

 FUJICO

技報「創る」

tsukuru

FUJICO Technical Report 2009

No.17



---

表紙の言葉  
**tsukuru** [創る]

独自の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。表紙は伝統工芸技術による陶芸作品で飾りました。“独自の技術開発”という弊社の開発理念をこの伝統工芸作品に託し、メッセージといたします。

---

#### 上野焼(あがのやき)

##### ■解説

上野焼は奥ゆかしく、上品な趣を持つと言われています。それは、茶の湯文化のわび、さびに通じるもの。豊前小倉藩主・細川忠興は、千利休からのわび茶の精神を継承し、利休十哲にも数えられた茶人大名。文禄慶長の役で渡来した李朝陶工・尊楷を招き、上野の地に窯を開きました。

同じ陶土から創られたものでも、出来上がるとそれぞれに異なった変化を見せる。陶工ひとり一人が自らの感性を信じて焼き、納得のいかないものは割り、求める形と色を求めていきます。

その繰返しのなかから、茶の湯の「わび、さび」の精神と作り手の感性の「きれい」が融合して上野焼の気品ある独特の趣が醸し出されます。(パンフレット「国焼茶陶・上野焼」より抜粋)

この作品は、庚申窯、高鶴亭一氏の「流動」という作品です。お問い合わせは、福岡県田川郡福智町上野2811「上野焼陶芸館」上野焼協同組合TEL0947-28-5864まで。

---

(写真提供:上野焼協同組合)

## 目次

巻頭言	・創造と変革へのあくなき挑戦 JFE 条鋼株式会社 社長 日野 光興	1
随想	・偶然の積み重ね 財団法人北九州産業学術推進機構 産学連携センター 産学連携 担当部長 富工 雅人	3
技術解説	・透過型電子顕微鏡を用いた材料解析 九州大学大学院工学研究院 材料工学部門 准教授 金子 賢治	5
	・铸造材料の組織設計のための状態図の活用 九州大学大学院工学研究院 材料工学部門 准教授 宮原 広郁	9
	・可視光応答型光触媒の環境衛生分野への応用 北九州市立大学 国際環境工学部 准教授 森田 洋 特任講師 福田 翼	15
技術論文	・熱間圧延ロール表面欠け落ち発生メカニズムの解析 園田 晃大、 姜 孝京、 牟 用煥、 永吉 英昭	20
	・熱間圧延用 CPC 特殊鋼ロール材の流動性、マイクロ組織及び機械的特性に及ぼす Ti 添加の影響 嵩 純孝、 梅田 陽平、 姜 孝京、 永吉 英昭	25
	・硫酸水溶液中における高速フレーム溶射皮膜の腐食挙動（第2報） 古田 博昭、 野村 大志郎、 増住 大地、 坂口 昇平	31
	・長尺パイプ肉盛用摩擦肉盛装置の開発及び肉盛部の耐食性評価 木村 健治、 吉永 宏、 寺村 敏一	36
	・2 段反応焼結法による SiC セラミックスの摩耗特性 花田 喜嗣、 吉永 宏、 藤田 和憲	43
	・光触媒溶射皮膜を用いた生活空間浄化製品の開発 樋口 友彦、 原賀 久人、 吉永 宏、 梅田 陽平、 山崎 健之	49
新製品・新技術	・溶融メッキ浴中のロール軸受 尾崎 健一	56
	・空気浄化用光触媒製品 松島 幸徳、 大野 京一郎	58
	・高殺菌製品 MaSSC シールド 松島 幸徳、 大野 京一郎	60
運営組織図		62
事業所・工場所在地		63

## CONTENTS

Foreword	Mitsuoki Hino	1
Memoir	Masato Tomiku	3
Commentary	• Characterization of Materials by Transmission Electron Microscopy Kenji Kaneko	5
	• Application of Phase Diagram for the Microstructural Development of Cast Materials Hirofumi Miyahara	9
	• Visible Light Sensitive Photocatalytic Applications to Environmental Sanitation Hiroshi Morita, Tsubasa Fukuda	15
	• Analysis of Small Spalling Mechanism on Hot Rolling Mill Roll Surface Akio Sonoda, Hyo-Gyoung Kang, Yong-Hwan Mo, Hideaki Nagayoshi	20
Technical Paper	• Influence of Ti addition on Fluidity, Microstructures, and Mechanical Properties of CPC Special Steel Alloy for Hot Rolling mill Sumitaka Take, Youhei Umeda, Hyo-Gyoung Kang, Hideaki Nagayoshi	25
	• Corrosion Behavior of HVOF Sprayed Coatings in H2SO4 Solution (No.2) Hiroaki Furuta, Daishiro Nomura, Daichi Masuzumi, Syouhei Sakaguchi	31
	• Development of Friction Surfacing Machine for Long Pipe and Evaluation of Corrosion Resistance for Friction Coating Kenji Kimura, Hiroshi Yoshinaga, Toshikazu Teramura	36
	• Wear Characteristics of SiC Ceramics Produced by Two-step Reaction Sintering Method Yoshitsugu Hanada, Hiroshi Yoshinaga, Kazunori Fujita	43
	• Development of Living Environmental Cleaning Products by Photocatalytic Spray Coatings Tomohiko Higuchi, Hisato Haraga, Hiroshi Yoshinaga, Youhei Umeda, Takeshi Yamasaki	49
	• Roll Bearing for Continuous Hot Dipping Pot Ken-ichi Ozaki	56
	• Photocatalytic Products for Air Purification Yukinori Matsushima, Kyoichiro Ohno	58
New Products New Technology	• “MaSSC-Shield” ,Materials with Strong Sterilization Capability Yukinori Matsushima, Kyoichiro Ohno	60
	Organization	62
Address		63

## 巻 頭 言

フジコー技報第17号によせて

### 創造と変革へのあくなき挑戦

JFE 条鋼株式会社  
社長

日野 光興  
Mitsuoki Hino



昭和 58 年に株式会社フジコーさんが、技術情報誌として、技報「創る」を発刊されて早 16 年で、今回が第 17 報ということになります。巻頭にあたり一言申し述べさせていただきます。

この技報「創る」も何冊か拝見させていただきましたが、相当水準の高い、多岐にわたる研究をされていることに感心するとともに、この技報が 17 年連続で発行し続けられること自体が、日頃の弛まぬ技術開発活動に裏付けられていることを示していると思います。さらに言えば、巻頭言の後に学術機関の先生方の投稿論文も数件掲載されていますが、先生方ともかなり深い技術交流を展開されておられると伺いました。実際に、技術開発の拠点となっている戸畑の「技術開発センター」は、平成 14 年に開設されましたが、ここには毎週のように、大学や企業の研究者の訪問があるようですから、常に最高の技術開発のため、日々切磋琢磨に努められていることは想像にかたくありません。

その学術機関の先生方と連携を保ちながら、さらに高度の技術開発を推進するために、フジコーさんは多くの公的補助金制度を活用されています。これは北九州市と（財団法人）北九州産業技術推進機構による「中小企業産学官連携研究開発事業」などであり、この開発事業から「省エネ型超音速溶射技術」や「TiO<sub>2</sub>皮膜利用の光触媒抗菌製品技術」などに見られる独創技術が生み出されているようです。

これらの事実、北九州エコタウンに位置するフ

ジコーさんがまさに「産学官の深い連携」の下に、独創的技術開発を推進する体制をとっていることを如実に示し、このことで“技術開発を経営の中心に据える”という社風も窺い知ることができます。

さてフジコーさんと当社のお付き合いは、昭和 48 年に当社の前身である吾嬭製鋼所・仙台製造所（現在の JFE 条鋼 仙台製造所）が稼動した時に遡ります。吾嬭製鋼所はオートアーク（自動通電）のはしりであった炉底攪拌付き電気炉と、当時としては最大の大断面 BLCC で操業を開始したため、フジコーさん発足当時の基幹技術である「鑄型修理」をお願いすることはほとんどありませんでした。したがって吾嬭製鋼所時代では稼動当初から「設備機械修理」、「製缶作業」、並びに「ビレット疵取り作業」を全面的にフジコーさんに委託し、大いに協力いただき、現在に至っております。建設を含めた稼動当初からの連携であったこと、さらには鑄型修理で長年培われたグラインダー技術をビレット鑄片の疵取り作業に生かしてもらったことなどから、当社の保全や工場と息のあった迅速かつ効率的な修理、製缶、品質保証に至るまでの各作業は、職場からも事務所スタッフからも、絶大な信頼が寄せられてきました。当社の仙台製造所の担当部所からも、いろいろ聞いておりますので、下記にいくつか事例を紹介致します。

・特殊で高度な溶接技量が復旧時間を左右するような工場トラブルが発生したときのことですが、保全部がフジコーさんに修理依頼を出した時には、既

に溶接技量 No.1 のベテランを修理時間帯に合わせ勤務変更されていたので、復旧が早まった事例。

- ・複雑で非定常な修理の際は、保全課長をはじめ現場の最前線まで全員一丸となって修理方法を検討、実践する体制を速やかに構築した事例。

- ・構内専用車両の荷台を改造し、応急修理器具・工具類を積載させ、独自の“緊急修理車”を考案し、連絡があればこの“緊急修理車”で現場へ急行し、迅速処置を可能にした創意工夫事例。

- ・構内の整然とした機械整備工場での作業も定評があり、リーダー以下の単位作業チームは、時間内目標達成のために、一心不乱に作業に努められ、外部者が話しかける間を見つめるのに苦勞する実態事例。

これらは全てフジコーさんならではの事例ですが、常日頃から現場を知り尽くし、突発修理や依頼作業に関して最高の対応をするにはどうすればよいかを、普段から問題意識を持っておられるからできることだと思います。このような高い意識は、昨年仙台で稼働開始した環境対応型電気炉エコアークにも発揮されました。

つまりエコアーク建設・稼働準備期に、仙台に先行して稼働中であった当社姫路製造所のエコアーク炉の見学をしたり、エコアークに関する資料を取り寄せ勉強会を開催するなどして、自発的に準備を進められた事実です。結果として、新型炉にも拘わらず突発対応でも迅速な支援をしてもらい、垂直立上げに協力して頂きました。

これらの事例は、鑄型修理が主体事業であった時代に連続鑄造（CC）化の拡大スピードを予測し、溶接、溶射、そして CPC（連続鑄掛クラッド）などのロール開発を強化した技術転換のように、常に先を考えて対処するフジコーさんの社風を示すものであると、感じ入る次第です。

独創的な技術開発においても、製造現場に密着した修理作業においても、常に、創造と変革で高い技術と効率を追求されるフジコーさんには、当社としても、また業界としても、期待するところは大きく、広範囲に及びます。ますますの貴社ご発展を祈念致しまして、巻頭のご挨拶に代えさせていただきます。

### 【履歴書】

ひの みつおき  
日野 光興  
昭和22年9月4日生

### 【学 歴】

昭和46年 6月 東京大学法学部卒業

### 【略 歴】

昭和46年 7月 日本鋼管株式会社入社  
平成 7年 7月 同社 鉄鋼総括部長  
平成11年 6月 同社 取締役  
平成12年 4月 同社 執行役員常務  
平成13年 4月 同社 執行役員専務  
平成15年 4月 JFEスチール株式会社 専務執行役員  
平成17年 4月 JFE条鋼株式会社 代表取締役社長

偶然の積み重ね

財団法人 北九州産業学術推進機構  
産学連携センター  
産学連携 担当部長  
(産学連携コーディネーター)



富工 雅人  
Masato Tomiku

私が(財)北九州産業学術推進機構(FAIS)でお世話になり、産学連携コーディネーター業務を始めて、早くも2年が過ぎました。その間、右も左も判らないまま、(株)フジコーさんをはじめとする企業の研究開発部門の多くの皆さん、またFAISの諸先輩や事務方の多大なる協力のおかげで、何とか業務をこなせて来たことを、日々感謝しているところです。

現在の仕事については、元の職場の先輩が、長年FAISに勤務され、平成19年6月で定年退職をされたことを受け、元の会社が後任として私を指名したことに拠ります。

2年前を思い出すと、財団法人・コーディネーターとは何だろう、何をやるのだろうかという疑問、自分で経験したことのない業務をやらねばならぬ不安などが頭の中を駆けめぐり、非常に不安定な精神状態で現業務をスタートしました。毎日が初めてのことばかりで、作成する資料が何故必要なのかも考えず、前任者の資料を常に正しいものとして対応をとり、自分の考えを仕事に加えることは出来ませんでした。

当時作成した資料を今見るとかなり多くの間違いに気がつきます。やっと現在の仕事になじんできたのではないかと感じております。

また、経験したことのない仕事であっても、過去の経験が生かせることを認識した2年間であったとも考えています。

私の仕事に関する過去の経験について、簡単に紹介いたします。小さい頃より科学に興味があり、当然のように工学部へ入学いたしました。3年生になると、教授の「つぶしがきく」との意見で機械工

学科に進みました。4年生になり研究室を選ぶとき、単純に「今は鉄の時代だ。」と鉄鋼材料の研究室を選択しました。

しかし、その研究室で与えられたテーマは、「粘弾性体のき裂伝播に関する研究」というウレタンゴムの強度に関するものでした。ポリウレタン樹脂を合成し薄いシート状に成形した物から短冊型の試験片を切り出し、 $-40^{\circ}\text{C}$ の低温で引張試験を実施する。き裂の伝ば状況を高速度カメラで撮影し、伝ば速度・ひずみ等の関連を調査するという内容でした。均一な温度条件を維持しながら長時間の実験が必要で、週2回の徹夜をほぼ1年間継続という生活を続けました。おかげで仕事に関しては忍耐力が出来たと思っています。研究内容自体は興味深いもので、かなりの研究成果をあげるお手伝いは出来たと思っていましたが、やはり鉄鋼に関する勉強がしたく、他の研究室へ移ることにしました。

その研究室は溶接技術に関する研究が主体で、当時、水中溶接(重力式、サブマージ式)、プラズマ溶射(セラミックス、自溶性合金等)、摩擦圧接(快削鋼、工具鋼等)などの研究テーマが有りました。そこで「MIG溶接法へ高周波誘導加熱によるワイヤ予熱を適用した、ステンレス鋼の肉盛溶接についての研究」をやらせていただきました。基礎知識のないまま、溶接装置メーカーのカタログを見て、肉盛溶接装置の構想を練り、自分でポンチ絵を描いて、大学のゴミ捨て場で使えそうな装置をあさり、溶接トーチ、ワイヤ送給装置、オシレーション装置、制御装置など全て手作りで作り上げて、非常に楽しく研究に打ち込んだのを、懐かしく思い出します。

今思えば、実験・研究をするよりも、旋盤、フライス盤、溶接、はんだごてを使って実験装置を作ることに興味を抱いていたようです。希望通り鉄鋼メーカーに就職し、北九州へ赴任致しました。会社から配属先の連絡があった日、私は研究室の仲間と卒業旅行の最中で、大分から博多へ移動するところでした。JRの窓から自身が就職予定の会社の看板を見つけ、北九州に事業所があることに驚いたその夜、実家から北九州勤務の連絡が入りました。

最初の仕事は、製鉄所の上工程の機械保全ということで、耐食・耐熱・耐摩耗の世界を経験し、続いて圧延設備の機械保全で機械要素・機構の勉強をさせていただきました。また、圧延設備機械設計も担当させていただき、設備建設プロジェクトを通じて、様々な設備の設計製作業務を実施するとともに、工場部門と重工メーカー、中小の鉄工所との橋渡しの調整業務も数多く経験することが出来ました。その他、発電所の運転管理業務、環境管理・廃棄物リサイクルに関する業務等様々な業務を経験いたしましたが、製品を作って売る仕事は出来なかったことを残念に思っております。

今まで述べたような様々な経験について、2年前現職につく前は、あくまでも大学、製鉄所という特殊な世界の中での経験であり、別の世界では役に立たないと考えておりました。

しかし、先輩の業務を引き継ぐことで始まった(株)フジコーさんのお付き合いの中で、現在担当をさせていただいております「摩擦肉盛」及び、「SiCセラミックス」という2件の研究開発テーマは、かつての研究室の研究テーマであり、且つ自身の研究テーマと非常に近いもの、また自身の職場での最初の仕事に深く関係したものでした。その他の担当案件も元の会社で経験した熱処理炉建設、伸線設備建設等の事例の組み合わせで対応可能でした。

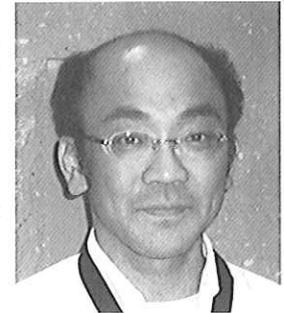
また、コーディネーター業務は、元の職場の設備建設プロジェクトの管理業務と非常に近い物でした。これらの事実は偶然ではありますが、今の仕事と私の何らかの因縁めいたものを感じてしまう出来事でした。

話は変わりますが、私は四国愛媛県で生まれ、父親の仕事の関係で高知県、愛媛県、神奈川県と転居を繰り返し、故郷と呼べるところが非常に不明確な人間です。就職により思ってもみなかった北九州に赴任して30年が過ぎ、結婚してから21年がたちました。子供は、小中高と全てを北九州で過ごし、北九州を故郷とし、羽ばたこうとしているところです。

これからも今の私を導いてくれたこれらの偶然を大切に、自身の経験を様々な分野に活かし、北九州の中小企業の皆様の事業化を目指した研究開発業務の支援に注力したいと思っております。

## 透過型電子顕微鏡を用いた材料解析

## Characterization of Materials by Transmission Electron Microscopy

九州大学大学院工学研究院  
材料工学部門  
准教授理学博士 金子 賢治  
Kenji Kaneko

## 1. はじめに

日常的に我々は、多くの金属・無機材料に囲まれています。生活基盤を支える鉄やアルミニウムといった金属材料や半導体や集積回路といった無機材料をはじめ、様々な結晶性材料なくして我々の生活は成り立ちません。これら多くの結晶性材料の特性に影響を与える因子として、結晶構造、元素組成、結合状態、粒子サイズや形態などがあげられます。これらの因子を制御することにより、期待される特性を持つ材料を創製することや特性を改善することが可能となります。また、不純物や添加物、それに伴う析出物の微細構造や形態も材料のマクロ的的特性を大きく左右します。つまり、材料解析によるこれらの因子の解明が、新材料の開発や特性の発現メカニズムを解明するために、重要な役割を担うこととなります(図1)。特に「材料解析の4W1H」、つまり、いつ(When)、どうして(Why)、どの元素が(Which)、どこに(Where)、どのように(How)存在しているか等の情報を、材料解析により解明することが重要となります。

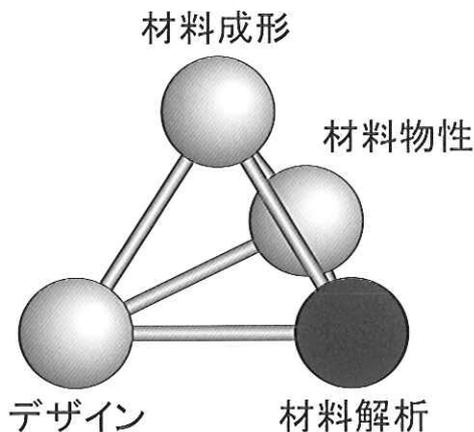


図1 材料工学の四面体

新規材料開発や特性改善もさることながら、安価で安定して材料を供給するためにも、製造過程や添加元素の制御が重要な因子として効いてきます。新規材料を的確にデザインし、原料の成形を行い、理想的な材料物性を出現させるためには、材料解析を原子スケールやナノスケールで行う必要があります。

## 2. 材料におけるTEMの役割 「ナノスケールへの近道」

透過型電子顕微鏡(TEM)は高電圧(100~3000kV)で加速した電子を直径3mmに加工した厚さ1 $\mu$ m以下の薄膜試料に照射し、電子と試料の相互作用により発生した信号を観察・分析することにより、試料中の構造や組成を解析する装置です。電子線の波長( $\sim 10^{-3}$ nm)は物体中の原子間距離より短くなるため、透過電子顕微鏡は原子の大きさ程度の空間分解能( $\sim 10^{-1}$ nm)を有していますし、当然のことながら光学顕微鏡よりも、さらに微視的な構造についての知見が得られます。最近では、空間分解能で0.1nmに近い高分解能のTEM像が比較的容易に観察可能となり、さらに電子ビームの直径もまた、0.5nmまで絞ることが可能となり、まさに原子的な尺度で、構造解析や元素分析が可能となってきています。

TEMの最大の特徴は単に高性能な拡大鏡(顕微鏡)であるだけではなく、電子回折が可能な解析装置でもあることです。対物絞りによって透過波を散乱角に応じて選別し、特定の散乱角の電子波のみを用いて結像することが可能です。この結果、電子線と試料との相互作用の大きさを可視化し(明視野像

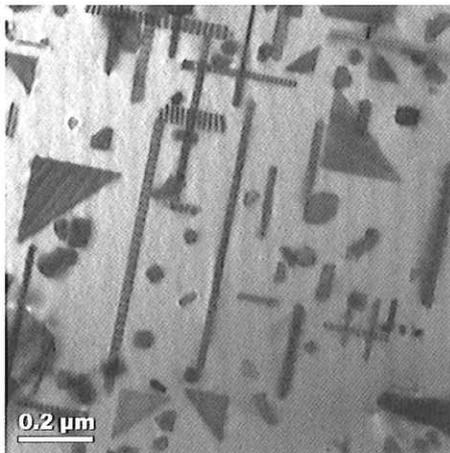
観察)、特定の回折波のみから結像する(暗視野像観察)ことが可能となります。また、TEMは分光装置であることも挙げられます。入射電子線と試料と相互作用の結果、エネルギー損失電子や特性X線が発生しますので、これらを計測することにより、試料中の原子種や化学結合種の定性・定量分析が可能となります。

一般にTEMにより以下の情報を得ることが可能となります。

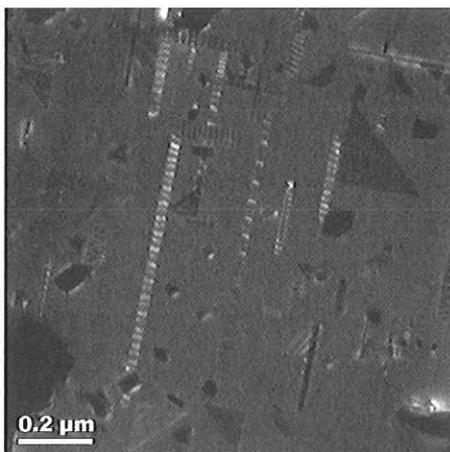
(1) 試料の大きさ、形状がわかる。

試料の晶癖、粒径分布、凝集の度合などが明らかになります。

(2) 結晶中の析出物、格子欠陥、転位とそれらの種類、性質、方向などがわかる(図2)。



(a)明視野像



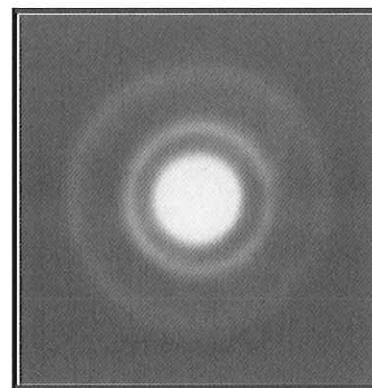
(b)暗視野像

図2 Al-Ge合金中の析出物

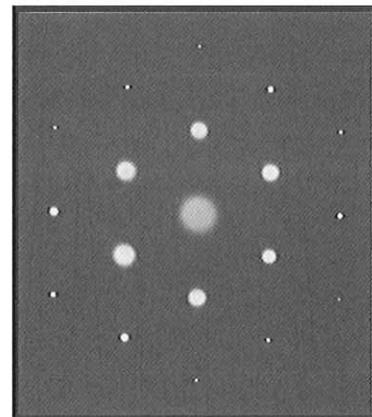
(3) 電子線回折像が得られる(図3)。

制限視野回折図形と呼ばれる限られた視野か

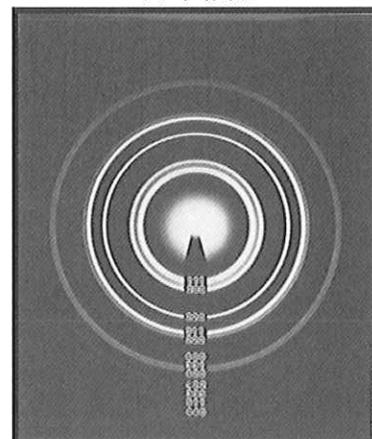
ら得られる回折図形から、非晶質試料では原子の短距離秩序的な配列に依存したぼやけた円状のパターン(ハローパターン)が、単結晶では透過波を中心にした二次元の点の規則正しい配列のパターンが、多結晶では単結晶から得られる回折パターンを透過波を中心に回転させた同心円のパターンが得られます。結晶性試料の場合、電子顕微鏡の加速電圧値とカメラ長から結晶の単位格子の大きさを決定することが可能ですし、また各面間隔の測定から試料の同定も可能です。



(a)非晶質材料



(b)単結晶



(c)多結晶

図3. 電子線回折像

(4) 結晶の配向方位、反応前後の方位関係などがわかります (図4)。

高分解能電子顕微鏡像や高分解能原子番号コントラスト像から、結晶内の原子配列とその乱れなどが明らかになります。

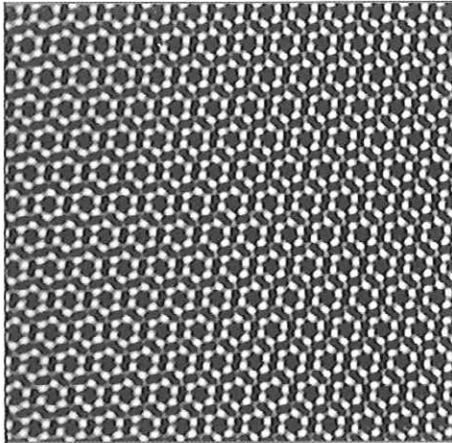
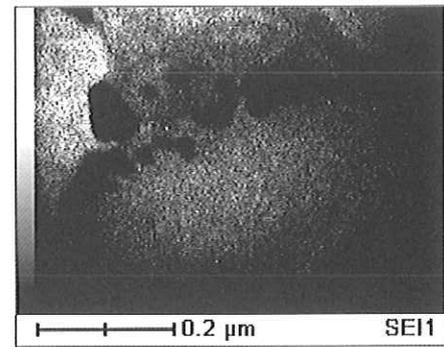


図4  $\beta$ 型窒化ケイ素の高分解能TEM像

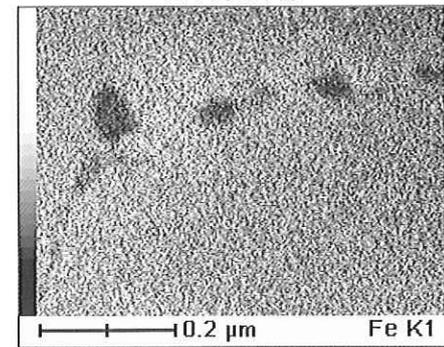
(5) 極微小領域の元素分析ができます (図5)。試料から出る特性X線のエネルギー分析によって、構成元素の定性、定量分析あるいは試料中の特定元素分布の判別が可能となります。また、入射電子が試料内を通過するとき、電子線のエネルギーの一部が試料によって失われますので、このエネルギーを分析すれば同様の分析が可能となります。

(6) ナノスケールの分解能で立体的な情報がわかる。

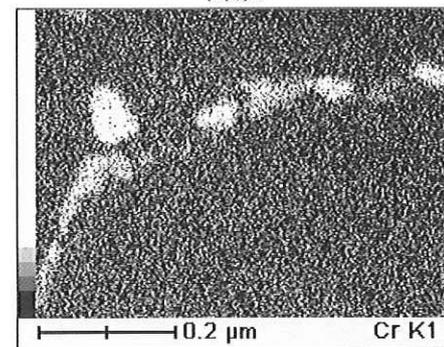
(1)から(5)まで述べた材料解析法を用いる場合、試料内部の様々な情報を、原子スケールやナノスケールの空間分解能で得ることが可能となります。しかし、実際には2次元TEM像や電子線回折パターン、元素マップなどからは、真の3次元形態を正確に把握することは、非常に困難ですし、異方性を持つ材料の3次元的な特性と関連付けることは、殆ど不可能です。また、殆どの実用材料は多元素からなる多層膜や多結晶といった複雑な形態や構造を有していますので、ナノスケールの空間分解能で内部の複雑な立体的情報を解析する手法が望まれました。



