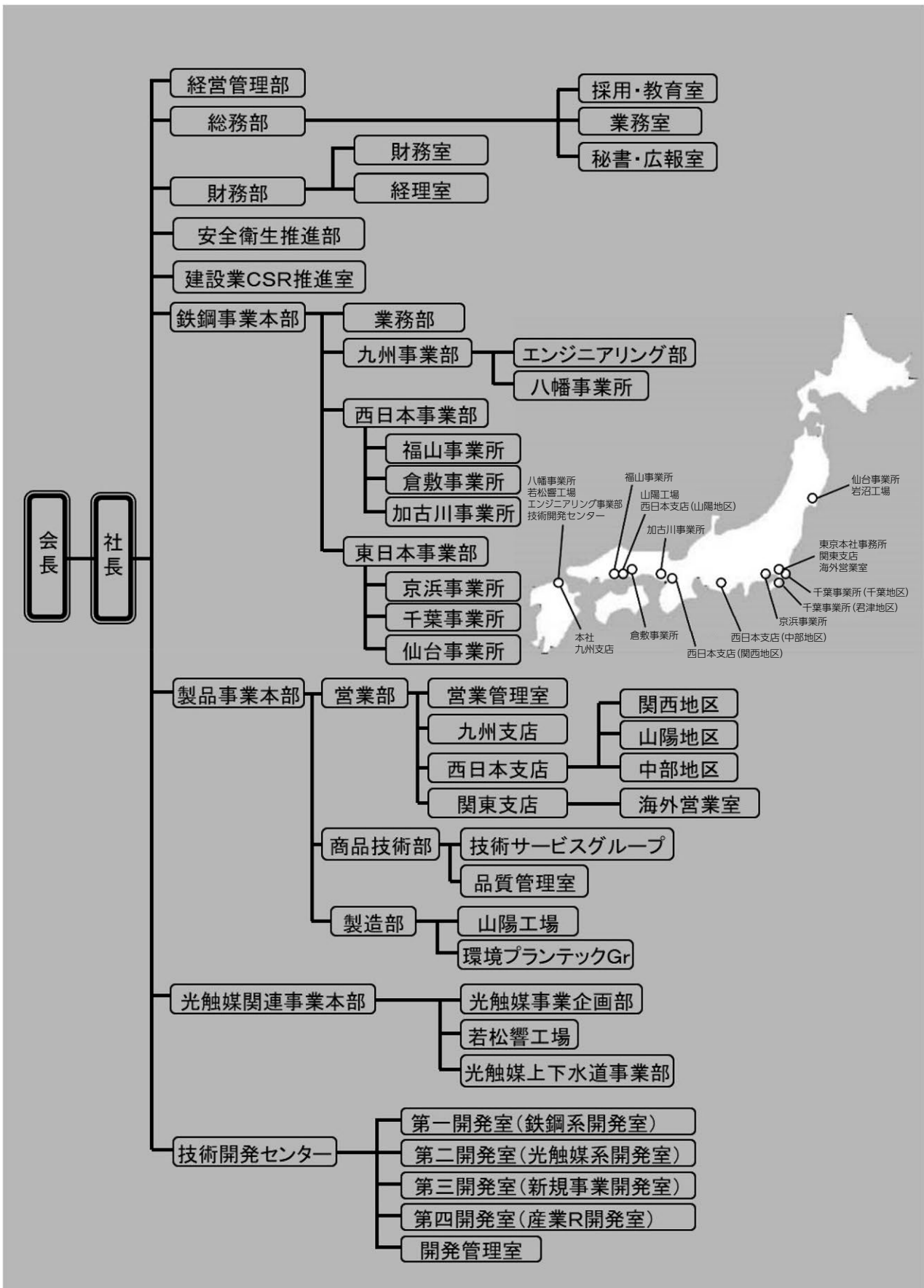
今後は、本装置を医療機関などの本格的な除菌性能が必要とされる施設への展開を目指している。