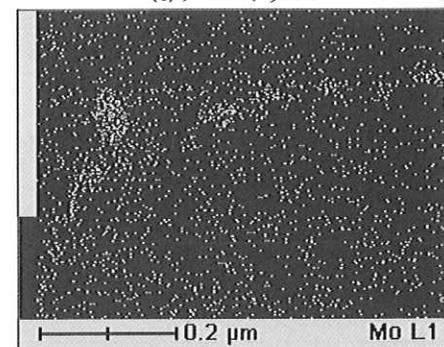
(a)明視野像



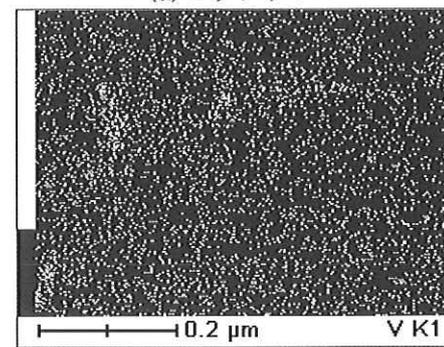
(b)鉄



(c)クロミウム



(d)モリブデン

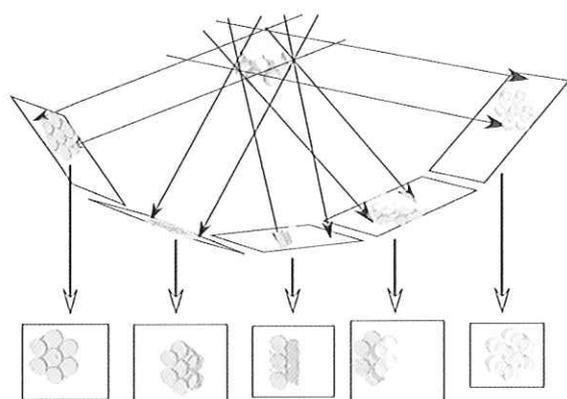


(e)バナジウム

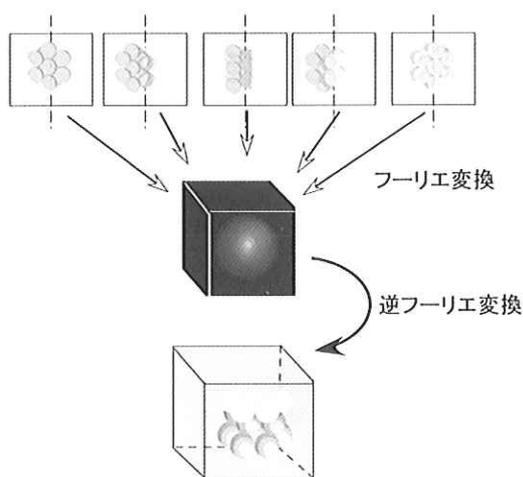
図5 低炭素鋼から得られた元素マップ

最近では、TEM とトモグラフィ法を組み合わせた 3 次元電子線トモグラフィ (3D-ET) 法により、実現可能となってきています (図 6、図 7)。

TEM を用いて立体的な情報を得るためには、試料を高角度( $60^{\circ}\sim 80^{\circ}$ )に傾斜させながら、連続的に 2 次元 TEM 像を取得し、得られた一連の連続傾斜像から、その切片の 3 次元情報を再構築する必要があります。最近では、ソフトウェアの発達とともに、様々な補正をしながら、連続傾斜像の取得がほぼ自動化されつつあります。また、コンピューターの発達と共に、比較的短時間で再構築像を得ることが可能となりつつあります。



(a)連続傾斜像の取得



(b)位置合わせと軸合わせ

図 6 連続傾斜像の取得と、取得画像～画像補整～3次元再構築像を得るまでの流れ

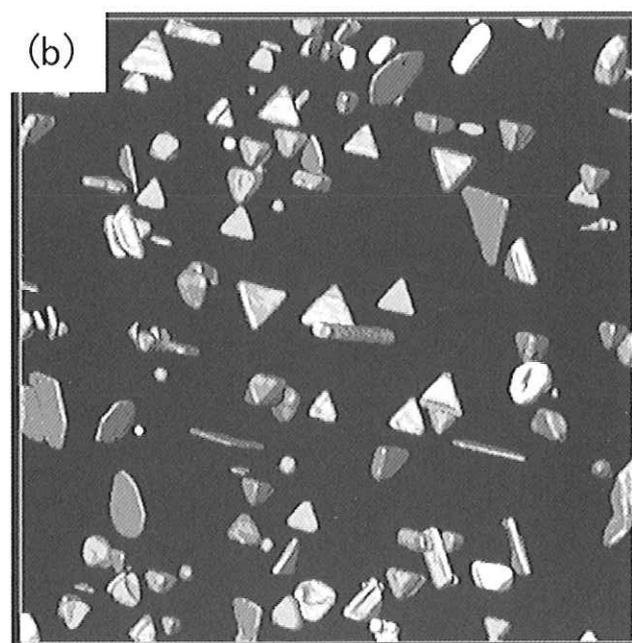
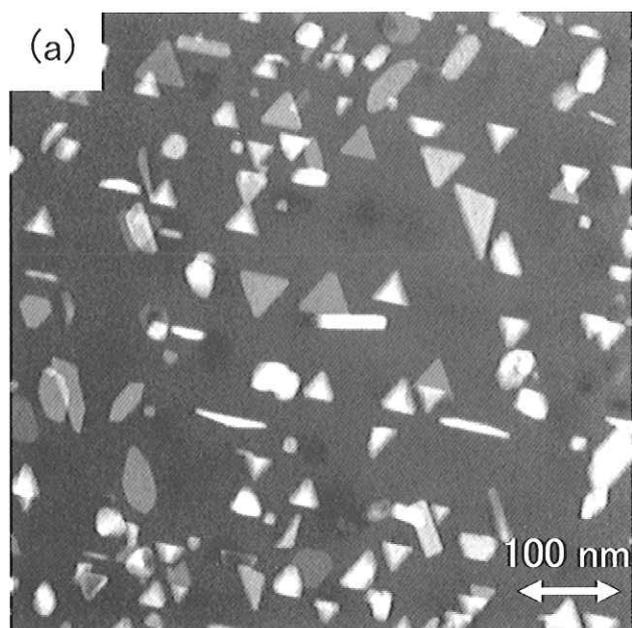


図 7. Al-Ge 合金中の原子番号コントラスト像 (a) とほぼ同一視野の析出物の 3 次元再構築像 (b)

### 3. まとめ

以上、TEM を用いた材料解析例について紹介させて頂きました。「構造は?」、「サイズは?」、「組成は?」、「形態は?」といった材料物性を制御している様々な因子を TEM を用いて解析することが次世代材料の開発への一助になると信じています。

## 鑄造材料の組織設計のための 状態図の活用

Application of Phase Diagram for the Microstructural  
Development of Cast Materials

九州大学大学院  
工学研究院  
材料工学部門  
准教授



博士(工学) 宮原 広郁  
Hirofumi Miyahara

### 1. はじめに

鉄、非鉄を問わず凝固・結晶成長を用いた材料は現代においても必要不可欠な存在であり、進歩する可能性をまだ多く秘めている。これは、結晶型シリコン太陽電池のように機能性材料についても結晶成長理論が必要とされる領域が数多く存在しているからと考えられる。また、構造材料においても、局部を強靱化、高硬度化、高機能化させる溶射および溶接についても基本理論が適応できる。すなわち、凝固理論は開発者の発想の数だけ製品が生まれる発展性・応用性を秘めたものと思っている。

しかしながら、鑄造・結晶成長現象はまだ不明な点が多い。一つは鑄造材料の多くは多元系合金であるので、平衡状態図の理解が難しいという事が考えられる。また、組織形成が速度依存性を持つ非平衡状態の物理現象である点なども原因の一つと思われる。

ここでは、筆者が携わってきた鑄造材料を設計するうえで必要と感じている平衡状態図について概説するとともに、耐摩耗性材料を目指した鑄造材料の事例を挙げて計算状態図を利用した組織設計を紹介する。

### 2. 母相の合金設計と状態図

平衡状態図は古来より材料の構成、体積率、分布を設計するうえで欠かせないツールである。これまで多くの研究者による緻密で系統的に調査された様子がみられる。しかし一方、近年コンピュータにより計算で状態図を求める方法が充実しつつある。CALPHAD法を始めとする計算状態図は、多元系合金における構成相のギブス自由エネルギーと活

量係数や相互作用母系数等の相互作用を組み合わせることで、相の出現を推測するものであり、特に多元系合金における相の予測に効果を発揮する。しかし、その理解には困難さを伴い、ブラックボックスとしてつい扱ってしまう。従って、まず、CALPHAD法を例に状態図について概説する。

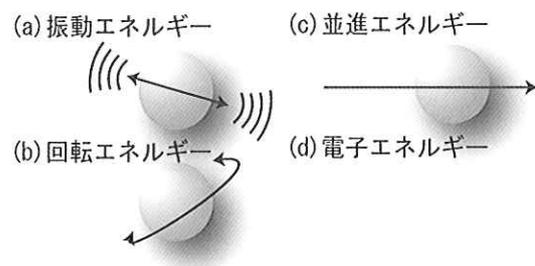
#### 2.1 エンタルピーとエントロピー

状態図は一言でいえば、次式で示すギブス自由エネルギーを最低するために原子が取りうる状態であると考えられる。

$$G = H - TS \quad (1)$$

すなわち状態図を考えるためにはまず、式(1)に示される原子のエンタルピー(H)とエントロピー(S)が何かを理解する必要がある。

##### (A) 運動に関するもの



##### (B) 結合に関するもの

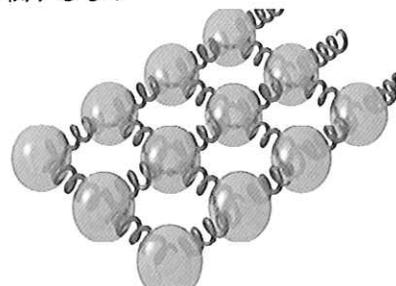


図1 内部エネルギーの模式図

(1) エンタルピー(H)

エンタルピーは 1 気圧における内部エネルギーで定義づけられているが、統計力学の分野では図1に示すように原子の運動と結合に関する項の和とされている。

$$U = U_{\text{運動}} + U_{\text{結合}} \quad (2)$$

運動に関する項には並進、回転、振動、電気に関連するものがあり、結合に関する項には静電気相互作用、電荷移動力、交換反発力、van der Waals 力などが関連している。

一般にエンタルピーは次式で示すように比熱を積分することによって得られる。

$$H = H_{298.15}^0 + \int_{298.15}^{T_1} C_p \cdot dT + \Delta H_E \quad (3)$$

よって金属データブック等<sup>2,3)</sup>の定圧モル比熱から実際にエンタルピーを求めると、図2のようになる。このとき連続的に変化している場所は原子の運動が関与しており、不連続に上昇する場所は結合項すなわち凝固潜熱が示されている。以外と潜熱は大きく、潜熱を除去しないと凝固は開始しないので、結晶成長において潜熱が大きな影響を及ぼしているのも理解できる。

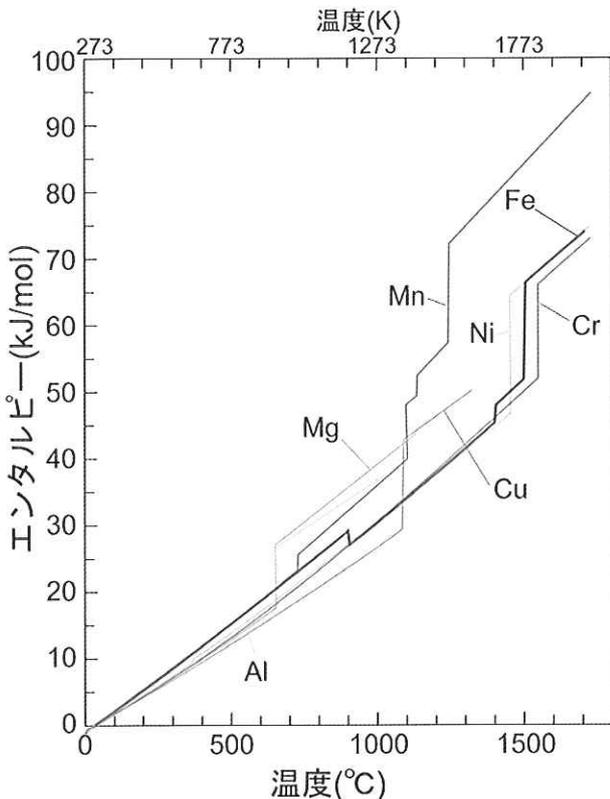


図2 比熱から求めたエンタルピー

(2) エントロピー(S)

エントロピーは統計力学では次式のように配置の数 (W : 重率) で上昇するパラメータである。

$$S = k \ln W \quad (4)$$

重率は箱から玉を取り出す組み合わせのような値であり、原子の配列の乱れを示す指標と考えられる。一方、熱力学では、エントロピーは次式で定義されている。

$$S = S_{0K}^0 + \int_{298.15}^{T_1} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_E}{T_m} \quad (5)$$

そこで、実際に計算してみたところ、図3で示すように対数曲線を描きながら上昇しており、統計力学の表現と同じであることがわかる。

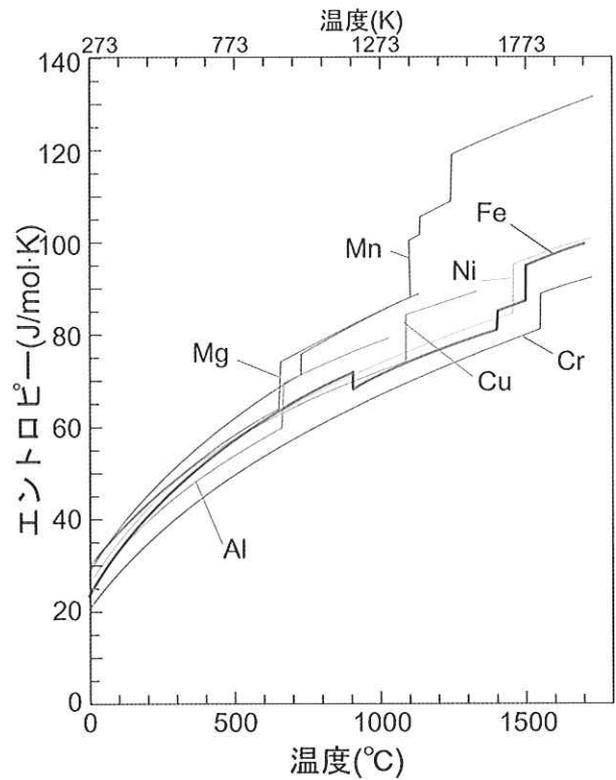


図3 比熱から求めたエントロピー

2.2 混合によるエネルギーの変化

(1) 部分モルエネルギー

このように自由エネルギーは、原子の運動や結合を示すエンタルピーと配列を示すエントロピーによって定められる物質自身が内部に秘めたエネルギーと理解できる。しかし、合金の場合は二元系または多元系で複雑に原子が絡むことになり、部分モルという概念が加わる。著者が最もわかりやすいと

感じた例は、部分モル体積である。大量の水に 1mol の水 (18ml) を加えると水の体積は 18ml 増加するが、大量のエタノールに 1mol の水 (18ml) を加えても 14ml しか増加しない。これは水原子がアルコール原子に強く引きつけられたために体積が減ったものと考えられる。すなわち、2 つ以上の原子の集合体が混ざり合うと濃度に依存してその効果が上下することが実際に起こる。これが体積であれば部分モル体積となり、エネルギーであれば部分モル自由エネルギーとなる。よって a と b の二種類の原子が混ざり合うときのエネルギーは以下で示せる。

$$G^{ideal} = x_a \mu_a + x_b \mu_b \quad (6)$$

ここで、 $x$  はモル濃度、 $\mu$  は部分モル自由エネルギー (ケミカルポテンシャル) である。

### (2) 理想混合によるエネルギーの変化

混合による自由エネルギーの変化は、混合によるエンタルピーとエントロピーの変化を考えれば良い。最も単純な状態は、混合によってエンタルピーが変化しない (すなわち玉を混ぜるだけのような状態、 $\Delta H=0$ ) という状態 (理想溶液) である。このとき自由エネルギーの増減はエントロピーのみを考えればよい。エントロピーは例えば箱に  $N$  個入った玉を箱から  $n$  個取り出す組み合わせになるので、

$$\begin{aligned} G^{ideal} &= -TS \\ &= -Tk \ln \left[ \frac{N!}{n!(N-n)!} \right] \\ &\quad - Nk(x_a \ln x_b + x_b \ln x_a) \end{aligned} \quad (7)$$

が導かれる。但し、Stirling の近似式を用いた。これが、理想溶液の混合による自由エネルギー変化であり、図 4 の  $G^{ideal}$  に対応する。

### (3) 正則溶液によるエネルギーの変化

より現実的な混合は 2 原子間のエンタルピーも考慮したものであり、これは正則溶液と呼ばれる条件である。図 5 に示すように、白い玉に囲まれた黒い玉 (I) と黒い玉に囲まれた黒い玉 (II) では結合の様子が異なる。理想であれば図 5 の直線に対応するが、結合の影響が生ずると直線からずれる。

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (8)$$

ただし、 $a_i$  は活量で、 $\gamma_i$  は活量係数である。

筆者は活量とは原子間の相互作用であるエンタ

ルピーの効果や配置がずれることにより変化するエントロピーの効果を計算しようとして、モル濃度 ( $x_i$ ) の代わりに利用していると理解している。

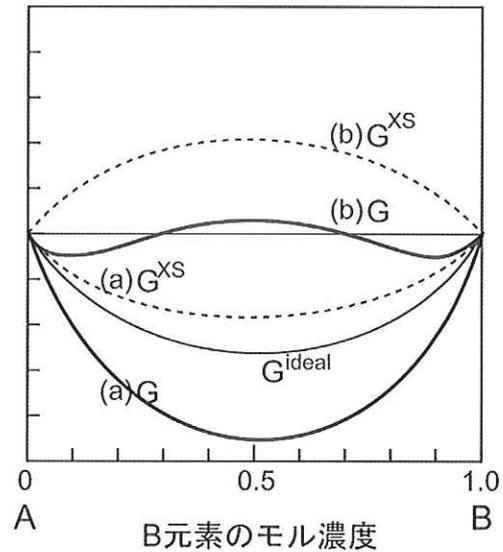


図 4 原子の相互作用による自由エネルギーの変化

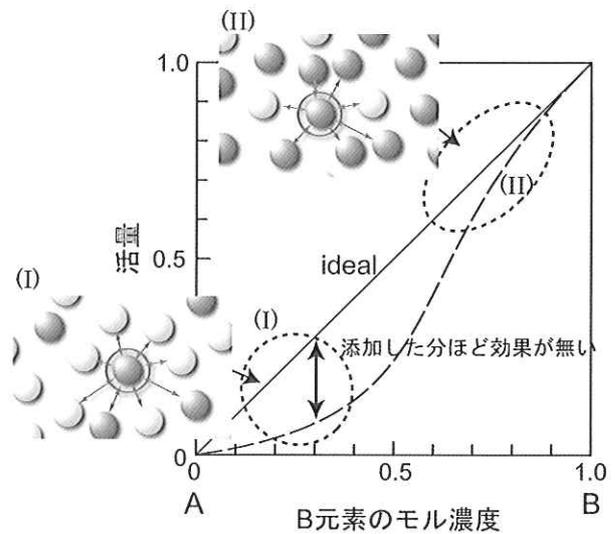


図 5 活量の模式図

CALPHAD 法に代表される状態図計算では、2 元素の結合に関与したパラメータ ( $\Omega$ ) を設定して、理想溶液からの差を次式で示している。

$$G_{mix}^{XS} = x_a x_b \Omega \quad (9)$$

よって混合によるエネルギーの変化は次式となる。

$$\begin{aligned} G &= G^{ideal} + G^{XS} \\ &= RT(x_a \ln x_b + x_b \ln x_a) + x_a x_b \Omega \end{aligned} \quad (10)$$

このとき、元素間の相性が良ければ ( $\Omega < 0$ ) であれば、図 4 の (a) のようになり、混合により自由エネ

ルギーはより低下する。一方、相性が悪い場合 ( $\Omega > 0$ ) は、(b)のようになり、結果として得られる自由エネルギーは極小値を2カ所もつものとなる。

(4)  $\Omega$  の効果

図6に様々な  $\Omega$  を設定した際に得られる状態図を示した。横軸は液体状態の原子の相互作用を変化させたものであり、縦軸は固相状態の値である。これより共晶とは液相状態は相性が良く、固相状態では相性が悪い状態に表れ、また液相状態の相性が悪いと偏晶反応が生ずることなどが予想される。

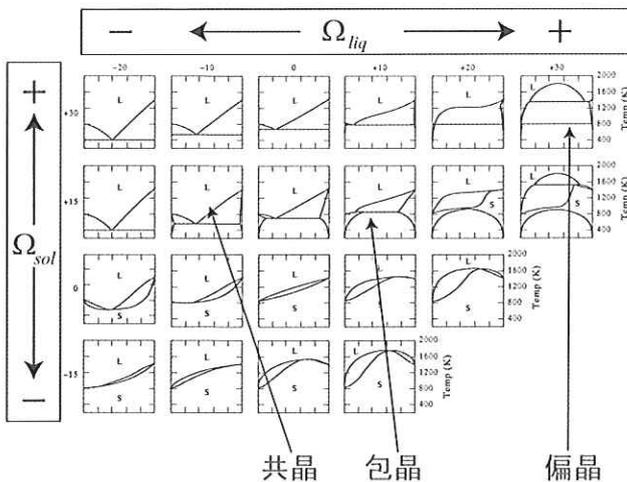


図6 状態図に及ぼす原子の相互作用の影響

3. 鑄造組織の計算例

3.1 ハイス系鑄造合金

状態図を用いた組織設計の例としてまずハイス系鑄造合金における結果を示す。ハイス系合金はV量を増して微細なMC型炭化物を晶出させ、さらにWやMoを主とするM<sub>2</sub>C、M<sub>6</sub>C等を含む組織で構成されている。試料は電解鉄、高純度黒鉛、フェロ合金等を原料としてアルゴン雰囲気中の黒鉛抵抗炉で溶解した。得られた合金組成は、Fe・2.48% C・5.17% Cr・5.27% Mo・5.31% V・4.73% Wであった。さらに凝固途中から急冷した試料を作製しEPMAで凝固に伴う残液の組成変化を調査した。得られた組織は初晶オーステナイト ( $\gamma$ ) 相、MC、M<sub>2</sub>C<sub>3</sub> および M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型炭化物であった。MC型炭化物内の濃度は57%とVを多く含む相であった。また、M<sub>2</sub>C型炭化物での組成比率はMo および W がそれぞれ1/3を占めていた。さらにM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>型炭化物は21%のややCr量がやや多い組織であった。

続いて、CALPHAD法によりFe-V-C系の液相面状態図を作製して、これまで報告されている状態図<sup>5,6)</sup>とともに図7に示した。実験から得られた液相面((a)、Fe-V-C(実験)と記載、波線、細線)では $\gamma$ 相の領域における最大V値はおよそ7%であり、生成する炭化物としてはMCおよびM<sub>3</sub>Cが報告されている。またCr、MoおよびWを添加することにより、Fe-5Cr-5Mo-5Wの液相面((b)、実線、細線)において $\gamma$ +MC共晶線が低V側に移動し、やや初晶 $\gamma$ 領域が狭くなっている。

一方、計算状態図から見積もられたFe-V-C系液相面は((c)、Fe-V-C(計算)と記載、波線、太線)は実験から得られたFe-V-C液相面と比較して、 $\gamma$ 相の領域と最大値が高く計算されていた。しかし、Fe-V-C系合金では得られなかったM<sub>2</sub>CおよびM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物と $\gamma$ 相との共晶線が現れた。残液の濃度変化についてVを例にすると、初期組成5.31%に対して、初晶 $\gamma$ の成長が完了する $f_s=0.25$ では、Vの濃度は8.2%まで上昇し、 $\gamma$ +MC共晶の生成により3.9%まで低下した後、 $\gamma$ +M<sub>2</sub>C生成によりさらに3.3%まで低下した。炭素濃度は高い精度で分析ができなかったのでVのみを考慮したが、残液におけるV濃度の変化は図7の丸印と太線矢印を経由したと推測できる。

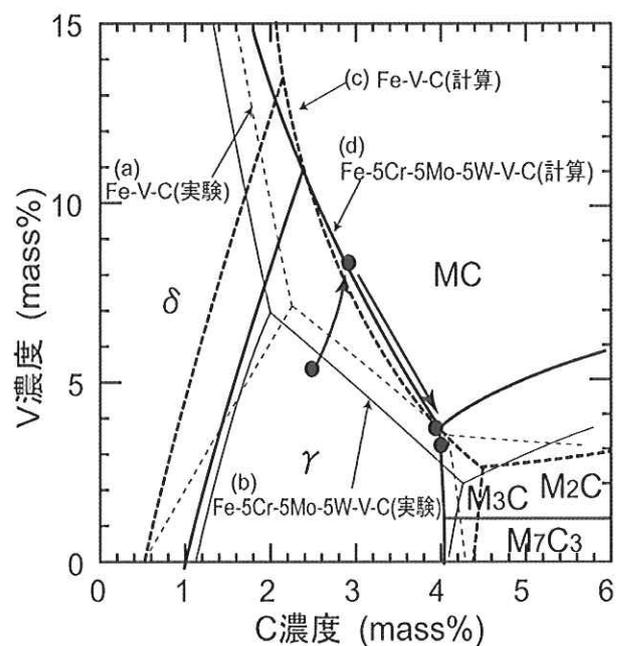


図7 実験(a、b)とCALPHAD法(c、d)による液相面状態図の比較

$\gamma$  相内の濃度変化の精度が十分でないこと等、凝固現象をすべて理解できたとはいえないが、実験から得られた状態図(b)では予測が困難である7%以上のV濃度の推測が出来たこと、 $M_2C$  や  $M_7C_3$  の炭化物の晶出が予測出来たこと等の成果が得られた。

### 3.2 ニハード系

#### (1) ニハード鋳鉄の組織と濃度変化

グレンロール材(ニハード鋳鉄)の組織はオーステナイトデンドライトの間隙に多量の $\gamma + M_3C$ 共晶および数%の黒鉛からなり基地がマルテンサイトに変態する特徴がある。試料は黒鉛を晶出させるためSiおよびNiを添加した。得られた合金組成は、Fe・3.37% C・1.87% Cr・0.55% Mo・4.26% Ni・0.9% Siであった。

図8に熱分析曲線と得られた組織を示したが、組織は初晶 $\gamma$ 、 $\gamma + M_3C$ 共晶および $\gamma +$ 黒鉛共晶より構成されていた。まず、デンドライト状の初晶 $\gamma$ が1505Kで晶出し始め、続いて1385Kで $\gamma + M_3C$ 共晶反応が開始し、直ちに $\gamma +$ 黒鉛共晶反応が起こり、凝固が完了したと判断された。面積割合は初晶 $\gamma$ が35%、 $\gamma + M_3C$ 共晶が63%および $\gamma +$ 黒鉛共晶が2%であった。

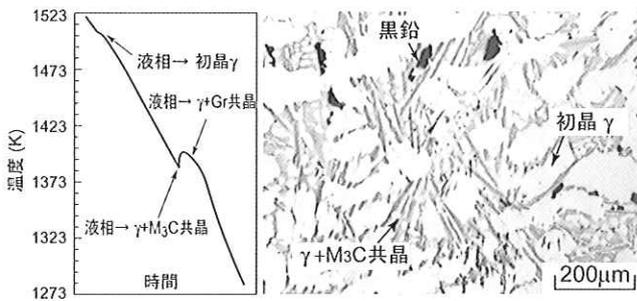


図8 ニハード鋳鉄の冷却曲線と凝固完了組織

続いて凝固途中で水中に急冷し、各相の固相率と晶出に伴う各元素の濃度変化について図9に整理した。なお、急冷試料において液相は2相混合状態となっているので、見かけ上の溶質濃度を測定するためにEPMA分析ではビーム径を $20\mu m$ に拡大させた。さらに、固相内無拡散モデルである、Scheil-Gulliverの式<sup>7,8)</sup>に基づいて計算した結果も図9に示した。

$$C_L = C_0(1 - fs)^{(k-1)} \quad (11)$$

ただし、 $C_L$ は残液濃度[mass%]、 $C_0$ は初期組成[mass%]、 $fs$ は固相率、 $k$ は各合金元素の分配係数である。まず、初晶 $\gamma$ が固相率( $fs$ )=0.35晶出する間に、 $\gamma$ 相への分配係数が0.41および0.15であるCrおよびMoが残液中に排出され、一方、1.3、1.43と1より大きいSiおよびNiは初晶 $\gamma$ 内に分布した。CrおよびMoの濃度上昇が著しくなると $\gamma + M_3C$ 共晶が晶出し、共晶の成長に伴い分配係数に応じて残液のCr量は減少し、SiとNi量が増加し、残液から $\gamma +$ 黒鉛共晶が晶出すると考えられる。図9内の白色で示した初期組成と分配係数による濃度の推測値は、いずれもEPMA分析値に近い値を示しており、残液濃度の変化は初期組成とScheil-Gulliverの式から予測できるものと思われた。

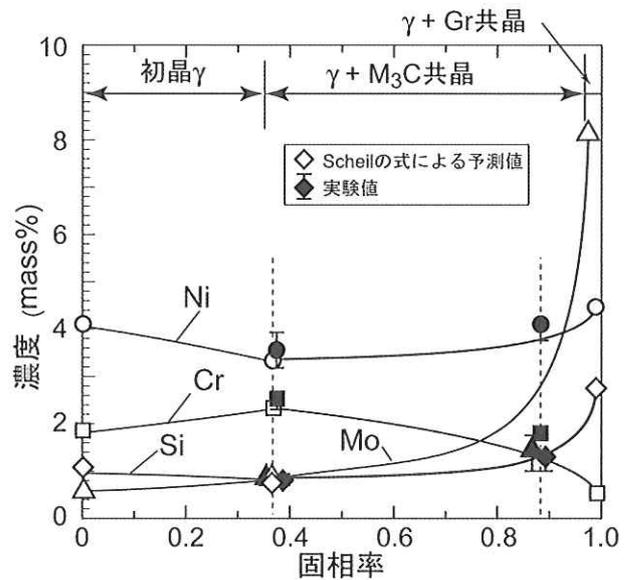


図9 凝固に伴う各合金元素の濃度変化とその予測

#### (2) 計算状態図との比較

図10は一例として、本試料組成Fe・3.37% C・1.87% Cr・0.55% Mo・4.26% Ni・0.9% Si合金で計算したFe・Cr・C系液相面状態図である。また、同図中には黒鉛を考慮した安定系(実線)および黒鉛を含まない準安定系(波線)の2つの状態図を重ねた。さらに図中の黒印および白印は図9において $\gamma + M_3C$ 共晶が晶出した測定値および $\gamma +$ 黒鉛が晶出すると予想される濃度を記したものである。Cr

濃度は初期組成 1.87%に対して、初晶  $\gamma$  の成長により 2.57%まで上昇する。 $\gamma + M_3C$  共晶の成長とともに濃度は低下し、およそ 0.5%で黒鉛が生成すると考えられる。以上のことより、ニハード鑄鉄においても計算状態図で濃度の変化を比較的予測することが可能と思われた。しかし精度の向上のためには更なる詳細な解析が必要であると考えられる。

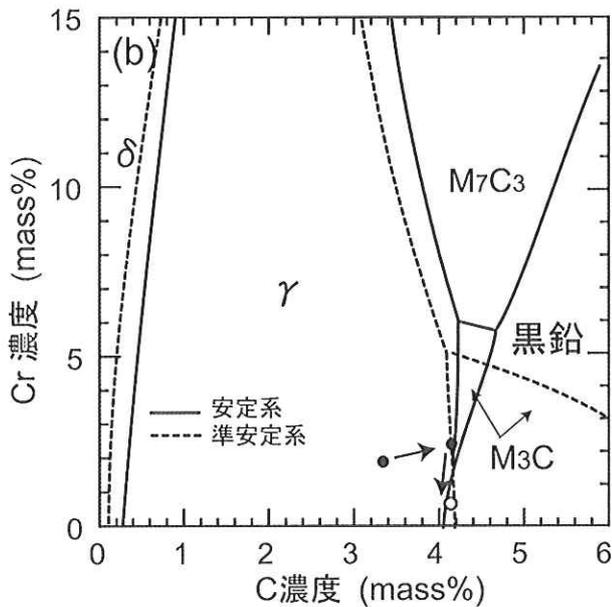


図10 CALPHAD法により計算されたFe-Cr-C液相面状態図

#### 4. おわりに

鑄造材料の合金設計のためには、幾つかのスキルを必要とするが、その中で状態図について概説とハイス系およびニハード系鑄造合金の組織予測について評価した。計算状態図を利用するには、その精度を向上させるためにブラックボックスとしてではなく、もう一つ踏み込んだ理解が必要と思われる。また実際の凝固過程で生ずる炭化物の予測については、計算状態図を用いてもこれまでの報告と近いものを得ることができたがまだ完全とはいえず、今後は組織予測の精度を上げていく必要があると考えられる。

#### 参考文献

- 1) N.Saunders, A.P.Miodownik, CALPHAD, program materials science 1, (1998)、Pergamon, 34
- 2) 金属データブック、丸善、16・18
- 3) 金属物理化学:日本金属学会、丸善、31・32
- 4) H. F. Fischmeister, R. Riedl and S. Karagöz: Metal. Trans.A., 20A(1989), 2133
- 5) 山本 郁、久保田 剛、村井典子、大城桂作: 鑄造工学、70(1998), 309
- 6) 大屋政吉: 金属の研究、2 (1930), 615
- 7) Gulliver, G.H.: J. Inst. Met, 9 (1913), 120
- 8) E. Scheil: Z. Metallk. 34 (1942), 70

## 可視光応答型光触媒の環境衛生分野への応用

Visible Light Sensitive Photocatalytic Applications to Environmental Sanitation



北九州市立大学 国際環境工学部 准教授  
工学博士 森田 洋  
Hiroshi Morita



北九州市立大学 国際環境工学部 特任講師  
工学博士 福田 翼  
Tsubasa Fukuda

## 1. はじめに

微生物災害とは、微生物の活動により物質の諸形態に対して引き起こされる有害な変化事象を意味する<sup>1)</sup>。微生物災害を引き起こす微生物汚染は、原材料が生産される時から、製造、加工、保存中に土壌菌、水生菌、空中落下菌などによって引き起こされる。日常生活で最も問題となる微生物災害は、微生物による食品の悪変である。微生物による悪変には、微生物の増殖に伴う代謝作用によって食品の成分に変化を引き起こす場合と、病原性微生物の増殖により、食品衛生上問題となりうる変化が起こる場合の二つに大別することが出来る。前者は一般に腐敗と呼ばれ、食品が微生物の栄養源となり、食品本来の形状、色、香り、味、栄養分などを損ない、時には有害物質が生産されることもある。後者は、食中毒と言われ、食品衛生上の問題となる病原微生物が食品に付着し、腐敗を引き起こさない程度の微生物が存在する場合でも、食中毒を引き起こす。食品以外の物品の場合でも、商品価値を失うか、変色、変質、腐食などにより、本来の機能に障害を生じ、条件によっては火災や不測の事故を起こすこともある。したがって、微生物災害の防除は、必要不可欠な技術の一つと考えられる。

上述した食品などの微生物災害の防除には、微生物の汚染を避け、清潔に保たなければならない。しかしながら、それでも汚染された場合には、殺菌または除菌を行う必要がある。一般的な殺菌や除菌<sup>2)</sup>

には、加熱、紫外線や放射線の照射などの物理的な手法が挙げられる。また、次亜塩素酸、塩素、臭素、ヨウ素、過酸化水素などの化学的処理法も用いられる。これらの化学的処理法の多くは、活性酸素種の生成を伴い、活性酸素種のうちで、特に・OH（ヒドロキシラジカル）が殺菌作用分子種として知られている。したがって、微生物災害の防除には、このような活性酸素種の継続的な生成が望ましい。

このような背景のもと、近年、光触媒活性を有する二酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) における抗菌効果に関する研究が盛んに行われている。これは、TiO<sub>2</sub> に光を照射すると、・OH や O<sub>2</sub><sup>-</sup> (スーパーオキシドアニオンラジカル) などの活性酸素種が生じ、微生物を酸化分解することにより無害化することに起因している<sup>3)</sup>。さらに、TiO<sub>2</sub> はペンキなどの白色顔料や紫外線吸収剤として化粧品、さらに食品添加物として広く使用されている安全な材料でもある。しかしながら、TiO<sub>2</sub> は 380nm 以下の紫外線によってのみ光触媒活性を示すため、実用的ではない。Ohno ら<sup>4)</sup> は、これらの問題を解決するため、可視光領域でも光触媒活性を示す硫黄ドープ型酸化チタン (S・TiO<sub>2</sub>) の開発に成功した。本稿では、可視光照射条件下における S・TiO<sub>2</sub> 溶射皮膜の抗菌効果と抗菌金属との複合化による抗菌機能性の強化方法について紹介したい。

## 2. 可視光応答型光触媒 (S-TiO<sub>2</sub>) の抗菌効果

黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) は、エンテロトキシンと呼ばれる物質を産出することにより食中毒を引き起こす細菌であり、その症状は多種多様である<sup>5)</sup>。代表的な化膿菌としても知られ、手指の切り傷などに感染して化膿を引き起こす。黄色ブドウ球菌は、人を取り巻く環境中に広く分布し、また健康人の鼻腔、咽頭、腸管などにも生育しており、健康人の保菌率は約 40% 程度である。したがって、本稿における抗菌性試験は、黄色ブドウ球菌を検定菌として使用した。抗菌活性は、初発菌濃度に対する残存生菌率で評価した。

ここで、用語について説明しておく<sup>3)</sup>。「静菌」とは、微生物の活動を停止または低下させ、増殖を抑制すること、「殺菌」とは微生物を死滅させること、「滅菌」とは存在する微生物を完全に滅菌することである。それに対して、「抗菌」とは、菌を不活化することであり、少なくとも細菌の影響が及ばない程度を意味する。本稿における「抗菌」とは、「静菌」、「殺菌」、「滅菌」、および「抗菌」の全てを区別することなく「抗菌」としている。

Figure 1 には、可視光照射 (1700lx) 条件下および暗室 (未照射) 条件下における TiO<sub>2</sub> と S-TiO<sub>2</sub> の抗菌効果を示した。可視光照射条件下において、S-TiO<sub>2</sub> は抗菌効果を発揮したが、TiO<sub>2</sub> はほぼ抗菌効果を示さなかった。暗室条件下では、いずれの場合においても抗菌効果を示さなかったことから、S-TiO<sub>2</sub> における抗菌効果は光触媒反応に起因するものと思われる。光触媒における抗菌効果測定は様々な論文が報告されているが、「統一された実験条件がない」、「検定菌が様々である」などを理由に抗菌効果の比較が難しい。参考までに、Wong ら<sup>6)</sup>の報告によると、大腸菌を検定菌として利用し、可視光 (30,000lx) で 25 分間照射した場合、炭素ドープ型 TiO<sub>2</sub> および窒素ドープ型 TiO<sub>2</sub> の残存生菌率は、それぞれ 70%、4% であったとしている。一概に比較することは困難であるが、これらの他のアニオンドープ型酸化チタンの結果と比べても、S-TiO<sub>2</sub> 光触媒の抗菌効果は同程度、もしくはそれ以上であると思われる。先に述べたように、食中毒を引き起こす微生物は、低濃度での生存でも問題となる場合

がある。したがって、より抗菌活性が高い光触媒材料の開発が望まれる。

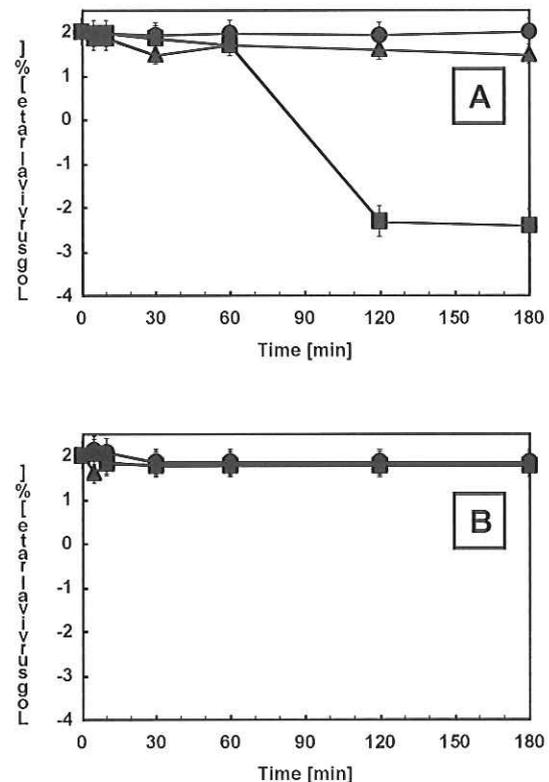


Figure 1 Changes in survival of *S. aureus* versus illumination time<sup>7)</sup>.

The bacterial suspension (10<sup>6</sup> CFU/mL) was incubated under (A) visible-light illumination (1700 lx) or (B) in the dark.

Symbols represent: ●, blank; ▲, TiO<sub>2</sub>; and ■, Sulfur doped TiO<sub>2</sub>.

## 3. 抗菌機能を強化した金属添加可視光応答型光触媒

古くから、金属イオンの抗菌性が知られており、特に、銀の抗菌性が強いことが知られている<sup>8)</sup>。その他、銅、ニッケル、亜鉛なども抗菌機能を有しており、様々な場所で利用されている。これらの無機系抗菌物質の使用には、安全性が高く、様々な細菌に対して抗菌性を有する抗菌スペクトルが広いものが選ばれる。そこで筆者らは、これらの特徴を有する銀、銅、およびニッケルに注目し、S-TiO<sub>2</sub> の抗菌機能強化について検討を行っている。

Figure 2 には、種々の金属を添加した S-TiO<sub>2</sub> の抗菌効果を示す。いずれの場合も、S-TiO<sub>2</sub> 単独の抗

菌活性 (Figure 1A 参照) よりも高い抗菌活性を有しており、銅は 10 分、銀は 120 分、ニッケルでは 180 分間の可視光照射で検出限界以下に達した。一般的に、これらの金属が有する抗菌活性は、銀、銅、ニッケルの順に高い<sup>8~10</sup>。これは金属を添加した S-TiO<sub>2</sub> の抗菌効果とは一致しない。しかしながら、暗室条件下における種々の金属を添加した S-TiO<sub>2</sub> の抗菌効果は確認されていないため、含有する金属単独の抗菌効果とは考えにくい。そこで、以後の内容では、最も抗菌効果が高かった銅を添加した S-TiO<sub>2</sub> (Cu+S-TiO<sub>2</sub>) における抗菌効果について述べる。

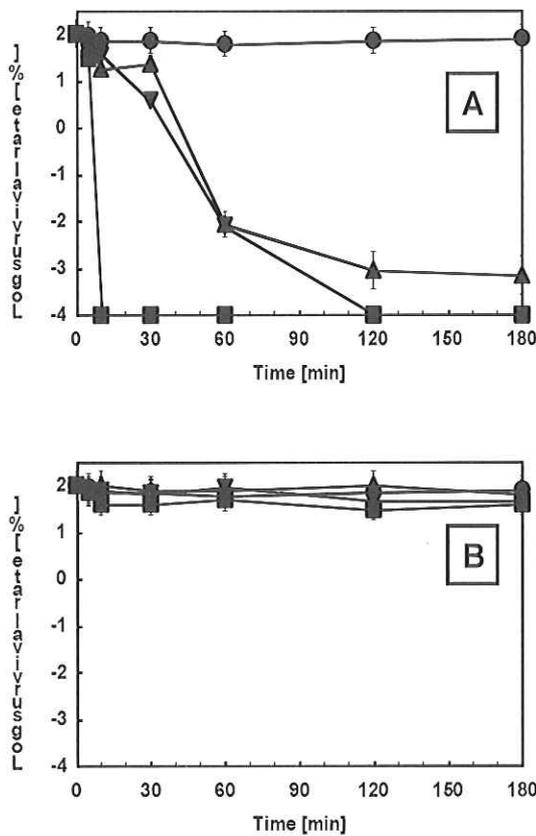


Figure 2 Bactericidal activity of metal-containing sulfur-doped TiO<sub>2</sub><sup>7)</sup>.

The bacterial suspension (10<sup>6</sup> CFU/mL) was incubated under (A) visible-light illumination (1700 lx) or (B) in the dark.

Symbols represent: ●, blank; ■, copper-containing sulfur-doped TiO<sub>2</sub>; ▼, silver-containing sulfur-doped TiO<sub>2</sub>; and ▲, nickel-containing sulfur-doped TiO<sub>2</sub>.

上述した点より、金属を添加した S-TiO<sub>2</sub> における抗菌効果は、存在する金属の割合に影響を受けるものと考えられる。そこで、1~20%(w/w)の範囲における割合で銅を添加した Cu+S-TiO<sub>2</sub> の抗菌効果を Figure 3 に示した。銅の含有率が 4~7%(w/w)であった場合、5 分間の可視光照射で残存生菌数は検出限界以下のレベルとなった。しかしながら、銅の含有率が 3%(w/w)以下または 12%(w/w)だった場合、その抗菌効果は著しく減少する。暗室条件下では、いずれの添加割合においても抗菌活性を有していないことから、添加された銅は、抗菌効果に十分な影響を及ぼしているものと思われる。

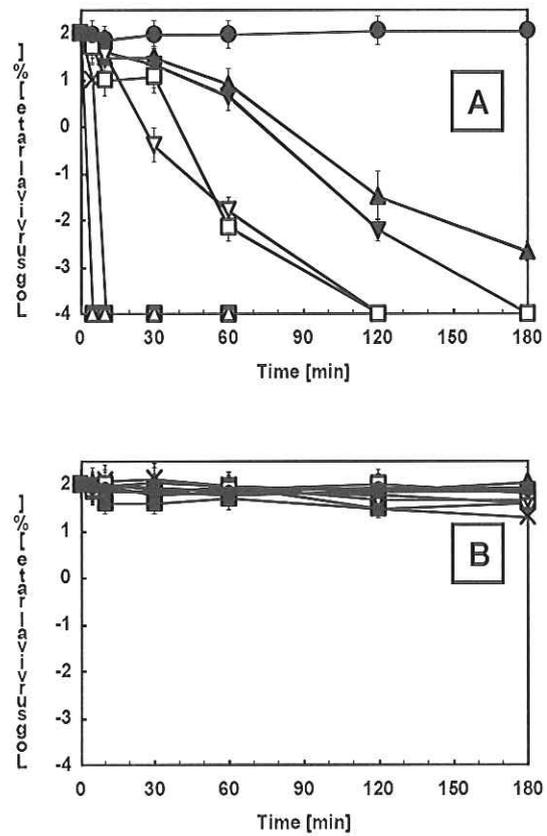


Figure 3 Influence of the amount of copper in sulfur-doped TiO<sub>2</sub> on bactericidal activity<sup>7)</sup>.

The bacterial suspension (10<sup>6</sup> CFU/mL) was incubated under (A) visible-light illumination (1700 lx) or (B) in the dark.

Symbols represent: ●, blank (Non-photocatalyst); ▲, 1%; ▼, 3%; ■, 4%; ×, 5%; ○, 7%; △, 10%; ▽, 12%; and □, 20%.

Sunada ら<sup>11)</sup>は、弱い UV 照射条件下における銅を担持した酸化チタン薄膜 (Cu+TiO<sub>2</sub>) の抗菌活性増大メカニズムの推定を行っている。Cu+TiO<sub>2</sub> は、下記の反応を誘導し、TiO<sub>2</sub> 単独よりも OH<sup>•</sup> の生成を促進させる。



その結果、薄膜上には、金属銅の状態だけでなく、銅イオンの状態としても銅が存在しており、光触媒反応による殺菌効果と銅イオンのもつ抗菌効果との両方の作用により得られるものと示唆されている。当然ながら、OH<sup>•</sup> が抗菌効果に及ぼす影響も高いものと思われる。また、熊田ら<sup>12)</sup>は、銅の抗菌機構について言及しており、銅イオン (Cu<sup>2+</sup>) の抗菌活性は弱く、銅の抗菌性は、イオンによる溶出よりも菌体と銅表面が直接接触することによって発現し、その際に活性酸素種を生成することにより殺菌する機構を提唱している。したがって、Cu+S·TiO<sub>2</sub> における銅の添加効果は、Sunada らが指摘するような銅イオンの溶出による抗菌効果の促進だけでなく、Cu+S·TiO<sub>2</sub> 中における銅の存在も大きいものと思われる。したがって、Cu+S·TiO<sub>2</sub> における抗菌活性の促進は、様々な要因に起因するものと思われる。いずれにしろ、更なる抗菌機能を強化した可視光応答型光触媒の開発には、より詳細なメカニズムの検討が必要であり、今後の研究の発展に期待したい。

#### 4. 生活環境への応用

本稿で利用している抗菌性試験の光強度は、1700 lx である。この光強度は、北向きの窓側における強さ (2000lx 程度) である<sup>13)</sup>。しかしながら、一般的な生活環境における光強度は 1700lx より低く、オフィスの机上では 750lx、製図室では 200lx 程度である<sup>13)</sup>。したがって、生活環境へ応用する為には、より低強度においても抗菌活性を発揮しなければならない。そこで、Figure 4 に様々な光強度条件下における Cu+S·TiO<sub>2</sub> の抗菌活性を示す。Cu+S·TiO<sub>2</sub> は、光照射強度に依存しているが、250lx でも十分な抗菌効果を発揮している。

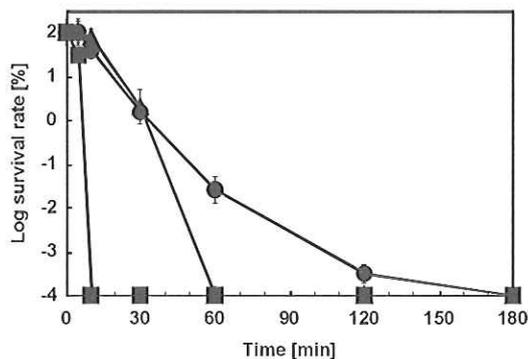


Figure 4 Influence of illumination intensity on bactericidal activity of 5% copper-containing sulfur-doped TiO<sub>2</sub> under visible-light illumination<sup>7)</sup>.

Symbols represent: ●, 250 lx; ▲, 650 lx; and ■, 1700 lx.

実際に北九州市内の養護老人ホームのトイレで Cu+S·TiO<sub>2</sub> 溶射皮膜タイルにおける抗菌効果の実証試験を行った。環境衛生評価として、一般生菌数を測定した。一般細菌数は衛生指標菌として用いられ、サンプリングされた環境全般の細菌汚染を反映しており、環境衛生の総合的な評価判断に有効である<sup>14)</sup>。サンプリングは、汚れが酷いと思われる便器付近のタイル表面 2 点にて行った。この時のトイレ内における光強度範囲は、47±15lx~267±29lx であった。試験期間中は、原則的にトイレの清掃は行わなかった。Figure 5 には、実証試験の結果について示す。Cu+S·TiO<sub>2</sub> 溶射皮膜タイル表面における一般生菌数は、試験開始 48 時間後まで検出限界以下を保ち、96 時間後においても低水準を維持した。それに対し、未溶射タイル表面における一般生菌数は、試験開始 48 時間後には高い生菌数を示した。その後、試験開始 72 時間後には洗剤を使用した清掃を行ったにも関わらず、96 時間後の一般生菌数は Cu+S·TiO<sub>2</sub> 溶射皮膜タイル表面と同程度まで確認されている。データには示していないが、未溶射タイルが施工されているトイレ内では悪臭が強く感じられたが、Cu+S·TiO<sub>2</sub> 溶射皮膜タイル施工トイレではそのような現象は確認されていない。したがって、これらの結果は、Cu+S·TiO<sub>2</sub> が生活環境条件下に有効であり、環境衛生分野への応用の可能性を示唆している。

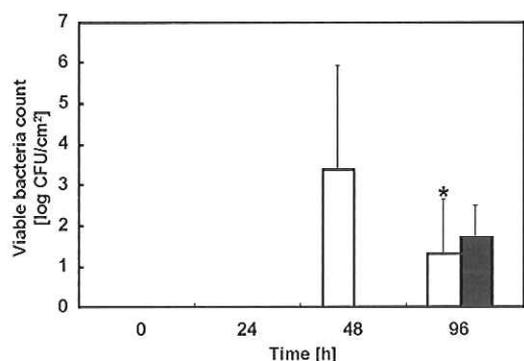


Figure 5 Utility of copper-supplemented sulfur-doped TiO<sub>2</sub> in decontaminating restroom floor<sup>15)</sup>.

The number of viable bacteria on the nursing home restroom floors, one coated with copper-supplemented sulfur-doped TiO<sub>2</sub> and the other non-coated (control), were determined. White bars, non-coated floor tiles; and Black bars, copper-containing sulfur-doped TiO<sub>2</sub> coated floor tiles. Error bars: standard deviations of two places. An asterisk indicates that the restroom was cleaned with an abluent at 72 hours.

## 5. おわりに

可視光応答型光触媒は、従来の光触媒とは異なり、人間に害を及ぼす UV 照射を必要としない理想的な光触媒である。この可視光応答型光触媒は、環境衛生分野において大きな期待をされている素材である。本稿で紹介した S-TiO<sub>2</sub> の抗菌活性は優れており、さらに抗菌機能性を有する金属、特に銅と複合化することにより実用可能なレベルまで活性を強化することが可能となった。本稿で紹介した Cu+S-TiO<sub>2</sub> の研究は、現状では抗菌分野を中心として発展している。しかしながら、従来の光触媒は、抗菌防黴といった分野だけでなく、空気浄化や水処理、防汚（セルフクリーニング）、防曇など、幅広い分野に応用されており、Cu+S-TiO<sub>2</sub> もこれからの発展が期待される。

最後に、本研究は平成 19 年度 中小企業産学官連携研究開発事業補助金（財団法人北九州産業学術推進機構）「抗菌金属担持可視光応答型 TiO<sub>2</sub> 溶射技術を用いた高性能抗菌製品の技術開発」の一部によっ

て行われました。また、本稿の執筆にあたり、九州工業大学の横野照尚教授をはじめとする多くの方々のご指導とご支援をいただきました。ここに、関係者各位様へ改めて厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 村尾澤夫、荒井基夫：応用微生物学、培風館、東京、303 (1982)
- 2) 山田善市：防菌防黴、34 (12)、811-818 (2006)
- 3) 柴田 均：防菌防黴、34 (11)、741-748 (2006)
- 4) T. Ohno, T. Mitsui, and M. Matsumura: Chem. Lett., 32、364-365 (2003)
- 5) 日本食品衛生学会 編：食品安全の事典、朝倉書店、東京、100-101 (2009)
- 6) M. S. Wong, W. C. Chu, D. S. Sun, H. S. Huang, J. H. Chen, P. J. Tsai, N. T. Lin, M. S. Yu, S. F. Hsu, S. L. Wang, and H. H. Chang: Appl. Environ. Microbiol. 72、6111-6116 (2006)
- 7) T. Fukuda, Y. Imamura, M. Maeda, T. Satou, M. Oonaka, and H. Morita: J. Environ. Biotech., 9 (1), 37-41 (2009)
- 8) 村上陽太郎：NMC ニュース、8、7(2005)
- 9) 福崎智司、平松 実：表面技術、58(12)、739-743 (2007)
- 10) 宮野 泰征、小山 訓裕、スリクマリー K. R.、佐藤 嘉洋、菊地 靖志：鉄と鋼、93、57-65 (2007)
- 11) K. Sunada, T. Watanabe, and K. Hashimoto: Environ. Sci. Technol. 37, 4785-4789 (2003)
- 12) 熊田 誠、赤田倫治、小渕茂寿、松尾尚明、轟木雄介、鳥 清子：伸銅技術研究会誌、40(1)、122-127 (2001)
- 13) 東宮洋美：光の景観 -証明の計画とデザイン-、オーム社、東京、63 (2006)
- 14) 日本食品衛生学会 編：食品安全の事典、朝倉書店、東京、393 (2009)
- 15) T. Fukuda, M. Maeda, Y. Imamura, T. Satou, M. Oonaka, and H. Morita: submitted for publication, (2009)

# 技術論文

## 熱間圧延ロール表面欠け落ち発生メカニズムの解析

### Analysis of Small Spalling Mechanism on Hot Rolling Mill Roll Surface



技術開発センター  
商品・生産技術開発班班長  
博士(工学) 園田 晃大  
Akio Sonoda

技術開発センター  
商品・生産技術開発班班長  
博士(工学) 姜 孝京  
Hyo-Gyoung Kang

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

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

#### 要 旨

熱間圧延用ハイスロール表面の欠け落ち発生メカニズムを解析するため、実機使用後のロール調査を行い、欠け落ちは熱サイクルによるき裂発生とモードIIによる疲労き裂伝ばにより発生していることが判明した。その調査結果を反映させた熱サイクル試験およびモードII疲労き裂伝ば試験を行った。熱サイクル試験結果より、き裂は酸化箇所を起点としていることがわかった。また、モードIIき裂伝ば速度  $da/dN$  と  $\Delta K_{II}$  の関係から、実機における欠け落ち発生までの期間が推定でき、熱サイクルによるき裂の発生期間よりもモードIIによる疲労き裂伝ばの影響が大きいことを明らかにした。

#### Synopsis:

In order to analyze the small spalling mechanism on the surface of the high-speed steel roll for hot rolling mill, an actual hot rolling mill roll was investigated, and the thermal cycle and Mode II fatigue crack growth tests, which reflect the results of the investigation, were carried out. From the investigation result of the actual hot rolling mill roll, it was proven that the small spalling was generated by heat crack initiation by thermal cycling and Mode II fatigue crack growth. The crack due to the thermal cycling was initiated in the oxide area. An estimation of the small spalling life on the surface in hot rolling mill roll became possible based on the relationship between the crack growth rate ( $da/dN$ ) and threshold Mode II stress intensity factor range ( $\Delta K_{IIth}$ ), and it was clarified that the life of the Mode II fatigue crack growth was longer than that of the crack initiation life by thermal cycling.