問い合わせ先

技術開発センター
 担当：石田 卓也
 TEL：093-701-4500
 FAX：093-701-4501

FUJICO 運営組織図

令和3年10月1日現在



FUJICO 事業所・工場所在地

令和3年10月1日現在

□本社

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

□東京本社事務所

〒103-0027 東京都中央区日本橋2丁目16番2号
KDX日本橋216ビル3階
☎ 03-6665-6721 FAX 03-6665-6723

□技術開発センター

〒808-0021 福岡県北九州市若松区響町1丁目110-10
☎ 093-701-4500 FAX 093-701-4501

■エンジニアリング部

□本部

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

□若松

〒808-0021 福岡県北九州市若松区響町1丁目110-5
☎ 093-701-4034 FAX 093-701-4035

□環境プランテックグループ

〒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

■工場

□岩沼工場

〒989-2421 宮城県岩沼市下野郷字新南長沼87-1
☎ 0223-24-2450 FAX 0223-29-2084

□山陽工場

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

□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スチール株式会社 棒線事業部 仙台製造所構内
☎ 022-258-4182 FAX 022-258-4183

□千葉事業所 君津地区

〒299-1141 千葉県君津市君津1番地
日本製鉄株式会社 東日本製鉄所 君津地区構内
☎ 043-952-0497 FAX 043-952-0498

□千葉事業所 千葉地区

〒260-0826 千葉県千葉市中央区新浜町1番地
JFEスチール株式会社 東日本製鉄所 千葉地区構内
生浜ラボ2F
☎ 043-262-4864 FAX 043-262-4329

□京浜事業所

〒210-0868 神奈川県川崎市川崎区扇島1-1
JFEスチール株式会社 東日本製鉄所 京浜地区構内
☎ 044-288-5565 FAX 044-288-5563

□加古川事業所

〒675-0137 兵庫県加古川市金沢町1番地
株式会社神戸製鋼所 加古川製鉄所構内
☎ 079-435-0393 FAX 079-435-9641

□倉敷事業所

〒712-8074 岡山県倉敷市水島川崎通1丁目
JFEスチール株式会社 西日本製鉄所 倉敷地区構内
☎ 086-448-3035 FAX 086-448-3037

□福山事業所

〒721-0931 広島県福山市鋼管町1番地
JFEスチール株式会社 西日本製鉄所 福山地区構内
☎ 084-941-0924 FAX 084-941-0937

□八幡事業所

〒803-0803 福岡県北九州市小倉北区許斐町1番地
日本製鉄株式会社 九州製鉄所 八幡地区(小倉)構内
☎ 093-561-2081 FAX 093-561-2083

■営業拠点

□九州支店

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

□西日本支店(山陽地区)

〒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(関西地区)

〒530-0001 大阪府大阪市北区梅田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

□西日本支店(中部地区)

〒460-0008 愛知県名古屋市中区栄2丁目1番10号
伏見7ビル501号室
☎ 052-218-7747 FAX 052-218-7748

□関東支店(含海外営業室)

〒103-0027 東京都中央区日本橋2丁目16番2号
KDX日本橋216ビル3階
☎ 03-6665-6721 FAX 03-6665-6723

■関連会社

□株式会社 アソートフジ 本社

〒808-0021 福岡県北九州市若松区響町1丁目110-10
☎ 093-701-5156 FAX 093-701-5157

□株式会社 アソートフジ 仙台事業所

〒983-0001 宮城県仙台市宮城野区港1丁目6-1
JFEスチール株式会社 棒線事業部 仙台製造所構内
☎ 022-786-1451 FAX 022-786-1451

□株式会社 クリエイトフジ

〒983-0001 宮城県仙台市宮城野区港1丁目6-1
JFEスチール株式会社 棒線事業部 仙台製造所構内
☎ 022-259-5390 FAX 022-259-5390

□株式会社 フジケア

〒803-0826 福岡県北九州市小倉北区高峰町3番3号
☎ 093-562-1116 FAX 093-562-1179

□株式会社 マスクフジコー

〒802-0077 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.29 令和3年12月1日

発行人 永吉英昭
発行所 株式会社フジコー
技術開発センター
〒808-0021 北九州市若松区響町1丁目110-10
☎093-701-4500 FAX093-701-4501



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。



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