#### 1. 緒言

熱間圧延用ロールにおいては、耐摩耗性に優れたハイス材を用いたロールが多く使用されてきており、ロール原単位は、ロール性能の向上に伴って減少しつつある<sup>1,2)</sup>。だが圧延ロールでは、ロール表面に熱サイクルによって発生する熱き裂と、そのき裂を起点とした機械的負荷によるき裂の進展が起きる場合がある<sup>3,4)</sup>。き裂が進展し、ロール表面の微小欠け落ちが発生すると、ロールの肌荒れとなり、製品品質へ悪影響を及ぼすため、ロール改削量の増加と圧延量の制限が必要になってしまう。

本論文では、圧延ロールで重要な役割を果たすようになってきたハイス材について、ロール表面の欠け落ち発生の要因となる熱サイクルによるき裂の発生と、機械的負荷によるき裂の進展をそれぞれの要素に分けて試験し、実機適用結果との比較検証を行った。

#### 2. 実機での検証

##### 2.1 欠け落ち箇所の断面観察

圧延開始からロール回転数が約  $1.75 \times 10^5$  cycle 経過したのち、実機ロールに発生したロール表面の欠け落ちを Fig.1 に示す。欠け落ちは、ロール表層から 1 mm

から 2 mm の深さで、回転方向へ数 mm～10 mm 程度の範囲で発生している。それぞれの欠け落ち箇所が回転方向へ繋がって観察された。圧延条件から弾性計算によって求めたヘルツ圧  $R_h$  は 1747 MPa、接触半幅  $c$  は 6.2 mm であった。

Fig.2 は欠け落ち箇所の断面を実機ロールから採取し、観察したものである。ロール表面から垂直方向に入ったき裂がいくつか観察され、その中の一つからロール円周方向に（回転方向とは逆へ）進展したき裂が観察された。

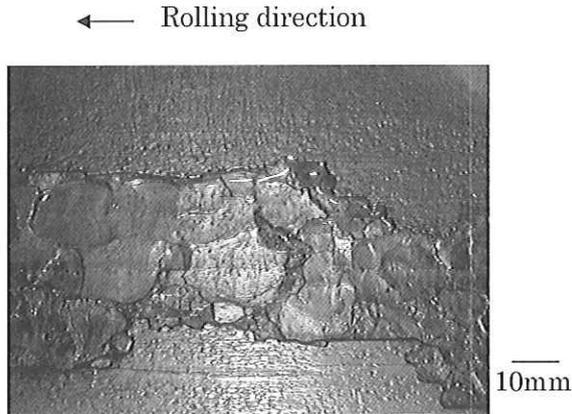


Fig.1 Surface small spalling of roll used in hot rolling mill roll

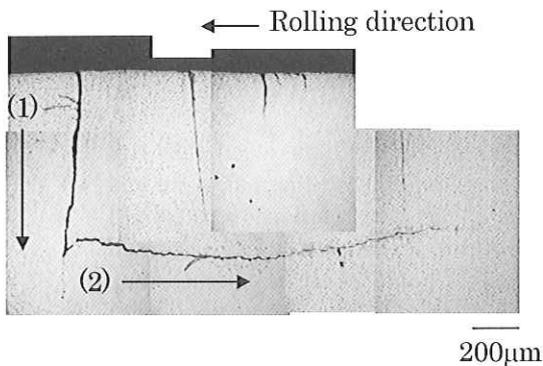


Fig.2 Cross section of hot rolling mill roll

## 2.2 欠け落ち発生の考察

### (1) ロール表面に垂直な方向のき裂

仕上げ圧延機よりも圧延材の温度が高くロール内部への熱浸透が大きな粗圧延機において、圧延時に温度上昇したロール表面が急激に冷却されると、ロール表面には引張応力が発生してき裂が発生する<sup>3,4)</sup>。ロール表面の引張応力によって、き裂はロール表面に対して垂直方向へ発生すると考えられる。Fig.2 で観察されたき裂も同様の形態を示している。

### (2) ロール表面下層の円周方向のき裂

圧延時の機械的負荷によって、(1) の垂直方向のき裂は円周方向へと進展していると考えられる。ヘルツ接触領域の応力状態は圧縮でありヘルツ圧に対し垂

直方向のき裂を閉じる方向へ作用する<sup>5)</sup>。(1)の垂直方向のような初期き裂面に外部からの液体が侵入しないとき、モード I によるき裂の進展は起こらず、安定したモード II 型の進展へ移行する<sup>3)</sup>。Fig.2 で観察された円周方向のき裂位置では、高い接触圧力のため液体の侵入は困難であり、モード II によって(1)の垂直方向のき裂は円周方向へ進展したものと考えられる。

## 3. 欠け落ち発生の要素試験

本論文では、垂直方向のき裂を熱サイクルによって発生するき裂とし、円周方向のき裂はせん断応力によって進展するモード II のき裂伝ばとみなした。それぞれの現象について要素に分け、ロール材質と同じ試験片を用いて試験を行った。試験片は  $\phi 90\text{mm} \times 400\text{mm}$  の円筒金型に鋳造した。熱サイクル試験(3.1 で記述)では試験片を長手方向に垂直な面が試験面となるように採取し、またモード II 疲労き裂伝ば試験 (3.2 で記述) では試験片を長手方向に採取した。採取した試験片に 1000°C の焼入れと 560°C の焼戻し熱処理を行ったのち、試験片形状に加工した。試験片の機械的性質を Table 1 に示す。

Table 1 Mechanical properties of specimen

HV	$\sigma_B$
540	836

HV : Vickers Hardness(kgf/mm<sup>2</sup>)

$\sigma_B$  : Ultimate Tensile Strength(MPa)

## 3.1 熱サイクル試験

### 3.1.1 試験方法

Fig.3 に試験片形状と試験方法について示す。 $\phi 50\text{mm} \times 25\text{mm}$  の試験片中央付近を高周波加熱装置によって試験片表面温度が 600°C になるまで約 3 分間加熱した。高周波の出力は 3 kW とし、高周波リングは  $\phi 20$  のものを用いた。放射温度計によって加熱温度を制御して、加熱領域が 600°C に達した後、約 0.5 秒で試験片を移動し水冷できるような構造とした。加熱から冷却までを 1 サイクルとして、繰返し熱サイクル試験を行った。試験片に浸透探傷試験を実施して目視によってき裂発生状況を確認した。

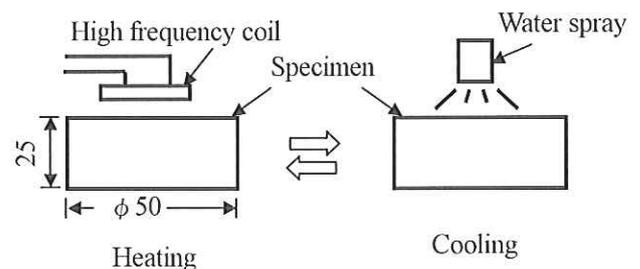


Fig.3 Thermal cycle test configuration and method



Mode I Crack growth →

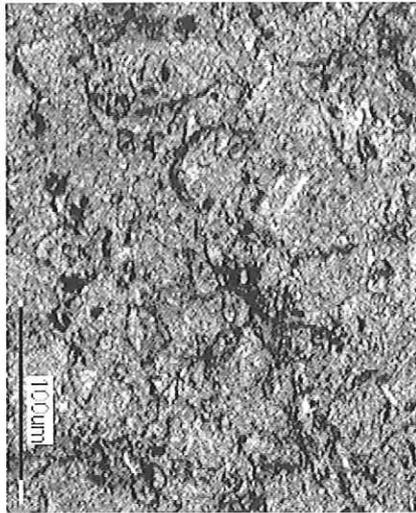


Fig.9 Fracture surface of Mode I fatigue crack growth

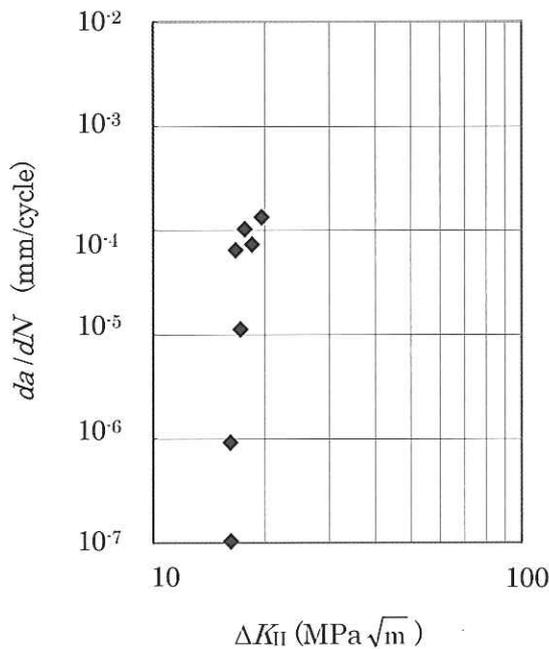


Fig.10 Relationship between crack growth rate,  $da/dN$  and Mode II stress intensity factor range,  $\Delta K_{II}$

## 4. 考察

### 4.1 熱サイクルによるき裂発生を検証

Fig.11は熱サイクル試験において、400サイクル後に確認された試験片表面のき裂周辺の写真である。き裂の進展は、黒く網目状に発生した模様に沿って発生していることがわかる。この網目模様についてEDX分析すると、結果は省略するが、網目の箇所は dendrite の境界となる箇所でもマトリクスよりも腐食されやすく、酸化物が生成されたものと考えられる。また

網目箇所とマトリクス箇所のビッカース硬さを測定した。荷重は200gfとし、圧こんの大きさはそれぞれ23 $\mu$ mと28 $\mu$ mであり、網目箇所とマトリクス箇所のビッカース硬さはHV680とHV460であった。この結果より、酸化物の形成によって酸素リッチな網目箇所はマトリクスと比べて高い硬度を示し脆い組織であると考えられる。熱サイクルによって発生した熱応力によって、網目箇所は大きなき裂が発生しやすい箇所になったものと考えられる。

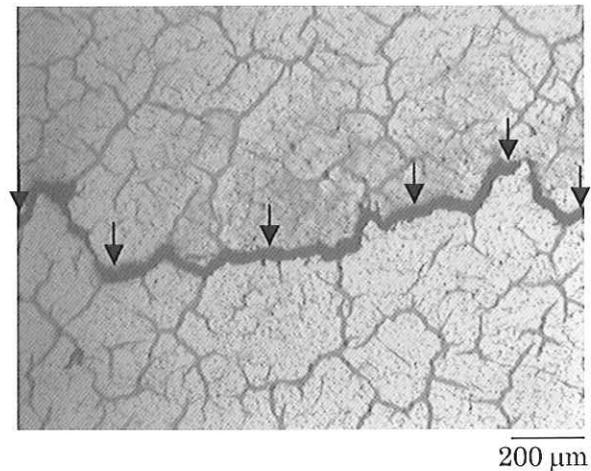


Fig.11 Crack on the thermal cycle specimen surface (Arrow shows crack)

### 4.2 モードII疲労き裂伝ばの検証

#### 4.2.1 実機における $K_{II}$ の計算

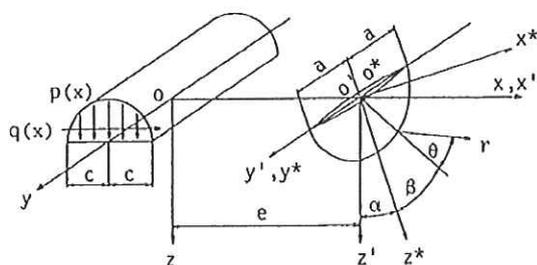
Fig.12に示すような村上ら<sup>9)</sup>の解析モデルを用いて、実機における垂直き裂( $\alpha=0^\circ$ )の応力拡大係数を計算した。村上らの計算は、き裂面に侵入する液体の粘度・圧縮率・粘度の圧力指数の影響や、すべりによる影響、接触の増加による材質の変化などを無視して単純化したものである。本論文での円周き裂の応力拡大係数の計算でも、これらの影響については無視できるものと考えた。また、山本ら<sup>9)</sup>の計算でも村上らの計算の妥当性が確認されているため、本論文での表面き裂における応力拡大係数の計算に村上らの計算方法が応用できると考えた。

また、圧延材の塑性変形量の正確な計算は困難であり、圧延応力の正確な計算ができないため、本論文ではヘルツ圧によって圧延応力を計算した。しかし、圧延材の変形によって発生する応力を考えると、弾性変形によって発生する応力と、弾性変形に加えて塑性変形によって発生する応力を比較すると、差はないとみなせると考えた。そのため、反力としてロールに負荷される圧延応力を本文中では簡易的に求められる弾性計算のヘルツ圧の算出によって求めた。

その結果、実機におけるヘルツ圧 $R_0$ は1747 MPa、接触半幅 $c$ は6.2 mmとなった。き裂長さはFig.2で観察されたき裂長さ0.8 mmとした。また、摩擦係数 $f$ は0.1の条件とした。摩擦係数に関しては、実際に測定した例が殆んどないため、米山ら<sup>10)</sup>の熱間圧延口

ールにおける圧延材との摩擦係数の実測結果を用いた。

村上らの解析結果<sup>5)</sup>より、このときのせん断応力による応力拡大係数幅 $\Delta K_{II} = 17.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ となった。求めた $\Delta K_{II} = 17.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ は、Fig.9での試験片の $\Delta K_{II} = 16 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ を超えており、き裂がモードIIで円周方向に進展する条件を満たすといえる。



2a: Length of semicircle crack in surface

2c: Contact area

a: Crack angle

$\beta$ : Angle from deepest crack tip

( $r$ ;  $\theta$ ): Polar coordinates of crack tip

Fig.12 Analytical model and polar coordinates of crack tip<sup>5)</sup>

#### 4.2.2 欠け落ち発生までの期間の推定

モードIIき裂が $\Delta K_{II} = 17.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ でFig.2の円周方向のき裂が進展したとすると、Fig.9で $\Delta K_{II} = 17.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ のとき $da/dN \approx 5.00 \times 10^{-5} \text{ mm/cycle}$ である。つまり、Fig.2における実機ロールでの円周き裂の約1.8mmの進展に要した期間は、およそ $3.60 \times 10^4 \text{ cycle}$ と推定される。Fig.2の実機ロールは約 $1.75 \times 10^5 \text{ cycle}$ 経過したものであり、推定値と違いがある。ただし、実際は $10^4 \text{ cycle}$ オーダーでも小さな欠け落ちは発生する(進展開始時期は不明である)。そこで、大部分はFig.1のように10mm程度の範囲で欠け落ちが発生することを考慮すると、おおよその欠け落ち発生までの期間は $2.00 \times 10^5 \text{ cycle}$ となり、実際の結果と近くなる。

本論文では、Fig.2で観察された1.8mmの円周方向へのき裂進展の開始を垂直き裂発生直後としてき裂進展期間を推定した。Fig.1の小スポーリングのサイズ10mmからき裂進展期間を推定した。この違いにより、推定値に一桁のひらきが出たが、実際はき裂の進展開始時が不明である。そのため、垂直き裂が円周方向き裂に移行するタイミングを確認して、より精度の高いき裂進展期間を推定することが今後の課題といえる。いずれにしても、熱サイクルによるき裂発生までの期間(400cycle程度)は、モードIIき裂進展期間よりも十分小さいといえる。熱サイクルによるき裂発生までの期間は、材質や圧延条件によっても厳密には異なるが、同系列のハイス材であれば大差は無いものとする、「熱サイクルによるき裂の発生までの期間」 $\ll$ 「円周方向のき裂進展期間」と考えられる。すなわ

ち、欠け落ち発生までの期間はモードIIき裂の進展として予測できる。

欠け落ちがロール表面に生じると、圧延時のロール表面肌荒れ問題となるが、熱サイクルによるき裂のみ発生した場合には、ロール表面肌荒れなどの圧延に対する影響は小さいと考えられる。これは、表面から1~2mm内部において、熱応力はほとんど作用しなくなる。そのため深さ1~2mm程度の位置にあるき裂先端での熱応力の影響は小さいと思われ、熱サイクルによるき裂進展・開口の効果も小さいと考えられるためである。

#### 5. 結言

本論文では、熱間圧延ロールとして重要な役割を果たすハイス材において、実機でのロール使用結果に基づく欠け落ち発生メカニズムの解明に向けた検証を行った。この実機でのロール使用結果を考慮して、熱サイクル試験とモードII疲労き裂伝ば試験を行った。得られた主な結果は以下の通りである。

- 1) 熱サイクルによるき裂の発生は、酸素リッチな網目状組織形成の影響を受けていた。
- 2)  $da/dN \sim \Delta K_{II}$  曲線からロール表面欠け落ちに要した期間を推定することが可能である。耐摩耗性を重視したハイス材についての材質開発の指標となる。
- 3) 熱サイクル試験とモードII疲労き裂伝ば試験の試験結果を考慮して実機との検証を行った。欠け落ち発生までの期間には、熱サイクルによるき裂の発生期間よりもモードIIによる疲労き裂伝ばの影響の方が、熱サイクルによるき裂の発生期間が無視できるほど大きいことを明らかにした。

#### 参考文献

- 1) 圧延ロール研究会編: 圧延ロールの技術はどこまで進歩したか, 日本鉄鋼協会, (1995)
- 2) 橋本光生, 川上保, 小田高士, 倉橋隆朗, 保木本勝利: 新日鉄技報 356, (1995)76-83
- 3) 佐野義一, 陳玳珩, 松永栄八郎: 機論 C 58, (1992)248-253
- 4) 山本普康, 内田秀, 橋本光生: 鉄と鋼 83, (1997)13-18
- 5) 村上敬宜, 兼田楨宏, 八塚裕彦: 機論 C 51, (1985)1603-1611
- 6) 村上敬宜, 濱田繁, 杉野和男, 高尾健一: 材料 43, (1994)1264-1270
- 7) 三好俊郎, 中野伸一: 機論 A52, (1986)1097-1104
- 8) 田中啓介, 秋庭義明, 藤田成雄: 材料 36, (1987)177-183
- 9) 中井善一, 赤木秀成, 北村靖彦, 大路清嗣: 機論 A 55, (1989)543-549
- 10) 米山猛, 畑村洋太郎: 機論 C 56, (1990) 1935-1939

# 技術論文

## 熱間圧延用 CPC 特殊鋼ロール材の流動性、ミクロ組織及び機械的特性に及ぼす Ti 添加の影響

Influence of Ti addition on Fluidity, Microstructures, and Mechanical Properties of CPC Special Steel Alloy for Hot Rolling Mill



技術開発センター  
商品・生産技術開発班主任

嵩 純孝

Sumitaka Take

技術開発センター  
事業化開発班主任

梅田 陽平

Youhei Umeda

技術開発センター  
商品・生産技術開発班班長

博士(工学) 姜 孝京

Hyo-Gyoung Kang

技術開発センター長

博士(工学) 永吉 英昭

Hideaki Nagayoshi

### 要旨

当社は、耐肌荒れ性や耐摩耗性を同時に兼備した新しい粗圧延用の CPC 特殊鋼ロールを開発した。更なるロール材質の性能を向上させるために Ti 添加を行い、製造時の流動性、ミクロ組織及び機械的特性との関係を調べた。Ti 添加時の流動性は、注入温度が低い 1500℃レベルでは悪くなるものの 1550℃以上の高温領域では影響が少ない。Ti 添加した材料は、MC 及び M<sub>2</sub>C 炭化物を微細かつ均一分散するとともに 2 次デンドライトアーム間隔も減少する効果があり、共晶炭化物及び結晶粒の微細化により破壊靱性値と引張強度の向上も確認できた。それにより更なる耐摩耗性や耐肌荒れ性の向上が期待できる。

### Synopsis:

The new special steel work roll for the roughing mill that has both the good surface roughing resistance and high wear resistance has been developed by FUJICO. To more improve the typical roll performance, the effects of Ti addition on the fluidity in manufacturing, microstructure, and mechanical properties have been studied. As a result, the fluidity in Ti addition at pouring temperature 1500℃ was decreased, but at more than 1550℃ was not relation. The eutectic carbides (MC and M<sub>2</sub>C) in Ti addition specimens had more smaller size, and were more finely dispersed than without Ti specimen. The microstructure refinement by Ti addition caused increasing in the fracture toughness and tensile strength, it can be expected increasing in the wear resistance and surface roughing resistance for hot rolling mill roll.

### 1. 緒言

圧延材の高品質化と省力化のために、より過酷な圧延条件に耐え、かつ長期間に使用可能なロール材が求められている。これらの要求に答えるため当社では、熱延工場の粗圧延用ハイスロールにおける問題点を解決するため、最適合金成分の設計、CPC(Continuous Pouring process for Cladding) ロール製造時の冷却制御、組織微細化処理、特殊熱処理法を組み合わせた新しい CPC 製造法を適用することにより、強靱で、耐肌荒れ性や耐摩耗性を同時に兼備した粗圧延用の特殊

鋼ロールを開発した<sup>1)</sup>。更なるロール材質の性能を向上させるための組織微細化技術として CPC 設備改善による凝固速度の向上と並行して Ti 等の微細化元素添加による方法を同時に試みている。Ti 添加による効果として、

- i) 一次結晶粒の微細化
- ii) MC、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化物の球状化および微細化、均一分散化
- iii) 焼戻し時の TiC 析出による析出強化
- iv) 長時間かつ高温での  $\gamma$  処理化(焼入れ)時の結晶粒

粗大化の抑制などがある。

しかし、Ti 添加には以下のような問題点もある。

- i) Ti 添加すると Ti が溶湯中の C と結合し、固相の TiC が形成されるため、溶湯の流動性が悪くなる。特に、低温鑄造時には生産性にも直接的な影響を与える。
- ii) 過剰添加した場合、介在物の巻き込みなど鑄造欠陥が発生し易い。
- iii) Ti 原料のもとになる合金鉄の高騰で鑄造品のコストの上昇が起こる可能性が高い。

ロール製造時、製造安定性や品質に直接影響を及ぼす Ti 添加時の鑄込温度と流動性との関係や Ti 添加量に及ぼすマイクロ組織及び機械的特性に関しては、まだ不明確な点が多い。そこで本研究では、Ti 添加時の流動性、マイクロ組織及び機械的特性について調査を行い、組織微細化メカニズムと適正な添加量を明らかにすることを試みたのでその結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材及び試験方法

流動性評価試験は銑鉄、軟鋼、フェロクロムなどの原材料を用い、Ar ガス雰囲気の高周波誘導炉で溶解した後、Fe-75%Ti 母合金を用いた取鍋接種により Ti 無添加材と 0.07%Ti 添加材の2種類の成分溶湯を準備し、渦巻き状の砂型(286mm×325mm×150mm)を用いて鑄込温度を 1500°C、1550°C及び 1600°Cの3条件に変化させて鑄造を行った。型を解体後、渦巻き部の長さ(流動長)を測定することにより流動性を評価した。また、Ti 添加有無による欠陥の分布を調査するため、渦巻き先端部を切断し、断面部のマイクロ組織観察も並行して調査を行った。

マイクロ組織及び機械的特性評価用の供試材は前記同様に溶解後、Fe-75%Ti 母合金を用いた取鍋接種により Ti 無添加材、0.02% Ti 添加材、0.06% Ti 添加材、0.07% Ti 添加材、0.08% Ti 添加材及び 0.11% Ti 添加材で6種類の試料を用意した。また、予め実際の CPC によるロール製造時の冷却制御により金属組織と冷却速度の関係を調査した。冷却速度を CPC の場合と等しくするため、特殊金型モールドを利用して鑄込み温度 1550°Cで鑄造した。鑄造材は焼鈍し(850°C×12hrs 保持後炉冷)処理後φ90 mm×200mm サイズで切断・加工後、熱処理を行い、機械的性質テスト用の供試材として用いた。熱処理は、当社の特殊熱処理法を利用し、焼入れ後に焼入れ処理を行った後、2次硬化熱処理及び焼戻し処理を行った。2次硬化熱処理や焼戻し処理の温度・時間及び冷却パターンを制御することで、目標硬さ HS47~HS75 範囲の試験片を作成した。

3次元レーザー顕微鏡と光学顕微鏡による供試材の組織を観察し、村上試薬での点算法(鑄肌から深さ 10mm の位置、倍率 400 倍、視野数 60)により MC 及

び  $M_2C$  炭化物のサイズ、面積率及び分布密度や 2次デンドライトアームスペーシング(以下 2-DAS と記す)を解析ソフト(Scion Image)を用いて定量化した。さらに、微細な晶析出物粒子のマイクロ観察及び分析に走査型電子顕微鏡(SEM、EDS)及び X 線微小部分分析機(EPMA:JXA-8200、加圧電圧 15kV)を用いて TiC の晶出挙動の調査をした。

### 2.2 機械的特性評価

機械的特性評価用の供試材を所定の熱処理を行った後、物性評価(硬さ、破壊靱性、引張試験)用試験片のサイズへ加工をした。

硬さの測定は試験片 (25mm×25mm×20mm)を用いマイクロビッカース硬度計で荷重 20kg、負荷時間 15 秒の条件で測定を行った。

破壊靱性値の測定は、丸鋼の外周表面より深さ 10mm の位置から丸鋼の長さ方向に切り出し、ASTM-E813-81 に基づいて試験した。詳細な測定方法及び試験片への形状は前報<sup>1)</sup>で報告しているので省略する。

引張試験は破壊靱性値の試験片と同様に、丸鋼の外周表面より深さ 10mm の位置から半径方向に切り出し、JIS-Z-2201 規格 4 号の 1/2 サイズに加工し作製した。破壊靱性評価用試験片及び引張試験片は、それぞれ 2 つずつ試験片を作製し、常温で評価を行った。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 流動性評価

溶湯の適切な流動性は CPC 法によりロールを製造する際、鑄造欠陥や生産性に直接的に関係する。例えば、流動性が著しく悪い場合は取鍋や注湯炉の樋及び湯口ノズルに溶湯が付き易くなり、取鍋や湯口ノズルの交換頻度が多くなる。つまり、注湯炉の樋は物理的な力で固まった部分を取除く作業が頻繁に必要となる。問題の実例を Fig.1 に示す。取鍋の内面側に付いたスラグや固着した溶湯の量は明らかに Ti 添加量が多い(0.18%)ほど多く固着しているのが確認できる。このように溶湯の流動性は生産効率に直接影響してしまう。今回の研究では、Ti 添加における溶湯の最適な流動性を見極めるために、はじめに Ti 添加有無及び鑄込温度の2つの観点から調査を行った。

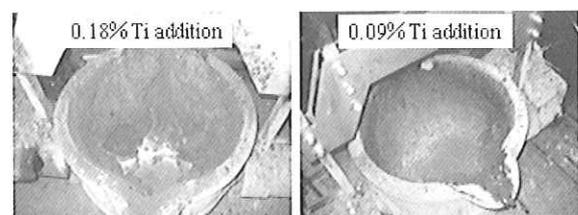


Fig.1 Photos showing relation between Ti content and slag amount occurred in ladle furnace

Ti 無添加材と 0.07%Ti 添加材を鑄込温度 1500℃、1550℃及び 1600℃でそれぞれ渦巻き型砂型に鑄造後、流動長を測定した結果と写真を Fig.2 と Fig.3 にそれぞれ示す。Ti 添加の有・無に関係なく鑄込み温度の増加に伴い流動性はよくなる傾向を示した。比較的鑄込温度が低温である 1500℃の場合は、Ti 添加材の方が 138mm、Ti 無添加材が 168mm であり、Ti 添加により流動長は短くなり湯流れ性が悪くなることが分かった。しかし、鑄込み温度が高温の(1550℃と 1600℃)場合は、Ti 添加による流動長の差はほとんど認められない。実際、CPC 製造時も鑄込み温度を 1500℃から 1550℃へ高く設定することにより湯流れ性が大幅に改善されたことから今回の結果とよく一致する。鑄込み温度 1600℃の際、Ti 添加材の流動長が Ti 無添加より長い、これは温度の上昇により TiC 晶出までの時間が他の鑄込み温度のものより長いとみられる。特に、1500℃の低温側で鑄込する場合、既に溶湯中の Ti は C と反応し凝固核として TiC の晶出量が溶湯中で多くなり、TiC の割合が増えたためと考えられる。

鑄込み温度 1500℃での Ti 添加有・無材の流動性評価材の先端部から組織観察用サンプルを採取し、Ti 添加有・無と鑄造欠陥との関係を調査した。その結果の一部を Fig.4 に示す。Ti 添加有・無材共に引け巣の形態を持つ欠陥が多く確認された。0.07% Ti 添加材の方が引け巣形態の欠陥が多く、介在物と見られる欠陥が多く観察された。Ti は炭窒化物形成元素であると同時に O、S との強い親和力を持つため、介在物を多く巻き込む確率が高い。さらに、Ti 添加による流動性も低いことから、一般的に引け巣やガス欠陥の発生確率は高いとされており、今回の低温域での Ti 添加による流動性も低かった。実際 CPC プロセスにより圧延ロールを製造する際に発生する鑄造欠陥の形態とも良く一致した。従って、高品質ロールの製造のためには、適切な Ti 添加量、適正な鑄込み温度、発生介在物の除去処理やガス発生を最小化する溶湯管理を取り込んだ最適鑄造法の確立が重要である。

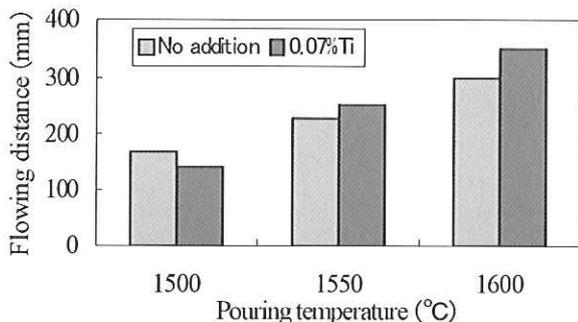


Fig. 2 Relation between flowing distance and pouring temperature by Ti addition

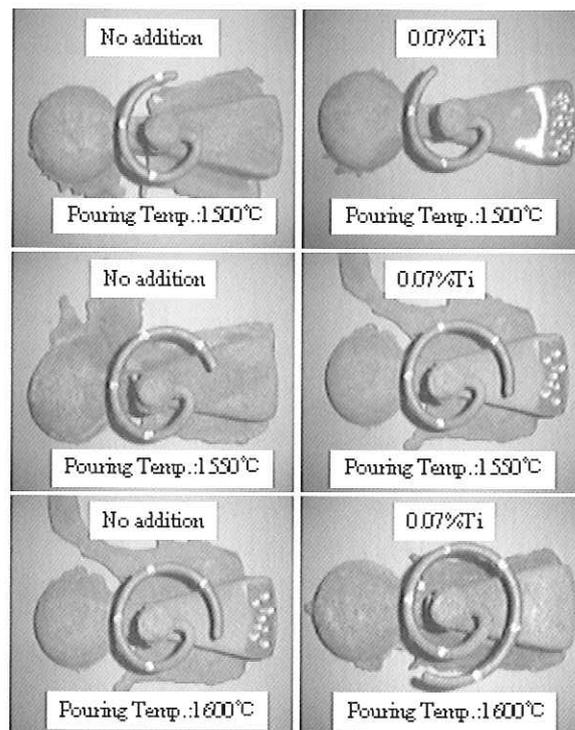


Fig.3 Photographs showing effects of Ti addition and pouring temperatures on fluidity

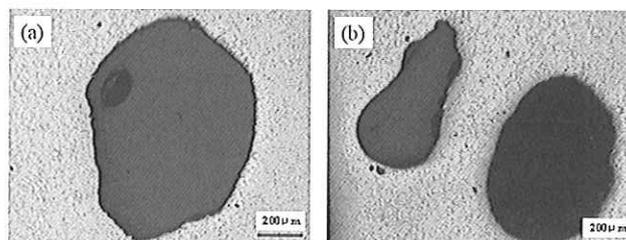


Fig.4 Relation between Ti addition and casting defects: (a) without Ti addition, (b) with 0.07% Ti concentration

### 3.2 ミクロ組織に及ぼす Ti 添加の影響

適正な Ti 添加量を把握するため Ti 添加量とミクロ組織との関係を調査した。Ti 無添加材、0.06%Ti 添加材及び 0.11% Ti 添加材の熱処理後のミクロ組織写真を Fig.5 に示す。炭化物の識別のため村上試薬での腐食後のミクロ写真を右側に示す。Ti 無添加、0.06%Ti 添加材及び 0.11%Ti 添加材ともに主要な第 2 相である MC(VC) 型炭化物と板状(もしくは層状)の  $M_2C$  炭化物が部分的に晶出していることが確認できる。Ti 無添加材の場合、MC 型炭化物は 2 次デンドライトの境界部に塊状と粒状及び棒状(立体的には塊状の MC 炭化物に連続して成長する棒状の共晶<sup>2)</sup>)で多く存在するが、0.06%Ti 添加材と 0.11%Ti 添加材の場合は 2 次デンドライト粒界が識別できないぐらい微細にかつ均一に

分散していることが確認できた。M<sub>2</sub>C 炭化物も Ti 無添加材に比べ0.06%Ti 添加材と 0.11%Ti 添加材の場合には微細かつ均一に分散した傾向を示した。

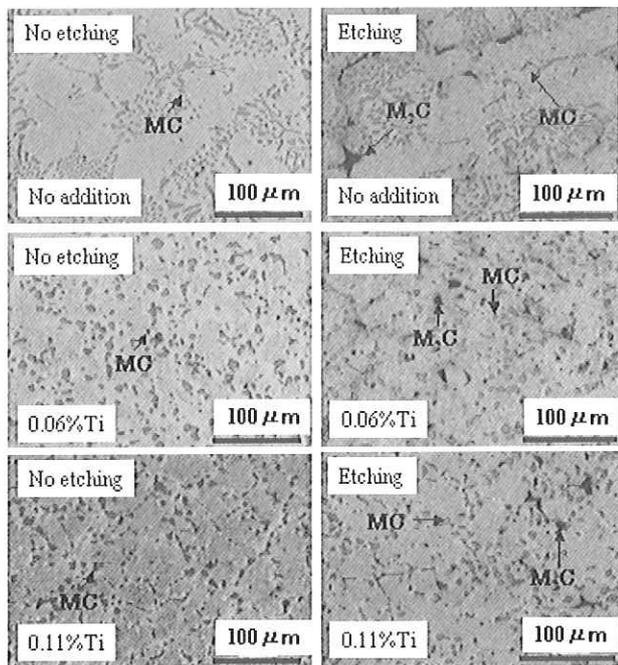


Fig.5 Microstructures showing effect of Ti addition

一方、0.06% Ti 添加材と 0.11% Ti 添加材量の違いではマイクロ組織に差はほとんど無かった。従って、今回の凝固速度レベルでは0.06%Ti 添加量でも十分な組織微細化効果が得られるものと考えられる。

Table1 に Ti 無添加材、0.06%Ti 添加材において各マイクロ組織の画像解析結果を示す。Ti 無添加材に比べ0.06%Ti 添加材は MC 炭化物や M<sub>2</sub>C 炭化物のサイズ及び 2-DAS 共に小さく、炭化物の分布密度も大きい。これは、Ti 添加により溶質 Ti 原子が C と反応し TiC を形成する際の吸熱反応により、初晶・共晶区間の冷却を補助する。それと共に、MC 炭化物の核生成サイトとして働き、凝固時の  $\gamma$  結晶粒の成長を抑制するピン止め効果として作用したのと考えられる。

また、Ti 添加材は、 $\gamma$  処理(焼入れ)時の結晶粒の粗大化を抑制する効果も知られている<sup>3)</sup>。それは、溶湯中の L+ $\gamma$ +TiC の 3 相共存領域においてデンドライト樹枝間に晶出する TiC のため、加熱時の  $\gamma$  粒界の成長をピン止め効果により、成長を抑制したことによるものと考えられる。

以上のように、Ti の添加で初晶  $\gamma$  や共晶 MC 型炭化物は微細化され、熱処理後も微細組織が維持されることがわかった。これらの観点から粒子移動を妨げる TiC は凝固  $\gamma$  結晶粒の成長以前に溶湯中で形成され流動性や凝固及び熱処理時の組織微細化に影響を与えたものと考えられる。

Table1 Image analysis results of microstructures

Ti composition (%)	Carbides density (1/mm <sup>2</sup> )			Size of grain and carbides ( $\mu$ m)		
	MC	M <sub>2</sub> C	Total	2-DAS	MC	M <sub>2</sub> C
No addition	3064	342	3406	44	5.3	5.7
0.06%Ti	3728	589	4317	29	4.7	3.6

### 3.3 TiC 炭化物の晶出挙動

Ti 無添加材の凝固過程は初晶  $\gamma$ 、 $\gamma$ +MC 共晶、 $\gamma$ +M<sub>2</sub>C 共晶の順で凝固するが、Ti 添加材は  $\gamma$ +MC 共晶反応以前に L+初晶 TiC 反応をへて初晶  $\gamma$ 、 $\gamma$ +MC 共晶、 $\gamma$ +M<sub>2</sub>C 共晶の順で凝固されると推測される。0.06%Ti 添加材に対して焼鈍し後の EPMA による面分析結果を Fig.6 に示す。EPMA 結果から、炭化物の構成は V を主成分とする MC 炭化物と Mo と W を主成分とする M<sub>2</sub>C 炭化物として構成されている。Ti は MC 炭化物の場所を中心に密集することなく分散して分布している。従って、TiC は共晶 MC が晶出する前に初晶として晶出されることが裏づけられる。一方、M<sub>2</sub>C 炭化物の存在場所には Ti 成分は観察されないことから  $\gamma$ +M<sub>2</sub>C 共晶反応前にすべて消費されたものと考えられる。

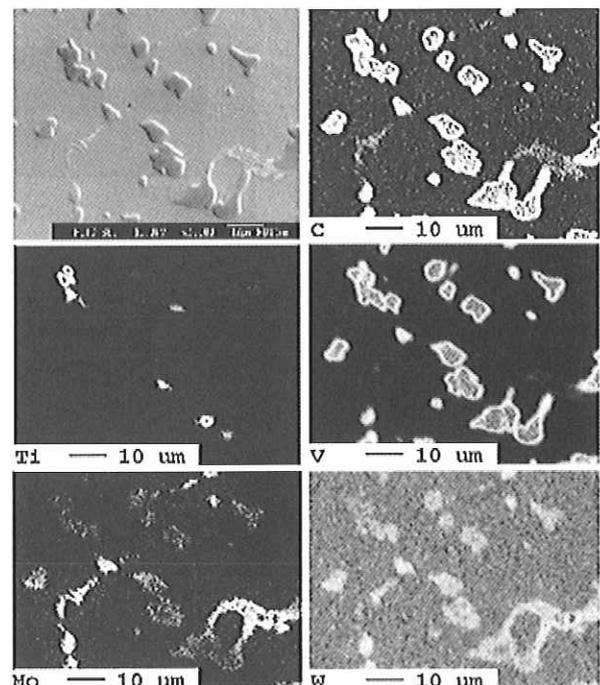


Fig.6 Higher magnified EPMA showing alloy elements in 0.06%Ti concentration sample

Fig.7 の SEM 像から TiC は MC 炭化物のエッジ部に黒い斑点として観察される。Fig.8 は Fig.7 の黒い斑点部分 (A) に対して定性分析を行った結果であり、TiC であることが確認できた。これは、Wu ら<sup>4)</sup>の高 Cr 鋳

鉄の初晶  $M_7C_3$  炭化物のエッジ部に  $TiC$  が核として存在する報告結果と類似な結果である。本合金での  $TiC$  炭化物の晶出メカニズムは、以下のように考えられる。 $Ti$  は炭化物形成元素であるため、 $TiC$  は容易に溶湯中に混入できる。これは、流動性試験の際、鋳込温度  $1500^{\circ}C$  では、 $Ti$  無添加よりも流動性が悪かった結果から  $TiC$  は、もっと高い温度で晶出するものといえる。

また、 $TiC$  は炭化物やオーステナイトの非均質核生成サイトとして重要な役割を果たし、 $Ti$  と  $C$  は溶融鉄の中に溶解し次に示す化学反応を起こす。



この際、吸熱反応を起こし冷却の補助をする。これにより凝固速度が上がるものと考えられる。 $TiC$  は、 $MC$  型炭化物及び  $\gamma$  相の核生成サイトの役割を果たし、共晶  $MC$  型炭化物及び初晶  $\gamma$  を微細化させていると考えられる。

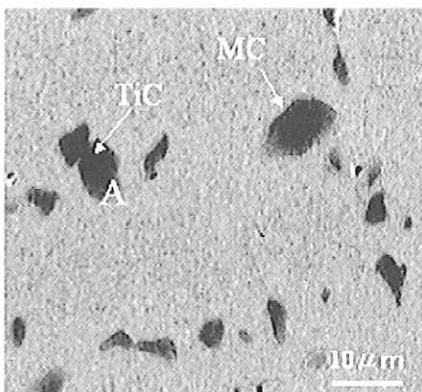


Fig. 7 Higher magnified SEM secondary electron image showing  $TiC$  particles in eutectic carbide in 0.06%  $Ti$  concentration sample

### 3.4 破壊靱性値に及ぼす $Ti$ 添加の影響

ローンを安全に使用し、さらに寿命の延長や交換頻度を減らすためにも基本的にはまず破壊靱性値を改善させることが材料開発の必須条件の一つとなる。破壊靱性値は鋳造欠陥や介在物などの欠陥から荷重の増加なしに、き裂の進展に対する抵抗値として直接設計に用いることができる材料の耐脆性破壊性の指標である。

Fig.9 に基地硬さをほぼ同じにした同材質において凝固速度を調整し、 $MC$  炭化物や結晶粒の大きさを微細にさせることにより、破壊靱性値は大幅に改善されることが明らかになった。Fig.10 には  $Ti$  添加による破壊靱性値と硬さの関係を示した。一般的に、破壊靱性値は硬さの上昇と共に低下することが知られている。そのため、硬さはほぼ同一な試験材同士で  $Ti$  添加量と破壊靱性値との関係を比較した。

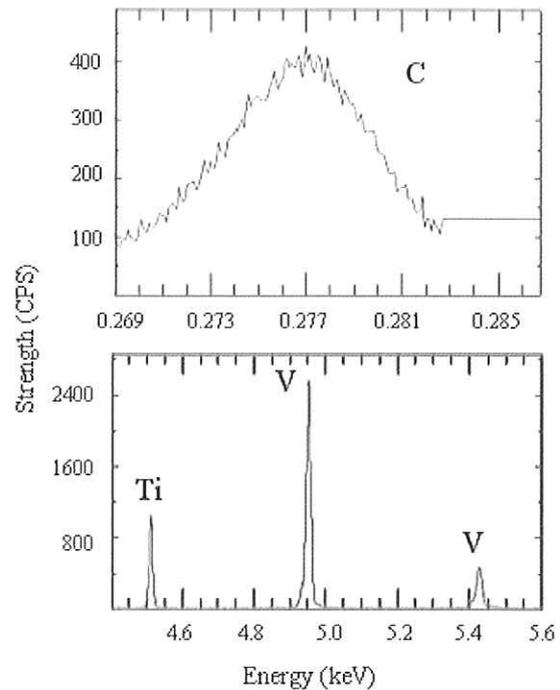


Fig.8 EDS of point A particle (Fig.7) in 0.06%  $Ti$  concentration sample

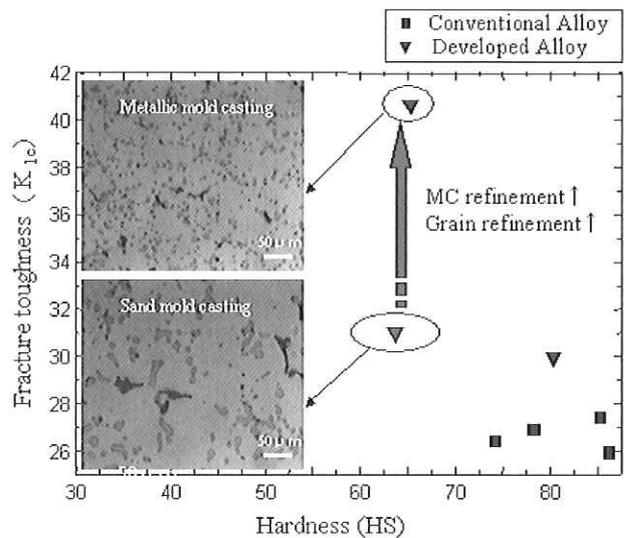


Fig.9 Photographics showing effect of structure refinement on fracture toughness

まず、 $HS47$  レベルの試験材の場合、 $0.06\%Ti$  添加により破壊靱性値は大幅に向上した。 $0.11\%Ti$  添加材では  $0.06\%Ti$  材とほぼ変わらず飽和する傾向を示した。 $HS62$  レベルの試験材の場合、 $0.06\%Ti$  添加により破壊靱性値は増加するが、 $0.07\%Ti$  添加材では  $0.06\%Ti$  添加材の結果とほぼ同一な結果を示し、 $HS47$  材の場合と同様に飽和状況を示していることが分かる。 $HS75$  材はわずかながら  $Ti$  添加材の方が高い靱性を示している。鋳鋼材料の破壊靱性を支配する冶金学的な因子の影響としては次のように知られている。

i) 介在物、析出物が少ないほど、まだ析出物があっても微細で均一に分布しているほど破壊靱性は良好である。

ii) 硬度の上昇とともに破壊靱性は低下する。

iii) オーステナイト結晶粒にはほとんどよらない。

今回の調査結果から、Ti 添加による破壊靱性の向上は主に Ti を添加することによる共晶 MC 型炭化物の球状・微細化及び均一分散により切欠効果が低減されたためと考えられる。Ti 添加量の面からは 0.06%以上の添加材では大きな上昇が無く飽和状況であることから組織微細化や破壊靱性面からの適正添加量は 0.06%レベルであると推定される。

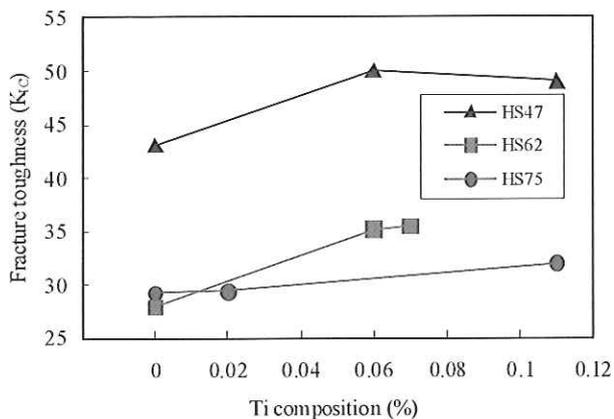


Fig.10 Effect of Ti content on fracture toughness

### 3.5 引張強度及ぼす Ti 添加の影響

引張強度は C と V の添加成分による基地組織の差異や晶出炭化物の種類によって変化すると報告されている<sup>3)</sup>。Fig.11 は Ti 添加量におよぼす硬さと引張強度の関係を示す。HS47 及び HS62 レベル材の Ti 添加量と引張強度の関係をみると、0.06%Ti 添加レベルまでの変化は少ないが、0.07%Ti 添加以上では無添加材に比べ大きく向上する結果を示した。HS75 材の場合、0.02%Ti 添加材は変化がなく 0.08%Ti 添加材においては引張強度の向上は確認できた。今回の引張試験結果では、0.08%以上の Ti 添加により引張強度の向上は確認できるものの、その向上レベルは大きくない。松本ら<sup>6)</sup>の制御圧延鋼における Ti 添加量と引張強度のとの関係の調査で TiC が晶出可能となる Ti 量 (約 0.04%以上)を添加することにより引張強度の向上を確認している。したがって、今回の 0.07%以上の添加材でわずかながら強度の上昇があったことから TiC 晶出物が引張強度の上昇に部分的に寄与したものと考えられる。引張強度の向上は前項で述べた Ti 添加による TiC の晶出による破壊強度上昇効果や 2-DAS の微細化及び MC, M<sub>2</sub>C 炭化物の微細・均一分散化による効果も複合的に加わった結果であると考えられる。今回の引張試験結果からも最適な Ti 添加量のレベルは 0.07%~0.08%であると推測される。

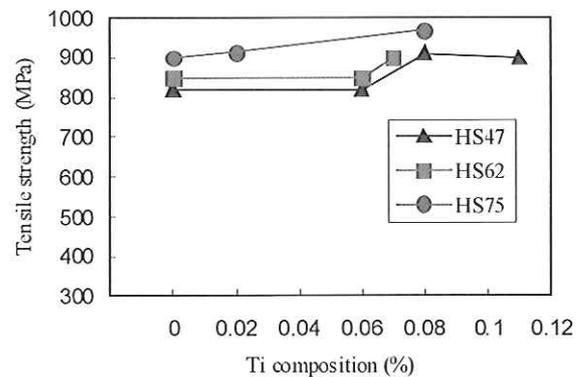


Fig.11 Effect of Ti content on tensile strength

## 4. 結論

本研究では、Ti 添加時の流動性、マイクロ組織及び機械的特性を調べるとともに、組織微細化メカニズムと適正な Ti 添加量に関する調査を行った。これまでに得られた結果を要約すると、次の通りである。

- 1) 0.06%Ti 添加時の流動性は、铸込温度が低い 1500°C レベルでは大幅に悪くなるものの 1550°C 以上の高温領域では Ti 添加の影響は少ない。
- 2) Ti 添加により、MC 及び M<sub>2</sub>C 炭化物は微細かつ均一分散するとともに 2 次デンドライトアーム間隔も減少した。組織微細化の側面からの適正 Ti 添加量は 0.06% レベルであると推定される。
- 3) Ti 添加による組織微細化のメカニズムを考察した結果、Ti を核とした晶出 TiC が、MC 型炭化物及び  $\gamma$  相の核生成サイトの役割を果たし、共晶 MC 型炭化物及び初晶  $\gamma$  を微細化させているものと考えられる。
- 4) Ti 添加による組織微細化効果により、破壊靱性値と引張強度は向上した。特に、破壊靱性値は MC 炭化物の微細かつ均一分散効果により大幅に改善された。

## 参考文献

- 1) 姜、園田、木村、永吉：フジコー技報 No.15, (2007), 38-46
- 2) 松原、笹栗：鑄鍛造と熱処理 (1996) 3-8
- 3) 土屋、大野、松浦、磯部：鉄と鋼 (2009) 95 1-7
- 4) Xiaojun Wu, Jiandong Xing, Hanguang Fu, Xiaohui Zhi, Science and Engineering A, 457 (2007), 180-185
- 5) A. Bedolla-Jacuinde, R. Corre, J.G. Quezad, C. Maldonado : Science and Engineering A, 398 (2005), 305-307
- 6) 松本 東田、山本 大内：鉄と鋼 74 (1988) 107-114

## 硫酸水溶液中における高速フレイム溶射皮膜の腐食挙動(第2報) Corrosion Behavior of HVOF Sprayed Coatings in $H_2SO_4$ Solution (No.2)



技術開発センター  
基盤技術開発班係長

古田 博昭

Hiroaki Furuta

技術開発センター  
基盤技術開発班係長

野村 大志郎

Daishiro Nomura

技術開発センター  
基盤技術開発班主任

増住 大地

Daichi Masuzumi

技術開発センター  
基盤技術開発班主任

博士(工学) 坂口 昇平

Shouhei Sakaguchi

### 要 旨

腐食度が速い 333K の硫酸水溶液の条件下で、高速フレイム溶射法で成膜した皮膜の腐食挙動を調査した結果、粒子境界の酸化状態と粒子間の接合状態が、耐食性に影響していることを明らかにした。粒子が酸化し易い酸素リッチな条件においても、燃焼条件を高圧化して溶射することで耐食性は向上した。空気を 50% 混合した燃焼条件で飛行粒子表面の酸化を抑制するだけでは、耐食性の改善は認められない。しかし、溶射条件を高圧化することで、粒子表面の酸化皮膜を破壊させ、皮膜を均質化することで耐食性が向上することを確認した。

### Synopsis:

It was clear that the oxidation state of grain boundary and junction condition of the interparticle influence corrosion resistance under 333K  $H_2SO_4$  solution with high corrosion rate. In the case of oxygen-rich condition which the particle is easy to oxidize, the corrosion resistance is improved by high pressure of spraying condition. The improvement on the corrosion resistance is not acceptable only by suppressing the oxidation of flying particle surface under the combustion condition with mixing of 50% air. However, the improvement of corrosion resistance was confirmed by high-pressure spraying parameter because the oxide film of particle surface was destroyed and homogenized.

### 1. 緒言

高速フレイム溶射法により成膜された皮膜は、熱変質の少ない緻密な皮膜が形成できることが知られている。WC サーメットに代表される耐摩耗材は、硬質クロムめっきに代わる技術として、様々な産業分野でその優れた皮膜機能を発揮している。また、MCrAlY 合金材料は、800 °C 以上の高温の乾燥雰囲気においても優れた耐酸化性を示すことから、耐熱鋼および耐熱鋳鋼の表面処理皮膜として使用されている。これらは、高速フレイム溶射の最も得意とする技術で、皮膜の信頼性も高い。一方、水溶液環境下では、電気化学的な反応を伴った腐食が進行するため、粒界や酸化物が介

在する溶射皮膜は、耐食性が期待できない。高速フレイム溶射においても同様に、高合金系の耐食性材料を溶射する場合は、その耐食性が得られないことが多い。

NiCrMoFeCo 合金の硫酸水溶液下の腐食挙動については、溶射粒子表面に生成した酸化物が、局部的な腐食要因になっていることを前報で報告したり。また、NiCrMoFeCo 合金の耐食性を向上させるためには、溶射中の飛行粒子の酸化を抑え、均質な皮膜を形成することが有効であることを示唆した。

溶射材料の酸化制御は、創る No.14 号で報告した高速フレイム溶射に圧縮空気を混合して、燃焼排ガス内の酸素量を調整する装置を用いた<sup>2)</sup>。この溶射装置は、

酸素を支燃ガスとして動作する高速フレイム溶射装置に、圧縮空気を混合できる機能を持たせたもので、酸素流量と空気流量が個別に調整できるため、混合ガス流量と酸素比を自由に調整できることが特徴である。この装置を用いることで、酸素流量を抑えた条件でも高圧の溶射条件が可能となり、皮膜中の酸素濃度を抑えた緻密な皮膜が形成できる。酸化しやすいチタン材料において、従来の高速フレイム溶射装置を用いた場合、皮膜中の酸素濃度が 18 wt.%であったのに対して、圧縮空気を 50%混合した条件では酸素濃度を 6.8 wt.%まで低減することができる。本稿では、この圧縮空気混合型の高速フレイム溶射装置を用いて NiCrMoFeCo 合金の酸化を制御し、硫酸水溶液下での耐食性の改善を試みた。

## 2. 実験方法

試験で使用した高速フレイム溶射装置は、燃料に灯油を用いている。供試材の溶射条件は、灯油量を 0.32 L/min に固定して、混合ガス中の酸素流量を灯油量に対する理論燃焼量とし、燃焼室内の圧力を混合する空気流量で調整した。溶射条件のパラメータとして、バレル長さの影響も比較した。バレル長さが短くなると溶射材料の加熱域も短くなり、酸化も抑制される。供試材の溶射条件を Table 1 に示す。試験に供した溶射皮膜中の酸素濃度については、実測していないため、同条件で溶射したチタン皮膜中の酸素濃度を、参考値として示す。

硫酸水溶液下での耐食性評価は、硫酸の濃度を 0.05 mol/L に調整した水溶液に 604.8 ks 間浸漬して行った。浸漬試験温度は、前報で良好な耐食性が得られなかった 333 K とした。浸漬試験片は、50 mm×100 mm×5 mm の SUS304 材に皮膜厚みが 200~250  $\mu\text{m}$  となるように 50 mm×100 mm 範囲の 1 面に溶射し、市販のシリコン混和物を用いて、試験面が 30 mm×80 mm 範囲となるようにマスキングした。

Table 1 Spraying parameters of NiCrMoFeCo alloys

Mark	Barrel length (mm)	Combustion		Mixing air rate (%)	S.D. (mm)	Oxygen concentration in Ti coating (%)
		Pressure (MPa)	Ratio			
T0	101.6	0.68	1.35	0	380	—
T1	101.6	0.60	1.31	30	380	0.14
T2	101.6	0.72	1.66	50	380	0.08
T3	63.5	0.72	1.66	50	380	0.07

S.D. : Spraying distance

浸漬試験の評価は、硫酸水溶液中の溶出イオン濃度を、高周波プラズマ発光分析装置を用いて、溶出イオンの総量から腐食度  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  を求め、NACE (National Association of Corrosion Engineers) の耐食性判定基準より、腐食度  $0.05 \text{ mm}\cdot\text{year}^{-1}$  以下を耐

食性良好材とした。NACE 基準に相当する本試験で用いた腐食度は、 $12 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  以下となる。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 浸漬試験結果 A

溶射皮膜を構成する主元素である Ni、Cr、Mo、Fe の溶出量イオン速度を Fig.1 に示す。すべての供試材において、皮膜の主成分である Ni の選択的な溶出が認められる。溶出イオンの総量から算出した腐食度を Fig.2 に示す。空気を混合した T1、T2 の溶射条件では、皮膜中の酸素濃度の低下に伴い、腐食速度の低下が認められた。空気を 50%混合した T2 の溶射条件では、腐食度は最も低い数値を示し  $20.3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  となった。皮膜の酸化傾向が最も少ない T3 の溶射条件では、腐食度が  $27.3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  と増大し、期待した酸化抑制の効果が腐食度として得られなかった。T3 溶射条件は、T2 の溶射条件と比較すると、溶射材料の加熱域を決めるバレル長さが短いため、酸化を抑制する効果は認められるが、加熱が不十分であるため未溶融粒子を多く含んだ組織となっている。この未溶融粒子の存在が、腐食の均一性を阻害し、腐食度を増大させる結果となったと考えられる。

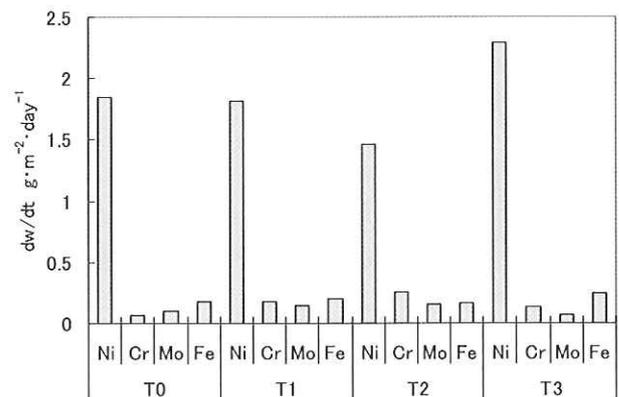


Fig.1 Corrosion rate of dissolved metallic ions after immersion test at 333K

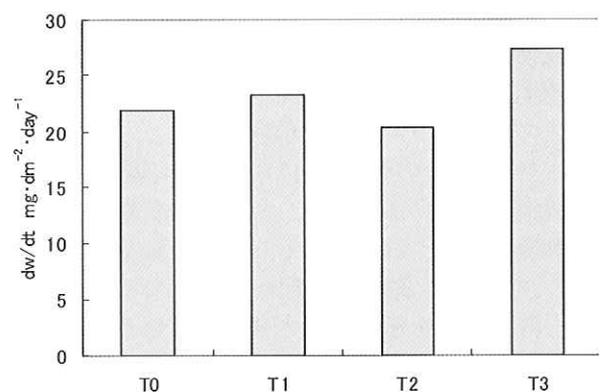


Fig.2 Corrosion rate of dissolved total metallic ions after immersion test at 333K

各供試材の皮膜断面組織を Fig.3 に示す。腐食度の低い T2 の溶射条件でも、皮膜中に溶射粉末の球形状に近い状態が多く観察される。一方、空気を混合していない T0 の溶射条件では、球形状の粒子は観察されないが、過熔融状態でスプラッシュ状に成膜した組織が観察される。NiCrMoFeCo 合金の耐食性を改善する方法として、溶射粒子の酸化を抑制するだけではなく、溶射粒子の酸化を制御し、未熔融の粒子を低減させることが重要であることが分かった。

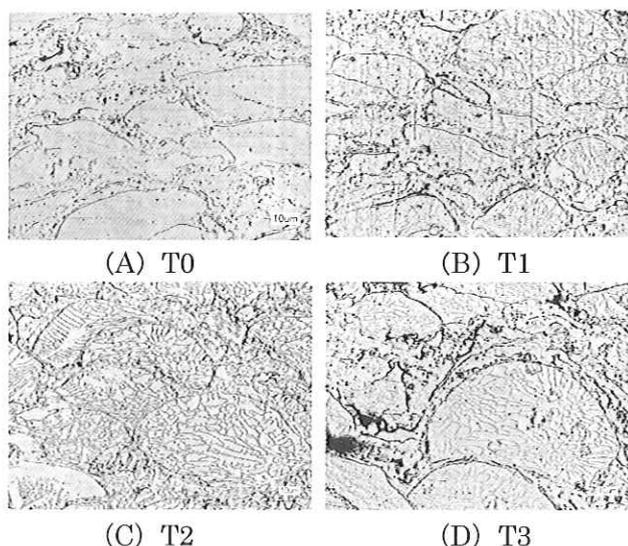


Fig.3 Photos showing micro-structures in cross section of T0,T1,T2,and T3

### 3.2 均質化皮膜の検討

NiCrMoFeCo 合金の耐食性を向上させるため、皮膜中の未熔融粒子を低減させ均質化する方法を検討した。未熔融粒子を低減させる方法として、燃焼比率を理論燃焼比に近づけて、燃焼温度を上げる方法が考えられるが、燃焼温度が上がると、溶射粒子が酸化するため、耐食性の向上が期待できない。溶射粒子を熔融させずに成膜させる代表的な手法として、コールドスプレーが挙げられる。コールドスプレーは、加熱した不活性ガスを用いて粉末材料を高速で吹付け、粉末材料を塑性変形させ成膜する方法である。粉末材料を塑性変形させ成膜させるためには、材質にあった粒度、温度、飛行速度の最適化が必要である。コールドスプレープロセスの成膜メカニズムを参考にして、未熔融粒子を熔融させて成膜させるのではなく、未熔融粒子を扁平させ成膜させる方法を検討した<sup>3),4)</sup>。高速フレイム溶射の燃焼条件は、灯油量に対して酸素量を理論燃焼量として、空気中の窒素で燃焼比 1.66 となるように調整した。溶射粒子を塑性変形させ成膜させるためには、粒子の加熱が必要であるため、T2 の条件の 101.6 mm バレルを使用した。また、成膜時の衝突エネルギーを増大させるため、ノズル形状を改造し、燃焼室内圧力を T2 の条件より 1.4 倍高い 0.99 MPa とした。更に、

溶射距離を 220、300、380 mm として、溶射距離の影響も比較した。溶射条件を Table2 に示す。

Table2 Spraying parameters of NiCrMoFeCo alloys

Mark	Barrel length (mm)	Combustion		Mixing air rate (%)	S.D. (mm)
		Pressure (MPa)	Ratio		
T4	101.6	0.99	1.35	0	380
T5	101.6	0.99	1.66	50	380
T6	101.6	0.99	1.66	50	300
T7	101.6	0.99	1.66	50	220

高圧の溶射条件で作成した皮膜断面の組織写真を Fig.4 に示す。組織観察には、積層粒子の粒界を明瞭化するために硝酸・塩酸・塩化鉄(III)水溶液で 5 秒間エッチング処理を行った。

空気を混合していない T4 の溶射条件ではスプラッシュ化した粒子が多く、過熔融状態での成膜が観察された。空気を 50%混合した T5 の溶射条件では、スプラッシュ化した粒子は、観察されなくなり、T2 と比較すると、より扁平化した粒子の積層構造となっている。また、球形状の粒子は、ほとんど認められない。

溶射距離を 300 mm、220 mm と基材に近づけた T6、T7 の溶射条件では、溶射粒子がさらに扁平化して成膜している状況が観察される。過熔融状態で成膜した皮膜とは異なり、スプラッシュ化した組織も無く、均質な組織となっている。

溶射前の NiCrMoFeCo 合金粉末材料のマイクロ組織と T7 の溶射条件で成膜した皮膜の断面組織を、Fig.5 に示す。粉末材料は、結晶粒径が数  $\mu\text{m}$  の凝固組織となっている。T7 の溶射後の皮膜組織も、溶射前の粉末材料と同様の均一な組織となっている。T6 も同様の組織となっており、低温で塑性変形を駆動力とした成膜状態が観察された。

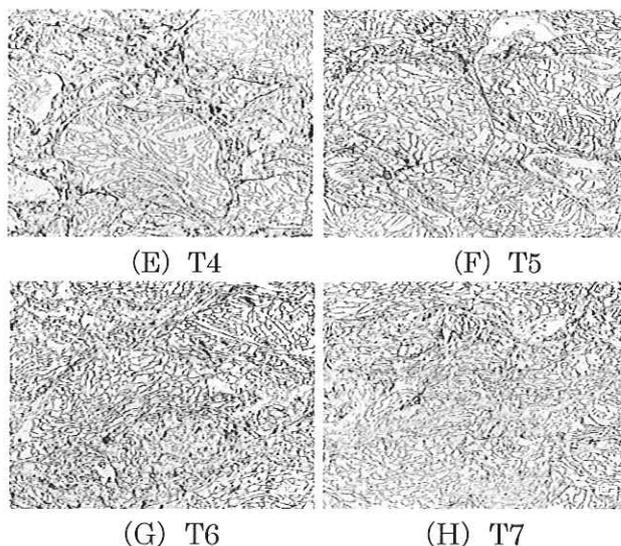
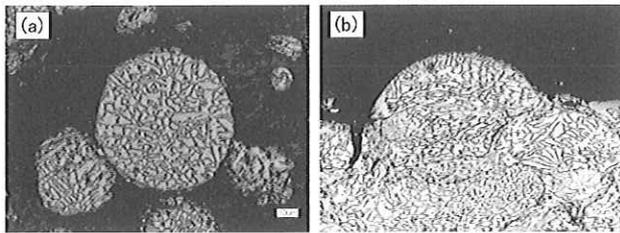


Fig.4 Photos showing micro-structures in cross section of T4,T5,T6,and T7



(a) NiCrMoFeCo powder (b) T7 film after spraying

Fig.5 Photos showing micro-structures in cross section of NiCrMoFeCo powder and T7

### 3.3 浸漬試験結果 B

NiCrMoFeCo 合金皮膜の均質化を図った供試材 T4、T5、T6、T7 と比較材として酸化しやすい高温条件で溶射した T8 を用いて、3.1 項と同様に、333 K の硫酸水溶液下で浸漬評価を行った。T8 の溶射条件を Table3 に、溶出イオン速度を Fig.6 に示す。また、溶出イオンの総量から算出した腐食度を Fig.7 に示す。

Table3 Spraying parameters of NiCrMoFeCo alloys

Mark	Barrel length (mm)	Combustion		Mixing air rate (%)	S.D. (mm)
		Pressure (MPa)	Ratio		
T8	101.6	0.61	0.88	0	380

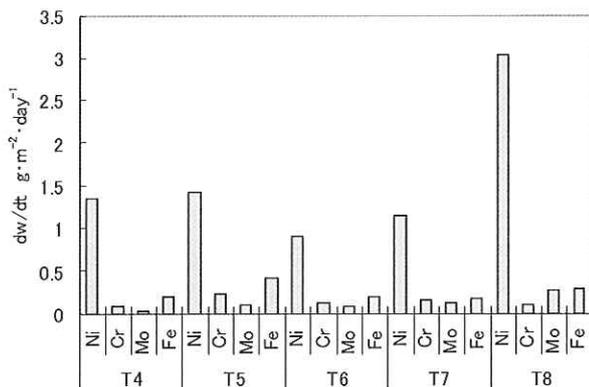


Fig.6 Corrosion rate of dissolved total metallic ions after immersion test at 333K

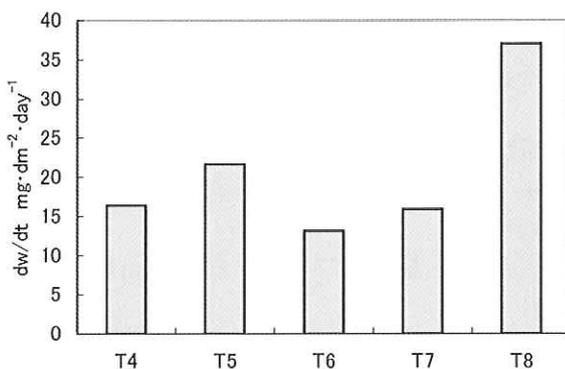


Fig.7 Corrosion rate of dissolved total metallic ions after immersion test at 333K

高温条件で溶射した T8 では、腐食度が増大し  $37.0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  の最大値を示した。空気を混合していない高圧の T4 条件では、腐食度が  $16.4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  となり、低圧の T0 条件と比較して耐食性が 1.3 倍に向上した。空気を 50%混合した高圧の T5 条件では、腐食度が  $21.7 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  となり、低圧の T2 条件と比較して耐食性が、0.94 倍に低下し、酸化を抑制した効果が得られなかった。しかし、空気を 50%混合した高圧条件では、溶射距離に対して腐食度のピークが認められ、溶射距離 300 mm で腐食度が  $13.2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  となり、耐食性の向上が認められた。

### 3.4 腐食挙動の考察

高速フレイム溶射で溶射した溶射材料は、0.5~1ms の時間で基材に到達し成膜される。酸素親和性の高い Cr、Si、および Al を含む合金材料では、この短い溶射時間でも粒子の表面が酸化される。粒子表面の酸化が顕著な場合、酸化部位がカソードとなり、粒子内が選択的に腐食する。実験結果からも、溶射皮膜の酸化を抑制することで、溶出イオン中の Cr 量が増加し、均一な腐食形態となっている。溶射皮膜の酸化傾向と溶出した Cr/Ni イオンの比率との関係を Fig.8 に示す。ここで、Ni/Cr は、溶射皮膜の主成分である Ni と酸化されやすい Cr の比率である。

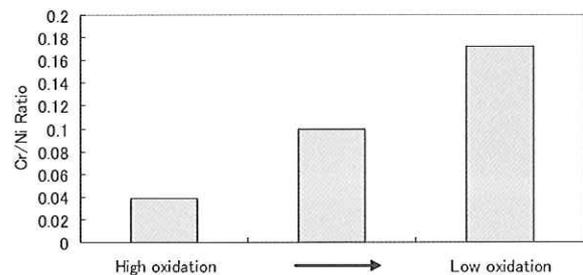


Fig.8 Relation between oxidation and dissolved Cr/Ni ratio after immersion test at 333K

NiCrMoFeCo 合金の溶射皮膜は、T8 のような燃料リッチの高温条件で溶射するとスプラッシュ化した粒子を巻き込んだ皮膜となり、その粒子が酸化されている。T0 のような酸素リッチな低温条件では、20~30  $\mu\text{m}$  の大きな粒子の粒子境界に薄い酸化膜を形成し、10  $\mu\text{m}$  程度の小さい粒子は、スプラッシュ化して酸化されている。T0 および T8 の EPMA 像を Fig.9 に示す。溶射条件を高温から低温へ変化させることにより、酸化物を巻き込んだ皮膜形態から粒子境界の酸化形態へと変わっている。T8 の高温条件では、粒子のスプラッシュ化に伴う酸化により、皮膜が活性化され、耐食性が大幅に低下したと考えられる。

高圧条件下で溶射した皮膜の EPMA 像を Fig.10 に示す。高圧化した溶射条件で、空気を混合していない

T4 条件では、20~30  $\mu\text{m}$  の粒子境界に薄い酸化皮膜が認められるが、T0 条件と比較すると、酸素の強度は約 1/2 に低下している。しかし、10  $\mu\text{m}$  程度の微粒子は、スプラッシュ化した粒子は認められないが、過度に溶融され酸化されている。T0 条件から T4 条件へと高圧化したことにより、粒子の加熱時間が短くなり、20~30  $\mu\text{m}$  の大きな粒子の酸化が抑制され、耐食性が向上したものと考えられる。

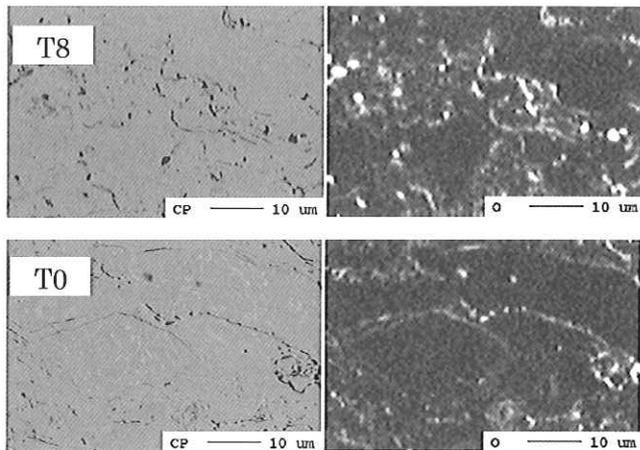


Fig.9 Photos showing EPMA analysis in cross section of T0 and T8

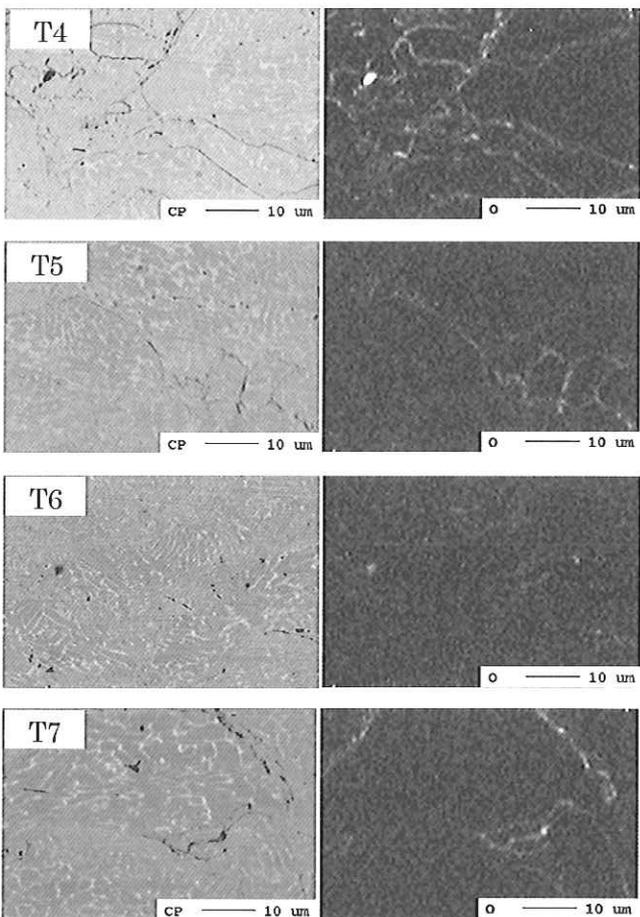


Fig.10 Photos showing EPMA analysis in cross section of T4, T5, T6, and T7

高圧化した溶射条件で、空気を 50% 混合した T5 条件では、20~30  $\mu\text{m}$  の大きな粒子の顕著な酸化は認められず、10  $\mu\text{m}$  程度の微粒の粒子境界のみの酸化形態となっており、大幅に酸化が抑制されている。しかし、T2 条件と比較して耐食性が低下していることから、粒子間の結合が十分ではないことが推察される。このことから、粒子の溶融状態は、耐食性に及ぼす重要な因子と考えられる。T5 条件と同一の燃焼条件で、距離を 300mm と短くした T6 条件では、10  $\mu\text{m}$  程度の微粒の粒子境界の酸化も抑制されている。これは、溶射距離を近くしたことにより、粒子表面の薄い酸化皮膜が破壊され成膜されたと考えられる。更に溶射距離を 220mm と近くした T7 条件では、粒子境界の酸化が認められる。溶射距離を 220mm まで近づけたことにより、溶射のフレームによって皮膜表面が加熱され、粒子表面が酸化されたと考えられる。

空気を 50% 以上混合した 0.99 MPa の高圧条件下では、溶射粒子が固相状態で成膜する。更に、溶射距離を短くすることで、皮膜表面の酸化膜を破壊し、腐食の観点から活性な酸化皮膜による粒界が消失している。溶射粒子の酸化を抑え、組織を均質化した T6 条件では、最も良好な耐食性が得られた。

#### 4. 結論

空気を混合可能な高速フレーム溶射装置を用いて NiCrMoFeCo 材の酸化を制御した皮膜について、硫酸水溶液下での腐食挙動を調査した結果、次の知見が得られた。

- 1) NiCrMoFeCo 合金は、燃焼中の過剰酸素を窒素に置換することで、皮膜の粒子境界の酸化を制御できる。
- 2) スプラッシュのない均質な NiCrMoFeCo 合金の皮膜は、333 K の硫酸水溶液下で、耐食性が改善することを確認した。
- 3) スプラッシュのない均質な NiCrMoFeCo 合金の皮膜は、333 K の硫酸水溶液下で、一般的な溶射条件である T0 と比較して、耐食性が 1.7 倍改善する。

#### 参考文献

- 1) 古田、野村、藤田：フジコー技報 No.16 (2008) 40-46
- 2) 野村、古田、樋口：フジコー技報 No.14 (2006) 32-36
- 3) 榭 和彦：溶射技術 Vol.26 No.2/3 (2007) 18-26
- 4) 伊藤 義康、須山 章子、布施 俊明：材料 Vol. 56 No. 6 (2007) 550-555

# 技術論文

## 長尺パイプ肉盛用摩擦肉盛装置の開発及び肉盛部の耐食性評価

### Development of Friction Surfacing Machine for Long Pipe and Evaluation of Corrosion Resistance for Friction Coating



技術開発センター  
商品・生産技術開発班主任

木村 健治  
Kenji Kimura

技術開発センター  
事業化開発班班長

吉永 宏  
Hiroshi Yoshinaga

技術開発センター  
商品・生産技術開発班課長

寺村 敏一  
Toshikazu Teramura

#### 要 旨

本研究では、ごみ焼却による発電用ボイラー管の表面処理法として、摩擦肉盛の適用を試みた報告である。ボイラー管の変形を防止するため専用治具を開発し、ボイラー管が変形することなく全周に摩擦肉盛法を適用可能にした。また、長さ5mの実ボイラー管における全周肉盛の可能性を確認した。さらに、実際の環境で問題となる肉盛層の耐食性がMIG溶接法によるものと比較して、優れていることも明らかにした。今後、実際のボイラー管に対する摩擦肉盛法の施工技術が確立すれば、従来の溶接法と比較して、耐久性の大幅な向上が期待出来ることも示唆した。

#### Synopsis:

We have tried the application of friction surfacing on the boiler tube for the waste power generation plants. The new developed machine was capable of coating onto all surroundings of the boiler tube without deformation. Moreover, the possibility of the surfacing of 5m lengths was confirmed. It was cleared that friction coating has outstanding corrosion resistance compared with the coating by MIG welding. In the future, if the application technology to the boiler tube by friction surfacing process establishes, the durability of boiler tube can be substantially improved compared with conventional welding method.

#### 1. 緒言

ごみ焼却時に発生するダイオキシンは、ごみ焼却場の周辺に土壤汚染を引き起こし、環境のみならず人体へも悪影響を及ぼす。最近、ダイオキシン類を防止するために、設備のごみ焼却温度を800℃以上にする操業が義務づけられ、今後もさらなる高温処理化が進むといわれている。一方、火力発電に頼るわが国のエネルギー事情では、発電で発生するCO<sub>2</sub>ガスの地球温暖化が問題になっているが、ごみ焼却によるエネルギーの有効活用が今後ますます重要視されるものと考えられる。

そのため近年、廃棄物の発電施設が増加し、焼却設備における発電効率の向上が進められている。発電効率の高効率化には、ボイラー蒸気の高温・高圧化が必

要である。ボイラー蒸気の高温化は、ガスとメタルの温度を上昇させるため、ボイラー管の外周部における腐食環境がより厳しくなる。

こうした環境のボイラー管における表面処理法には、通常溶融溶接法と溶射法が用いられる<sup>1,2)</sup>。溶融溶接法では、溶接材料と基材が融解するため、母材成分が溶接金属中に希釈し、溶接材料の本来の特性、特に耐食性を劣化させる。また溶射法は、母材の希釈は少ないが、皮膜中に生成する腐食スケールにより、皮膜が剥離する危険性がある。ボイラー管の使用環境におけるこの二つの課題を同時に解決する方法として、摩擦肉盛法に着目し、その施工技術を開発した。

摩擦肉盛法は、表面処理材を所定の圧力下で高速回転させ、摩擦熱により処理材と基材を、溶かさずに表

面処理材を固相状態のまま基材に圧着し、肉盛層を形成する技術である<sup>3)</sup>。

しかし、パイプの外周面に摩擦肉盛層を形成させるには、幾つかの課題がある。まず機械設備面での課題として、肉盛材の摩擦圧力によるパイプの変形や貫通等が少なく、パイプの軸方向の摩擦肉盛を可能にすること、及びパイプの全周に肉盛層を形成しなければならないため、パイプを円周方向に一定角度で回転させ、肉盛層の軸方向における重ねを可能にすることである。さらに、肉盛層の長さが増加するに伴い、摩擦圧力と摩擦熱の影響によるパイプ軸方向の曲がりが大きくなるため、曲がりを最小限に抑える必要がある。これらをまとめると、摩擦肉盛条件の課題として、一つはパイプの変形を最小限に抑えた状態で、一定の肉厚が確保できる条件を確立することであり、いま一つは肉盛層の軸方向における重ね部位に欠陥が発生し易いため、欠陥の少ない肉盛条件を確立することである。

本報では、上記の課題に対する取り組み内容とその成果を報告する。研究開発の概略は、次のとおりである。まず、既設の摩擦肉盛装置をパイプの肉盛仕様に改造し、つぎに摩擦圧力によるパイプの変形を防ぐための内面治具を開発した。これらを用いてパイプへの摩擦肉盛テストを行い、各肉盛条件が摩擦肉盛層の形状や欠陥有無に及ぼす影響について試験を行い、最適な摩擦肉盛条件を確立した。また、摩擦肉盛層の特性を評価するため、MIG 溶接肉盛層との耐食性の比較を行った。

## 2. 摩擦肉盛装置および内面治具の開発

### 2.1 内面治具の開発

#### 2.1.1 内面治具の仕様

摩擦肉盛を内部に空洞がない板状や棒状の基材へ適用した場合、摩擦肉盛時に基材が肉盛材の摩擦圧力及び回転によって動かないように固定さえすれば、摩擦肉盛は可能である。しかし、パイプのように厚みが薄い中空の基材へ摩擦肉盛を適用した場合、肉盛材の摩擦圧力と摩擦熱によってパイプに曲がりや貫通等が発生するため、正常な摩擦肉盛は不可能となる。そこで、その問題を解決するためにパイプ変形防止用の内面治具が必要になる。この内面治具に必要な機能を下記に示す。

- (1) 摩擦圧力(シリンダー圧力：～10MPa)と摩擦熱(接触面温度～1000℃)によるパイプの変形が防止可能であること。
- (2) 摩擦肉盛を施工した後、パイプとの脱着が自在な構造(開閉、伸縮等)になっていること。

上記二つの機能条件を満たす内面治具として、軸部にネジが付いたクサビ方式の特殊な器具を開発して、良好な摩擦肉盛が出来る方式を確立した。

#### 2.1.2 ネジ付きクサビ方式の内面治具の開発

パイプへの摩擦肉盛を可能にするため、パイプの変形防止用の治具として、軸部にネジが付いたクサビ方式の治具(以下内面治具と記す)を設計・製作した。Fig.1 に内面治具の概略図を示す。

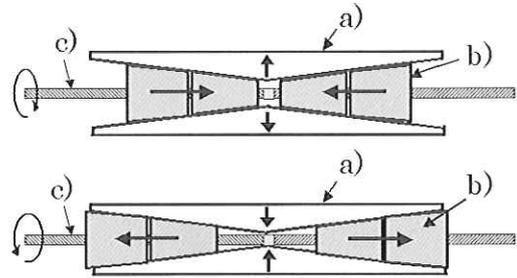


Fig. 1 Schematic illustration of screw and wedge type tool: a) Back support tool, b) Taper tool, c) Screw shaft

Fig.1 内面治具の構成は、a)：裏当金物と b)：押上用テーパ金具、c)：押上用ネジ軸である。内面治具の基本動作は、押上用ネジ軸 c)を回転することで押上用テーパ金具 b)が左右に移動する。押上用テーパ金具 b)が移動することで裏当金物 a)が上下移動し開閉する。摩擦肉盛時は、裏当金物 a)を最大限に開状態にすることで、摩擦圧力によるパイプの変形を防ぎ、肉盛後は裏当金物 a)を限界まで閉状態にすることで、パイプとの着脱を可能にする。また、押当金物 a)の変形防止機能を確実にするため、押上用ネジ軸 c)の回転をサーボモーターでトルク制御を行う。Fig.2 に内面治具を使用したパイプへの摩擦肉盛の概略図を示す。Fig.2 に示すように、内面治具を使用することでパイプへの摩擦肉盛が可能になった。

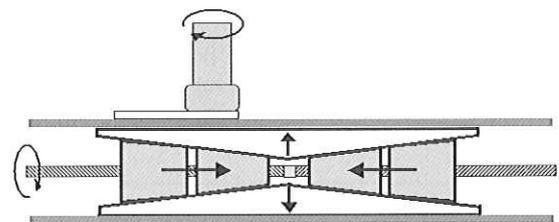


Fig.2 Schematic illustration of friction surfacing with screw and wedge type tool

### 2.2 長尺パイプ用摩擦肉盛装置の開発

#### 2.2.1 パイプへの摩擦肉盛技術の確立

パイプの外周面へ摩擦肉盛を行うため、2-1-2 項で説明した内面治具をパイプ内側に設置し、パイプを摩擦肉盛装置に固定した。パイプの固定は油圧式チャックを用いて、肉盛範囲(400mm)の両端を固定した。

また、摩擦圧力によるパイプの長手方向の曲がりを抑制するため、パイプを肉盛側とは逆の底面から支える必要がある。そのため、エアシリンダーで駆動するクサビ型の荷重受けを設置した。

Fig.3 に上記の摩擦肉盛装置における各部位の写真を示す。この装置を備えることでパイプへの摩擦肉盛が可能になった。Fig.4 にパイプの摩擦肉盛層における外観状況を示す。Fig.4 で示すように、パイプに曲がりが発生させずにビード幅の約 20mm 程度の肉盛が可能であることを確認した。

また、肉盛層のパイプ断面を調査した結果、パイプ内面側は、殆ど変形していなかった。

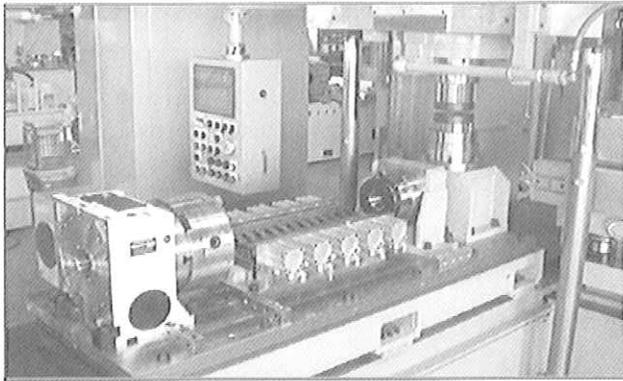


Fig. 3 Appearance of friction surfacing machine

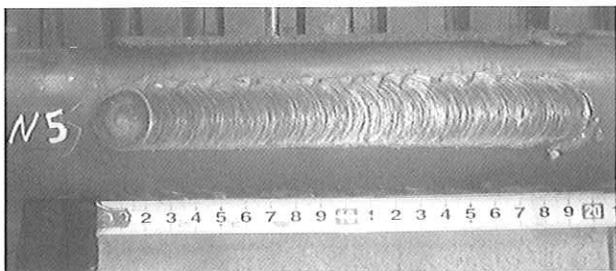


Fig.4 Appearance of friction surfacing for steel pipe substrate

### 2.2.2 パイプ全周への摩擦肉盛技術の確立

パイプ全周への摩擦肉盛を行うため、肉盛の1パス毎にパイプを一定角度で回転させた状態で円周方向に摩擦肉盛層を重ねる必要がある。パイプの回転は、パイプを固定するチャックの片側に付いた回転装置を用いて行った。実際に肉盛層の重ねを同じ方向に行っていくと、パイプに曲がりが発生し、肉盛層を重ねる毎に曲がりが増大し、終に摩擦肉盛が不可能となる。この原因は、1パスの肉盛層でも僅かな曲がりが発生するためである。そこで、摩擦肉盛1パス後の重ね肉盛を行う前に、パイプ断面を180°逆側に摩擦肉盛して、パイプの曲がりを見殺すことにより、パイプに曲がりが発生させずにパイプ全周の摩擦肉盛をすることを可能にした。Fig.5 にパイプ全周を摩擦肉盛した外観写真を示す。Fig.5 は、パイプへ長さ400mm範囲の全周を肉盛するために、16パスの摩擦肉盛を行ったものである。

その結果、パイプに曲がりが発生させずに全周の摩擦肉盛が可能であることを実証した。

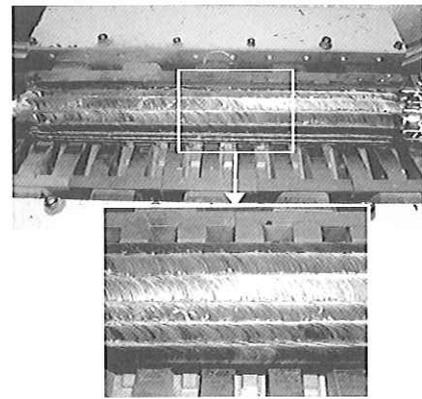


Fig. 5 Appearance of friction surfacing for steel pipe substrate

### 2.2.3 長尺範囲の摩擦肉盛技術の確立

Fig.5 に示すように、パイプ全周の摩擦肉盛を終了した後、パイプを長手方向に移動して、未肉盛部位において全周の摩擦肉盛を行った。パイプの移動は、摩擦肉盛装置のプログラム制御により、自動的に行った。長さが400mmの定尺範囲におけるパイプ全周の摩擦肉盛とパイプの移動を交互に繰り返すことで、長さが5mのパイプ全周の摩擦肉盛が可能となる。長尺のパイプには全周肉盛を3回繰返し行い、その外観写真をFig.6 に示す。

この結果、パイプの長手方向に肉盛を繰り返して行っても、曲がり等が発生しないことを確認した。したがって、曲がり等がなく、数mの長尺パイプへの全周摩擦肉盛が可能であると考えられる。

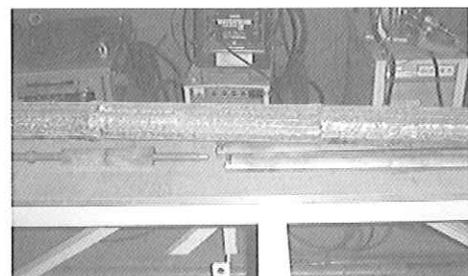


Fig.6 Appearance of friction surfacing for steel pipe substrate

### 2.2.4 使用後の肉盛材に対する再利用法の確立

試験に用いた肉盛材の長さは、肉盛条件によって多少異なるが、肉盛距離に比例して短くなる。Fig.7 に肉盛前後の肉盛材の外観写真を示す。Fig.7 で左側が使用前、右側が使用後の肉盛材である。使用後の肉盛材を再利用するため、使用後の肉盛材同士を摩擦圧接により接合して、肉盛に再使用することを考えた。このため、装置本体の基材固定側に、圧接用のクランプ機構を追加設置し、肉盛材の回転側には、肉盛用の主軸チャックを使用した。さらに圧接後の肉盛材に発生したバリを切削処理するため、専用の切削機構を追加設置した。

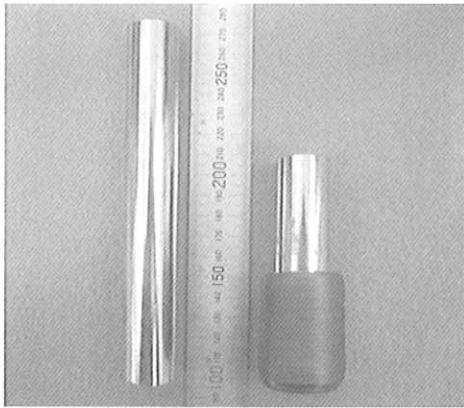


Fig. 7 Appearance of friction coating material

Fig.8 に肉盛材の摩擦圧接中における写真を示す。摩擦圧接により接合した肉盛材を摩擦肉盛に用いても、曲がり等の問題は発生しないことを確認した。この結果、摩擦肉盛材の歩留は、飛躍的に向上し、パイプの摩擦肉盛に対する実操業の目処が得られた。

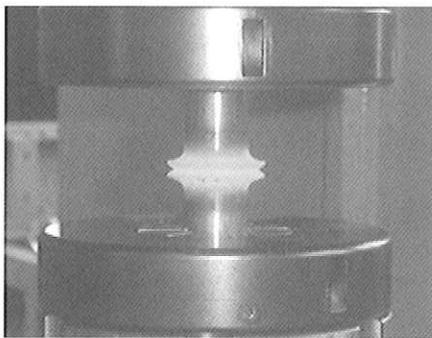


Fig. 8 Appearance of friction bonding

### 3. 摩擦肉盛条件の確認試験

長尺パイプへの最適施工条件を確立するため、本装置と内面治具を用いて、摩擦肉盛試験を行い、摩擦圧力、回転数、送り速度等の施工条件と肉盛形状との関係について確認試験を実施した。ここで送り速度とは、肉盛時の基材の移動速度を意味する。供試材には、肉盛材に Inconel 625 を、基材に STB340 (φ 63.5×5t×1000L)パイプを用いた。

#### 3.1 摩擦圧力と肉盛形状との関係

摩擦圧力と肉盛形状との関係を試験するため、摩擦圧力 4.5~6 MPa の範囲で変化させた場合の摩擦肉盛形状を調査した。回転数、送り速度等のその他の条件は一定にした。

Fig.9 に摩擦圧力を変化させたときの肉盛層の外観写真を示す。摩擦圧力の増加に伴って肉盛ビード幅が増加する傾向を示した。摩擦圧力 4.5 MPa の条件では、肉盛開始位置から徐々にビード幅が狭くなり、そのため均一なビード幅を維持するために、摩擦圧力を高くする必要のあることが分かった。

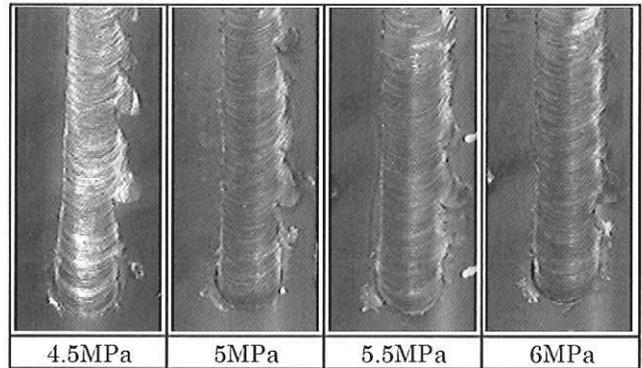


Fig.9 Photos showing relation between appearances of friction coating and friction pressure

摩擦圧力による肉盛厚さの変化を試験した結果を Fig.10 に示す。ここで、肉盛層の肉厚測定は、肉盛層の中心で行った。肉盛層の厚みは、左右で多少異なり、Fig.9 に示す肉盛層の右側が厚く、左側が薄くなる傾向がある。

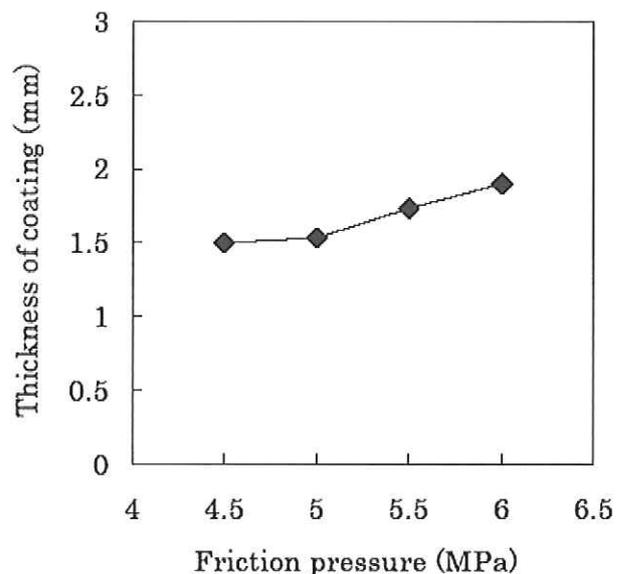


Fig.10 Relation between friction pressure and coating thickness

肉厚の測定結果より、摩擦圧力の増加とともに肉盛厚さが増加する傾向が認められた。これは肉盛時に測定した肉盛材の消費量のデータとよく一致しており、摩擦圧力を上昇させると、肉盛材の消費量が増加するので、これに伴い肉厚も増加したと考えられる。

次に摩擦圧力による肉盛層の硬さ変化を試験した結果を Fig.11 に示す。ここでは、肉盛層の断面中央部の硬さを、肉盛層側より基材に向かって測定した。各肉盛層は肉盛層と基材の境界部付近で最高硬さを示した。逆に、肉盛層の内部は、硬さが低下する傾向がある。また、摩擦圧力差による肉盛層の硬さ変化は、認められなかった。

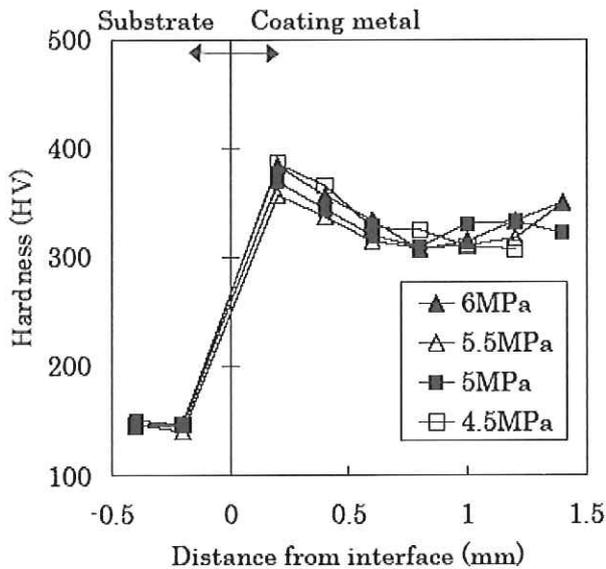


Fig.11 Relation between hardness distributions and friction pressure

### 3.2 回転数と肉盛形状との関係

回転数と肉盛形状との関係を調査するため、回転数を 200~350rpm の範囲で変化させた摩擦肉盛試験を行った。回転数が 200rpm 程度のレベルでは摩擦熱が足りず肉盛材が基材を削るようになり、肉盛が不可能であった。Fig.12 に回転数を変化させたときの肉盛層の外観写真を示す。回転数が最も大きい 340rpm では、肉盛層の表面形状が途中から変化して幅が狭くなり、明らかに厚みが薄くなるのが外観から分かった。

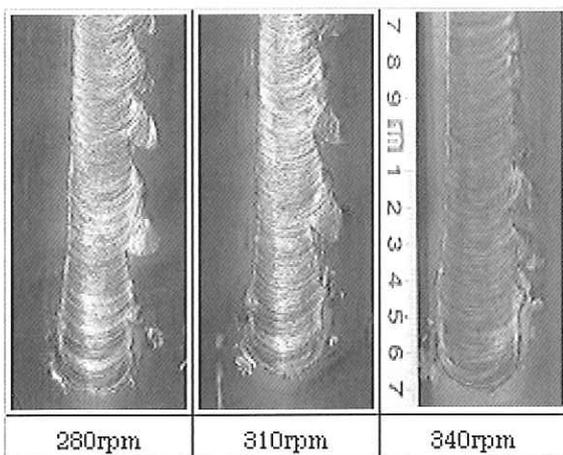


Fig.12 Photos showing relation between appearances of friction coating and rotation speed

回転数による肉盛厚さの変化を試験した結果を Fig.13 に示す。回転数の増加にともなって肉盛厚さが減少する傾向が認められた。これは、肉盛時に測定した肉盛材の消費量のデータとよく一致しており、回転数を増していくと、肉盛材の消費量が減少することを確認した。

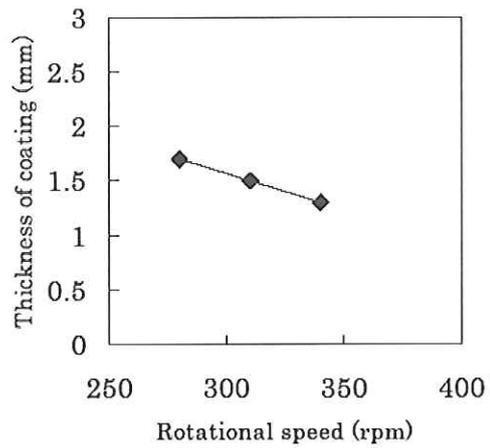


Fig.13 Relation between rotational speed and coating thickness

Fig.14 に肉盛断面部の硬さ分布を示す。各肉盛層の硬さ分布は Fig.11 と同様に、境界部付近で最高硬さを示している。回転数が増加すると、硬さが低下する傾向があり、回転数の低い 280rpm では、肉盛層の硬さが HV400 を示した。

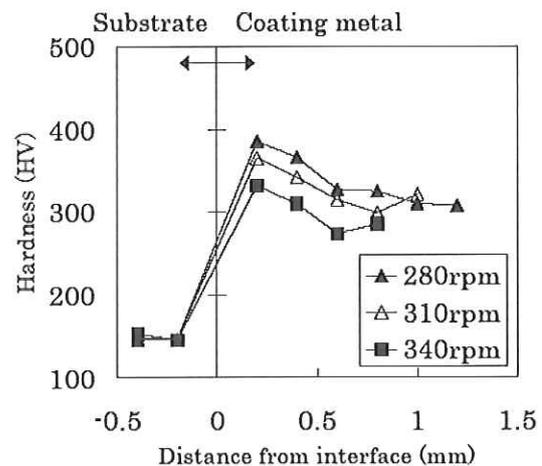


Fig.14 Relation between hardness distributions and rotational speed

### 3.1.3 送り速度と肉盛形状との関係

送り速度と肉盛形状との関係を調査するため、送り速度を 1.5~2.6mm/s の範囲で変化させた場合の摩擦肉盛試験を行った。

Fig.15 に送り速度を変化させたときの肉盛層の外観写真を示す。Fig.15 より肉盛層の幅は、送り速度の上昇に伴い狭くなる傾向があることが判明した。送り速度による肉盛層の厚さ変化を試験した結果を Fig.16 に示す。送り速度の低下に伴い肉盛層の厚さが増加する傾向のあることを確認した。これは、肉盛時に測定した肉盛材の消費量のデータとよく一致しており、送り速度を低下させるとともに、肉盛材の消費量が増加することを確認した。

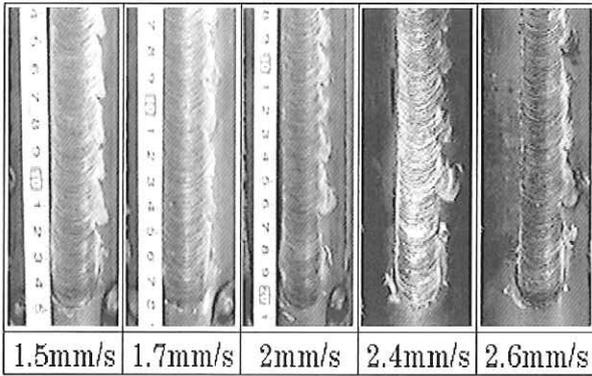


Fig.15 Photos showing relation between appearances of friction coating and traverse speed

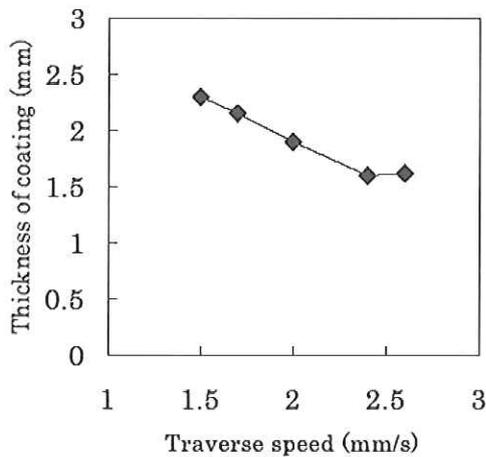


Fig.16 Relation between traverse speed and coating thickness

Fig.17 に肉盛層断面の硬さ分布を示す。各肉盛層の硬さ分布は、Fig.11 の結果と同様に、境界部付近で最高硬さを示している。送り速度の変化による肉盛層の硬さ変化は認められなかった。

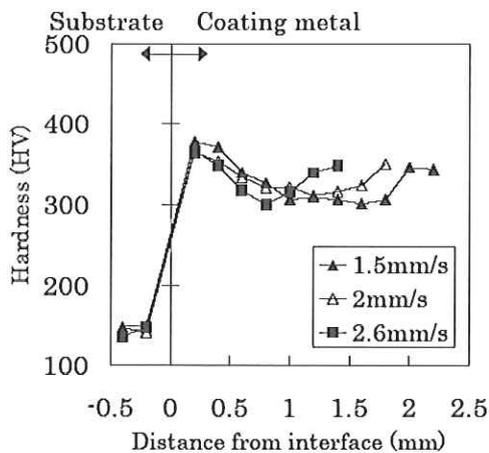


Fig.17 Relation between hardness distributions and traverse speed

#### 4. 摩擦肉盛層の耐食性

Inconel 625 の摩擦肉盛層の耐食性を評価するため、腐食液による浸漬試験を行った。比較材として、Inconel 625 の MIG 溶接による肉盛層と摩擦肉盛で使用した Inconel 625 の肉盛材を用いた。試験片は腐食液による基材側の腐食を防ぐため、肉盛層の表面が露出するように樹脂で埋め込んだ。また、肉盛層の厚みは約 2mm とした。腐食液の王水中で 1~5 時間の浸漬試験を行い、腐食減量の測定と外観を観察した。

腐食減量の測定結果を Fig.18 に示す。摩擦肉盛層の腐食減量は、1~5 時間経過後もほとんど変化せず、その腐食量はごく僅かであった。

一方、MIG 溶接肉盛層の腐食減量は、時間の経過とともに増加し、4 時間経過した時点で肉盛層がすべて溶出した。また、摩擦肉盛層の腐食減量は、肉盛材とほぼ同じ程度であった。

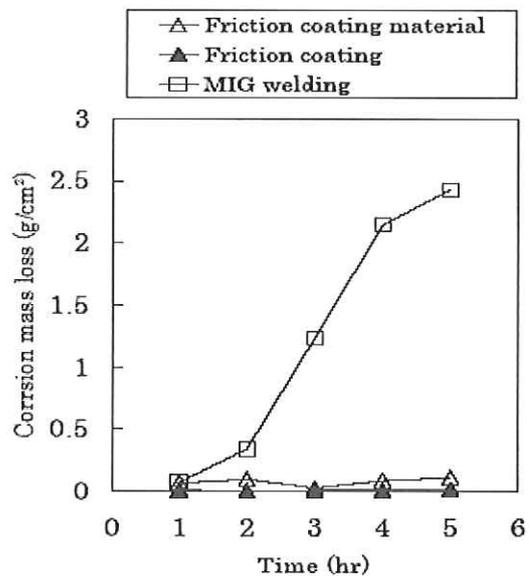


Fig. 18 Results of corrosion test

Fig.19 に 2hrs 腐食後の外観状況を示す。摩擦肉盛層は、腐食後でも平滑な表面を維持しているが、MIG 溶接肉盛層の表面には、腐食による凹凸が確認された。

また、肉盛材には多数の孔食が観察された。腐食挙動に及ぼす材料因子として、結晶粒度の差異、不純物元素、あるいは偏析等が挙げられる。溶融と凝固を伴う MIG 溶接による肉盛層は、基材成分の希釈により、溶接金属組成の変化や凝固組織中の偏析が発生するため、溶接材料の耐食性は、より劣化してしまう。

一方、摩擦肉盛部は、固相プロセスのため、基材成分からの希釈がなく、凝固を伴わないため、偏析がなく、均一な組織を有する。

また、摩擦肉盛層は肉盛材と同等の耐食性、もしくは肉盛材より微細組織を有することから、肉盛材より耐食性が有利な場合もあることが考えられる。

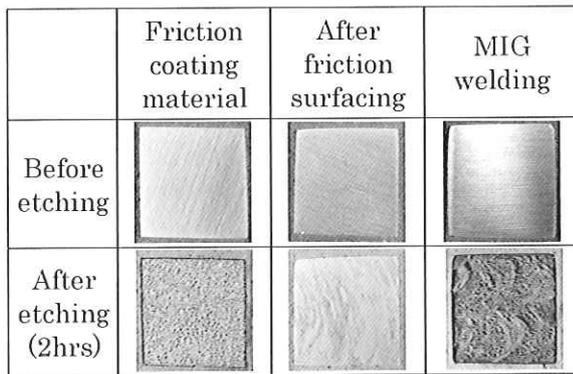


Fig.19 Photos showing effect of surfacing methods on corrosion resistance

## 5. 結言

本報では、摩擦肉盛法を適用してボイラー管の表面処理をするために、摩擦肉盛装置、及びパイプの変形を防止する内面治具を開発した。これらを用いてパイプの摩擦肉盛試験を行い、肉盛層の形状に及ぼす肉盛条件の影響を試験した。また、肉盛部の耐食性に関して摩擦肉盛と MIG 溶接との比較評価を行った。得られた研究成果の要約を以下に示す。

- 1) 開発した摩擦肉盛装置とネジ付きクサビ方式の内面治具を使用することで、曲がり等の変形が発生せずパイプへの摩擦肉盛が可能にした。さらに、長尺パイプへの全周肉盛も可能にした。

- 2) 摩擦圧力の増加にともない、肉盛厚さが増加する傾向があることを明らかにした。また、回転数及び送り速度の減少にともない、肉盛厚さが増加する傾向があることも明らかにした。
- 3) MIG 溶接と比較して摩擦肉盛層には希釈がないこと、及び均一かつ微細組織を有することから、摩擦肉盛層の耐食性は MIG 溶接による肉盛層より格段に優れていることを実証した。

## 6. 謝辞

本研究は、九州経済産業局より交付された戦略的基盤技術高度化支援事業の一環で行ったものです。ここに改めて、御支援と御協力を頂いた九州経済産業局殿と財団法人北九州産業学術推進機構殿へ厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 河村太一朗、木下利哉：フジコー技報 No.11 (2003) 51
- 2) 尾崎龍広、古田博昭：フジコー技報 No.12 (2004) 37
- 3) 坂田太志、山下哲司、園田晃大：フジコー技報 No.11 (2003) 47
- 4) 河村太一朗、園田晃大、山下哲司：フジコー技報 No.13 (2005) 50

## 2 段反応焼結法による SiC セラミックスの摩耗特性 Wear Characteristics of SiC Ceramics Produced by Two-step Reaction Sintering Method



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

技術開発センター  
事業化開発班班長  
吉永 宏  
Hiroshi Yoshinaga

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

### 要 旨

当社は、ニアネットシェイプ型の 2 段反応焼結法による炭化ケイ素 (SiC) セラミックスを用い、高耐摩耗かつ軽量であるセラミックス複合化材料の開発を行っている。これまで強度および耐摩耗性の向上を目指した SiC セラミックスの製造技術の開発を主に取組んできた。本稿ではそのセラミックス製造法と摩耗特性について報告する。開発品の SiC セラミックス単体の性能評価として滑りおよび衝突摩耗試験により、他の耐摩耗材料との比較を行った。その結果、いずれの摩耗形態に対しても当社の SiC セラミックスは良好な性能を示した。これにより既存材よりも優位性の高いセラミックス複合材料として、新規展開できることが期待される。

### Synopsis:

FUJICO has developing the manufacturing technology of SiC ceramics composites with higher hardness and lower specific density than the conventional wear resistance materials. Here, the SiC ceramics was manufactured by using the two-step sintering method that enables near-net-shape forming process. Mainly, the manufacturing technology of SiC ceramics has been developing to improve considerably the failure strength and wear resistance. In this study, we report the manufacturing method of SiC ceramics and the evaluation results for wear resistance. The developed SiC ceramics was evaluated by the abrasive and collision wear test, and its wear characteristics were compared with the other abrasion resistance materials. As a result, it was confirmed that the wear resistance of the new developed SiC ceramics was higher than that of the other materials. Therefore, it can be expected to offer competitive performance for new ceramics composite materials.

### 1. 緒言

現在、製鉄、電力業界および環境分野等に使用されている破砕機、粉砕機、輸送機などの部材、あるいは粉体を伴う通気設備およびダクト内面などには、摩耗や劣化を防止するため、耐摩耗性や耐腐食性を有する材料が使用されている。実に多くの表面処理法および

耐摩耗材料があり、使用環境に合った手法を選定することで設備の長寿命化を図っている。前報<sup>1,2)</sup>に代表的な設備例を紹介しているが、特に滑り摩耗や衝突摩耗に対しては高マンガン鋼や高クロム鋼材が広く用いられている。当社が独自技術で開発した铸造複合ライナー製品 (EST-1、EST-2) も広く使用されて

いる<sup>3)</sup>。

本研究では、一般鉄系の耐摩耗材料よりも硬質、かつ軽量であるセラミックスを用いた新規複合材料を提案する。耐摩耗材料用セラミックスとしてアルミナが普及しているが、熱衝撃に弱く適応箇所は限られている。また、金属との複合化においては、無機・有機系接着剤を用いた中間材密着法やボルト締め・溶接止めによる機械的接合法などがある。しかし、高温・高衝撃の環境下での使用は剥がれや欠落の恐れがあるため、適応が難しく、未だに鉄基系複合化ライナーが主流である。

この現状を打破することを目指し、セラミックス材料として炭化ケイ素 (SiC) を用いた複合材料の開発を行っている。炭化ケイ素はアルミナよりも耐摩耗性、耐熱性、耐熱衝撃性に優れ、また耐食性、低熱膨張、高熱伝導などの特性を持つ。既に炭化ケイ素は耐摩耗部材や高温構造部材として広く用いられている<sup>4)</sup>。このように炭化ケイ素は多くの優れた特性を持つことから、厳しい使用環境下でも適応可能なセラミックス複合材料として新しい展開に期待ができる。

本研究では、特に一般鉄系基材の半分以上の軽量化、ニーズに合わせた複雑形状加工、かつ低コストで提供できる SiC セラミックス複合ライナーの製造方法の確立を目指している。新分野への進展を図る上では使用環境の摩耗形態に対して、十分な耐用特性を持つセラミックスが必須となる。本報では、このセラミックス基材に着目し、現在取組んでいる独自の製造法による高強度高耐摩耗性セラミックスの開発状況について報告する。

## 2. セラミックス製造法

SiC セラミックスの製造方法としては焼結助剤を用いた常圧・加圧焼結やホットプレス焼結があり、一般的に 2000℃前後の高い温度で焼結する。これに対して反応焼結法では、1400℃程度の温度での焼結で、比較的緻密なセラミックスの製造が可能であるが、他の製造法に比べ強度が若干低い面がある。このように SiC セラミックスの製造は様々で多くのメーカーで取組まれ、機械部品など多種多様な製品が存在する<sup>5)</sup>。

本研究における SiC セラミックスの製造工程の流れを Fig. 1 に示す。まず主原料として SiC 粉末を用い、その他焼結に必要な原材料を混練し、プレスによって成形する。その後、2度の焼結を行うことで SiC セラミックス形成させる。

この製法原理は数年前に産業技術総合研究所から技術提供された技術であり、大学・研究機関の支援のもと開発を進めてきた。大きな特徴としては、通常の焼結法に比べ焼結温度が低く、また焼結助剤を用いないため低コスト化が実現できる。さらには1次焼結後は切削性が良好で、また1次から2次焼結での形状変

化が1%以下と小さくニアネットシェイプ焼結となる。そのため、要求形状に合わせた造型を可能にし、仕上げ加工工程を大幅に短縮できる。一般的に、セラミックスは難切削性材料であり、形状加工は容易でないため、原料成形あるいは焼結時に必要な形状に成形される。そのため、必要に応じた金型を用意しなければならないが、少ロット向けの生産はコストがかかり不向きである。また、製鉄所や発電所内で耐摩耗材料製品を必要とする箇所は必ずしも同一形状ではなく、かつ部分的な補修も要求される。

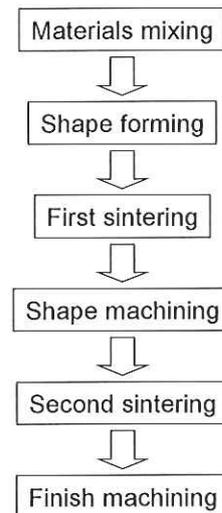


Fig.1 Making process of SiC ceramics

したがって、本製法では都度金型を必要とせず1次焼結後に形状加工することにより、最終形状に近い寸法で SiC セラミックスの製造が可能であるため、加工・材料コストを抑えつつ必要な形状に必要な数量だけ供給が可能であることが特徴である。

## 3. 性能評価試験

本研究の取組みでは、まずセラミックス単体での耐摩耗特性・靱性の向上に努めた。本研究では、滑り摩耗および衝突摩耗の2種類の摩耗形態と見なして作製した試験片の評価を行った。また、SiC 粒径が耐摩耗性に及ぼす影響調査についても行った。

### 3.1 評価試験方法

#### 3.1.1 耐滑り摩耗性

Fig.2 に示すエンドレスエメリー紙を用いたアブレッシブ摩耗試験により、耐滑り摩耗性の評価を行った。試験条件を Table1 に示す。試験時間は 2hrs で試験片の減重量を測定し、試験片の比重と試験条件から比摩耗量を算出した。

#### 3.1.2 耐衝突摩耗性

次に、Fig.3 に示すショットブラスト機を用いてブラストエロージョン試験を行い、耐衝突摩耗性の評価

を行った。ブラスト材はマルテンシット#80を用い、1回の投射量を20kgとして連続5回の投射を行った。投射角度は45°および90°とし、投射角度による影響を調査した。この試験については試験後の減重量を測定し比重から体積摩耗量を算出し、5回の総摩耗量で評価した。

Table 1 Conditions of abrasive wear test

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

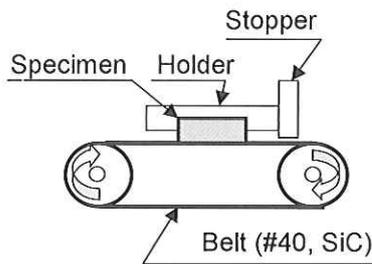


Fig.2 Schematic diagram of abrasive wear test

Table 2 Conditions of collision wear test

Abrasives	Martensite grid #80
Angle of injection(°)	45, 90
Air pressure(kgf/cm <sup>2</sup> )	7.0
Quantity of projected materials(kg)	20
Number of tests(cycle)	5

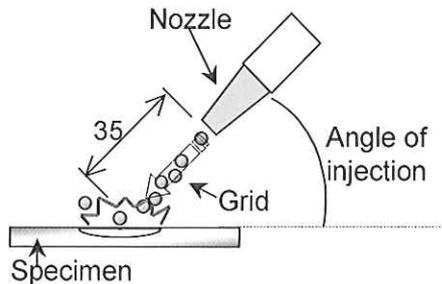


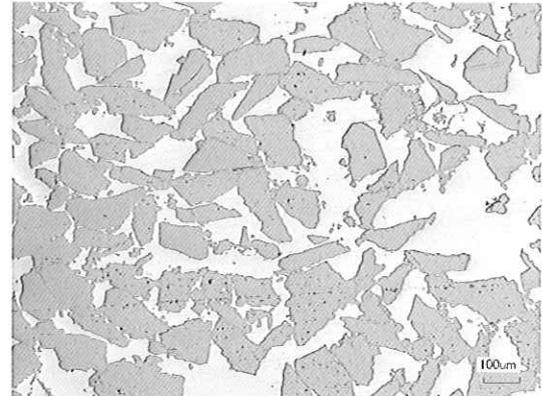
Fig.3 Schematic diagram of collision wear test

### 3.2 SiC 粒径の影響

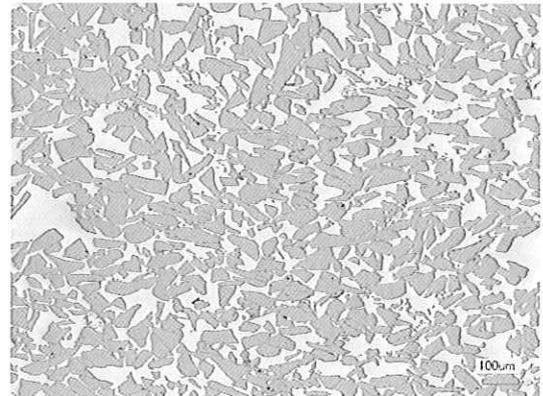
原料として投入するSiCの粒径が耐摩耗性に及ぼす影響を調査した。使用したSiCの粒径をTable 3に示す。使用したSiCは150 $\mu$ m, 50 $\mu$ m, 5 $\mu$ mの3種類とし、それぞれの試験片について組織の観察を行った。

Table 3 List of SiC particle size

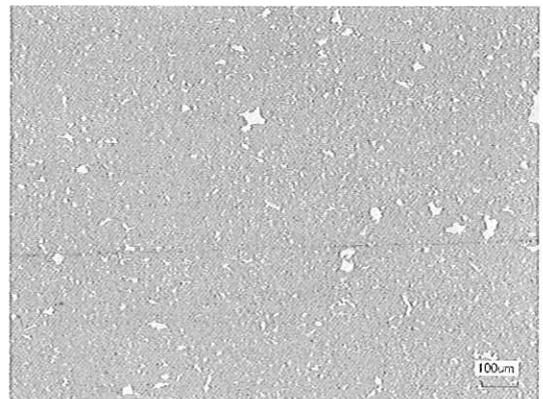
Name	Particle size( $\mu$ m)
SiC-A	150
SiC-B	50
SiC-C	5



SiC-A



SiC-B



SiC-C

Fig.4 Micro-structures showing specimens of three type size of SiC particle

Fig.4 に作製したSiCセラミックス試験片の断面状態を示す。灰色部が原料投入したSiCである。投入したSiCの大半がそのまま組織として現れており、SiC粒径が小さいほど組織が密になっていることがよくわかる。SiC粒の面積率をTable 4に示す。粒径が小さいほどSiC粒の面積率も高くなっていることから

SiC の粒子間が密接になりより緻密な組織であることがわかる。

Table 4 Area ratio of SiC particle and matrix (%)

Sample	SiC particles	Matrix
SiC-A	62	38
SiC-B	71	29
SiC-C	77	23

次に Fig.5 に滑り摩耗試験、Fig.6 に衝突摩耗試験結果を示し、SiC 粒径が耐摩耗性に及ぼす影響を評価した。比較材として高クロム鋳鉄材（表記 HCR）を示してある。滑り摩耗についてはいずれの SiC の粒径においても比摩耗量は 0.2mm<sup>3</sup>/Nm となり、粒径の影響は認められなかった。高クロム鋳鉄材と比較すると約 10 倍の耐滑り摩耗性を有することがわかった。

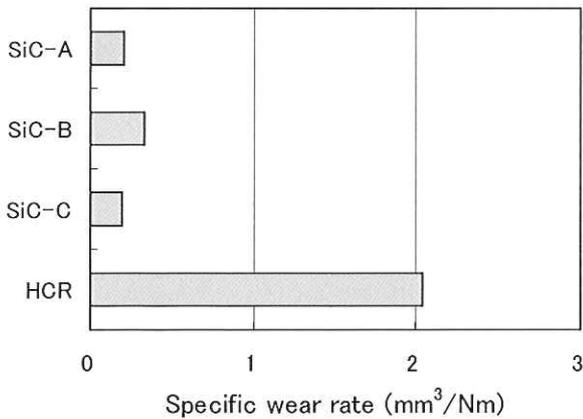


Fig.5 Effect of SiC particle size on specific wear rate

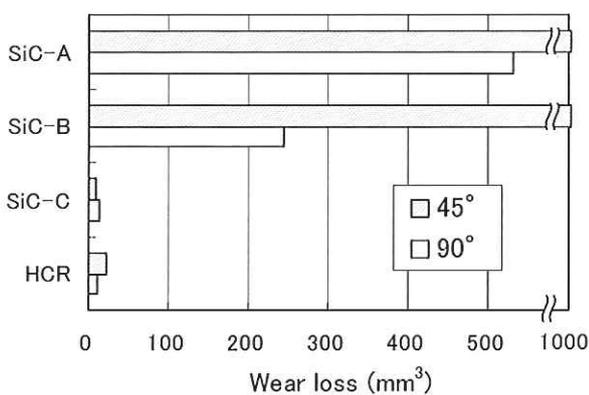


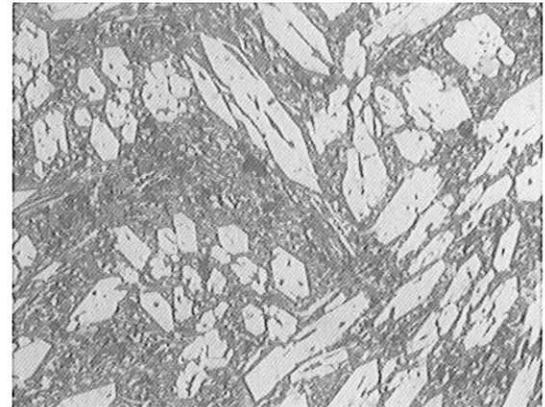
Fig.6 Effect of SiC particle size on collision wear

続いて、衝突摩耗では滑り摩耗試験結果とは傾向が異なり、粒径が小さくなるほど耐摩耗性が向上した。SiC-A の 45°, 90°および SiC-B の 45°については 5 回の試験回数に満たずに試験片自体の破損や貫通により、試験が継続不可能になった。これらの結果から SiC 粒や基地部が大きく広い面積で存在すると衝突

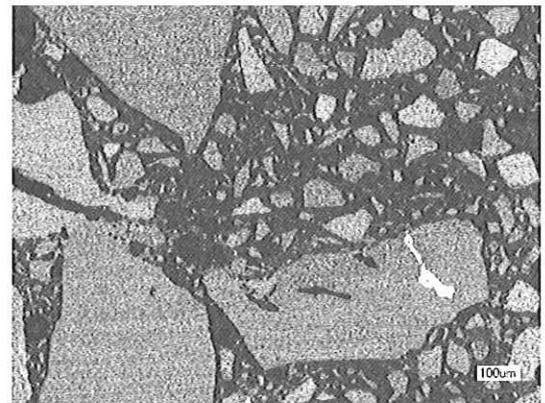
摩耗に弱いことがわかり、組織を緻密にさせるだけで飛躍的に耐摩耗性を向上させることができる。高クロム鋳鉄材と比較とすると、SiC-A および B はいずれの投射角度においても対象にならないほど耐摩耗性は乏しく、SiC-C の製造条件で高クロム鋳鉄材と同等の性能があることがわかった。

### 3.3 耐摩耗材料との比較

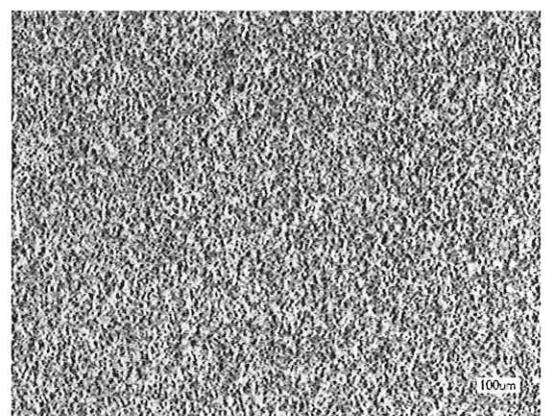
続いて本研究の SiC セラミックス材と他の耐摩耗材料との比較を行った。



a) HCR



b) SiC(other)



c) Alumina

Fig.7 Micro-structures of wear resisting hard materials: a)HCR, b)SiC(other), c) Alumina.

Table 5 List of specimens.

Name	Material
SiC(FUJICO)	Developed SiC(SiC·C)
HCR	Hi·Cr cast iron
SiC(other)	Conventional SiC
Alumina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Table 6 Hardness of specimens

Name	Hardness(HV)
SiC(FUJICO)	2200
HCR	900
SiC(other)	3000
Alumina	1300

本節では、開発 SiC 材として前節において最も性能の良かった SiC·C 材を対象にしている。前節では高クロム鑄鉄材を取り上げたが、ここでは加えて他社製セラミックス材を比較対象とした。Table 5 に試験片の名称および種類を示し、Fig.7 にそれぞれの断面組織を示す。HCR は高クロム鑄鉄材で当社のライナー製品である。

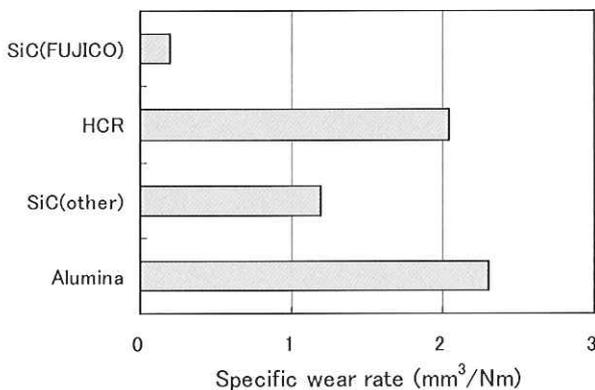


Fig.8 Comparison of specific wear rates on another materials for wear resistic

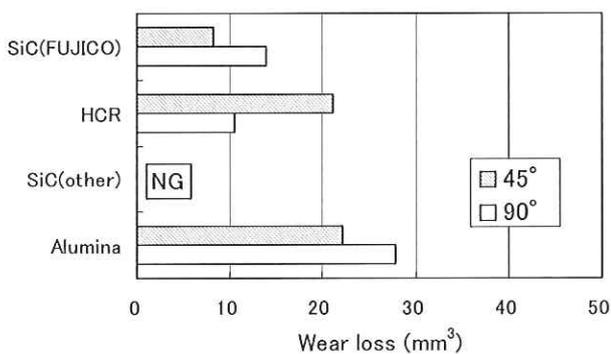
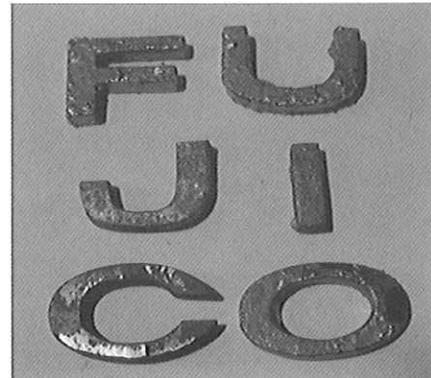


Fig.9 Comparison of collision wears on another materials for wear resistic

セラミックス材として SiC(other)は他社 SiC 系材、Alumina はアルミナ材である。他社 SiC 材の組織は大小さまざまな SiC 粒があると同時に、かつ気孔がかなり多く存在している。アルミナ材の組織は全体的に一様な状態であるが、気孔も存在している。

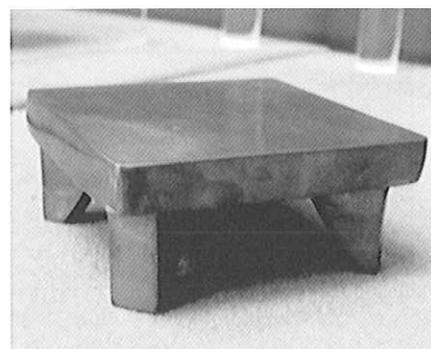
次に、当社 SiC 材および各比較材の硬度を Table 6 に示す。HCR のみ鉄基であるため他のセラミックス材よりも硬度は低い。本研究で作製した SiC 材の硬度は他社の SiC 材より低く、アルミナ材よりも高くなっている。



a) FUJICO name parts.



b) Name and logo.



c) Table.

Fig.10 Photos showing various shapes of samples

これらの試験片について滑り摩耗および衝突摩耗試験を行った。それぞれ Fig.8、Fig.9 に両試験の結果を示す。滑り摩耗については、当社 SiC 材が他の材質よりも非常に耐摩耗性が高いことがわかる。高クロム鑄鉄材(HCR)に比べ 10 倍、他社の SiC (other) 材で

は 6 倍の性能差があることがわかった。アルミナ (Alumina) は最も性能が悪かった。アルミナは耐熱衝撃性が弱く、摩擦熱による衝撃破損のために SiC 材よりも摩耗量が多かったと考えられる。

衝突摩耗についても、当社 SiC 開発材の方が比較的性能が良く、高クロム鋳鉄材と同等の耐衝突摩耗性であることが確認できた。他社 SiC 材については 1 回目の試験で破損し継続不能となった。表には NG と表記している。比較材の結果から、セラミックス材は比較的脆く割れやすいため、衝突による摩耗には弱い傾向が現われている。しかし、その中において、SiC 開発材は衝突にも強いことが確認された。

以上のことから、SiC 開発材は耐滑り摩耗および耐衝突摩耗に対しても、優れた特性を示していることが確認できた。

#### 4. 複雑形状品の成形

最後に、様々な形状で作成した SiC 試験片を紹介する。セラミックスは難切削材であるため、複雑形状の加工には一般鋼材に比べ非常に高い加工コストがかかるが、本研究の製法では成形が容易で、複雑な形状を作製しやすいのが利点である。Fig.10 にその加工例を示す。平面的な加工だけでなく立体的な形状加工も可能であり、試作により確認している。

今回開発した製法はニーズに応じて必要な形状を作製できるため、例えば現地施工での加工の手間を省略できたり、コ型・T型などを一体物で提供することも可能となる。

#### 5. 結言

本報では、ニアネットシェイプ型 SiC セラミックス材の開発状況を紹介し、その耐摩耗特性の評価を行った。以下に得られた結果を示す。

- 1) SiC セラミックス組織の緻密性および均一性は原料投入する SiC 粉の粒径サイズによって大きく影響され、SiC 粒径が小さいほど優れた組織特性を示した。
- 2) SiC 粉の影響は耐滑り摩耗性に関しては大きな差は見られないが、耐衝突摩耗性に対しては小径のほど性能が大きく向上する。
- 3) 当社の SiC セラミックス材と他社耐摩耗材の摩耗特性を比較すると、耐滑り摩耗性については高クロム鋳鉄の 10 倍、他社 SiC 材の 6 倍優れる結果を示した。また、耐衝突摩耗性については高クロム鋳鉄材と同等の性能が確認できた。
- 4) 複雑形状の加工の容易さについては、様々な形状を実際に作製することで実証できた。

当社では今後、高温・高衝撃環境下といったより厳しい使用環境条件を設定し、より高性能なセラミックス材の開発はもちろん、並行してセラミックと金属の複合ライナーの製品開発にも取り組んでいる。設備の長寿命化のため、既製の耐摩耗製品よりも軽量かつ利便性の高いライナーを提案できるよう引き続き開発を進めていく。

#### 参考文献

- 1) 大野 京一郎, 吉永 宏, 嵩 純孝: フジコー技報 No.15, 2007, 47-52
- 2) 大野 京一郎, 野村 大志郎: フジコー技報 No.13, 2005, 60-64
- 3) 宮崎 裕之: フジコー技報 No.8, 2000, 43-51
- 4) 通商産業省ファインセラミックス室: ファインセラミックスハンドブック(1986), 31
- 5) 多々見 純一: セラミックス 43(2008), 840-844
- 6) 千田 鉄也 他: セラミックス 37(2002), 22-26

# 技術論文

## 光触媒溶射皮膜を用いた生活空間浄化製品の開発

Development of Living Environmental Cleaning Products by Photocatalytic Spray Coatings



技術開発センター  
事業化開発班主任

樋口 友彦

Tomohiko Higuchi

光触媒プロジェクトチーム  
リーダー

原賀 久人

Hisato Haraga

技術開発センター  
事業化開発班班長

吉永 宏

Hiroshi Yoshinaga

技術開発センター  
事業化開発班主任

梅田 陽平

Youhei Umeda

技術開発センター  
事業化開発班主任

山崎 健之

Takeshi Yamasaki

### 要 旨

本研究では、環境浄化製品として脱臭・殺菌タイル、空気浄化フィルター、脱臭ボードを試作し、その性能の評価を行った。脱臭・殺菌タイルについては可視光においても高いガス分解活性と高殺菌性能を示した。空気浄化フィルターは、従来セラミックスを用いていたものをアルミ繊維に担持体を変更することでフレキシブル、薄型・省スペースのフィルターを新たに開発した。また、有害ガス分解能も高いレベルにすることができた。脱臭ボードは、吸着能をもつボード基材に高い光触媒性能を持つ溶射皮膜を組み合わせることで迅速な有害ガス除去性能と高い分解能を両立させた脱臭ボードが開発できた。

### Synopsis:

In this research, the environmental cleaning products such as the sterilization tile, the air purification filter, and the deodorization board were made by thermal spraying process and evaluated on the performance compared with the conventional products. As a result, the deodorization and sterilization tiles had the high performance in gas resolution and good sterilization effect even in visible light. The new air purification filter that has the characteristics such as good flexibility, thin, and space saving was developed by changing of the substrate from conventional ceramics to aluminum fiber. Also, the new developed air purification filter had shown the excellent performance in gas resolution. The deodorization board that has both the quick removal efficiency for harmful gas and high resolution could be developed by combining the porous type spraying coatings with high photocatalytic efficiency and application of the substrate with high absorbability.

### 1. 緒言

光触媒市場は防汚機能を有する外壁材及び空気清浄機分野を中心に、近年では国内・海外含めて 600~700 億円の売上市場に留まっている<sup>1,2)</sup>。特に、空気清浄機及び室内壁等での脱臭分野においては、現行光触媒材料の有機物分解感度が悪いため完全分解までいかず、光触媒製品の普及拡大までには至っていない。弊社では実用的な使用に耐え得る光触媒ガス分解フィルターとしてアルミ繊維を基材とした光触媒溶射フィルターを試作し、様々なガス分解特性の評価を行っている。また、商品化をイメージした空気浄化装置を検討し試作、評価を行った。

高齢化社会の進展に伴い老人施設・病院内での感染、

食品加工・飲食店での衛生管理等に対し、屋内での蛍光灯照明環境下では、太陽光に対し紫外線量が 1/1000 と微弱であるために、従来の光触媒抗菌技術では光触媒による有機物分解による細菌、ウイルス等に対する直接的な殺菌作用を発揮するまでには至っていない。そのため、銅イオン・銀イオン等の殺菌作用がある物質により殺菌効果を狙った光触媒製品群がほとんどである。しかもそれは、積極的殺菌作用を有するのではなく、制菌作用をもった技術・製品の展開に留まっている<sup>3)</sup>。そのため、屋内の蛍光灯照明の微弱な紫外線強度環境下においても、制菌レベルでは無く、積極的に殺菌作用を有し確実に感染防止、衛生管理できる製品の開発が望まれている。

弊社では、可視光型の光触媒と抗菌金属を組み合わせることで通常の微弱紫外線強度環境下においても高い殺菌能力をもつ皮膜の開発に成功している<sup>4~8)</sup>。本報では、殺菌能力の評価はもちろん、この殺菌皮膜の可視光での有害ガス分解性能の評価試験も行った。さらに、可視光での空気浄化部材として、吸着材が複合化され、優れた吸着能力をもつボードに光触媒を溶射することで、迅速な脱臭能力と分解能力を発揮する脱臭ボードの試作評価を行った<sup>9)</sup>。

## 2. 可視光応答型殺菌タイル

### 2.1 殺菌タイルの特徴

殺菌タイルは九州工業大学の横野研究室によって開発された可視光応答型光触媒の硫黄ドーパド酸化チタン<sup>10)</sup>を、磁器タイルに当社独自の溶射法で成膜して、作製している。また、殺菌力の強化と暗所での殺菌力低下の防止のため、抗菌金属として銀や銅成分を加えている。この製法によって作製されたタイルには、バインダーが含まれておらず、光触媒がタイル表面に高密度で密集しており、有害ガスや菌・ウイルスが光触媒に高効率で接触することで高い分解、殺菌活性を示す。さらに、溶射法によって基材に強く密着した光触媒粒子は床材としての使用に耐え得ることが可能となっており、JIS A 5209 規格に対応した磁器タイルの摩耗試験を実施し良好な結果が得られている。これまでにない可視光応答性、高純度、高密着性という、特徴をもつ皮膜を成膜したタイルを用いて殺菌試験及び有害ガス分解試験評価を行った。

### 2.2 殺菌タイルの殺菌効果

開発したタイルの殺菌効果については、北九州市立大学の森田研究室で評価した。

評価試験方法の概念図を、Fig.1 に示す。評価に用いた溶射皮膜の試験片は、約 50mm×50mm で、基材には磁器タイルを用いた。

試験片は表面を予めアセトンで洗浄し、紫外線(紫外線強度  $1\text{mW}/\text{cm}^2$ )を 6 時間照射する前処理を施して、抗菌活性の評価試験に供した。評価試験方法はシャーレ(直径 90mm)に各々のサンプルを設置し、大腸菌懸濁液を 30ml 加え、これを蛍光灯による照射条件(照度  $1700\text{lx}$ )の下で、 $30^\circ\text{C}$  に保った状態で放置し、残存する細菌数を経時的に測定した。細菌数の計測はコロニーカウント法で行った。

殺菌タイルの殺菌活性に対する評価試験の結果を Fig. 2 に示す。弊社試作タイルは、可視光を 30 分間照射するだけで、 $10^7$  CFU/ml という大量の大腸菌数を実質的にゼロにする、非常に高い殺菌力を示すことが分かる。市販されている従来他社品の抗菌光触媒タイルはブランクとほとんど差がなく活性が非常に弱いことが分かる<sup>11),12)</sup>。

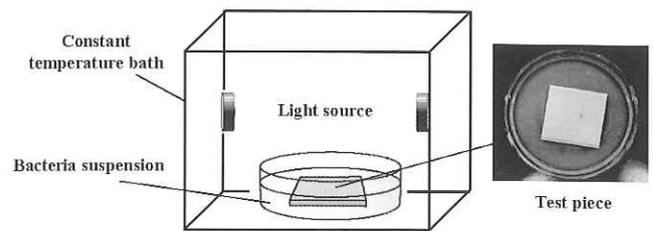


Fig.1 Schematic diagram showing test procedure for appraisal of sterilization effects by photocatalyst

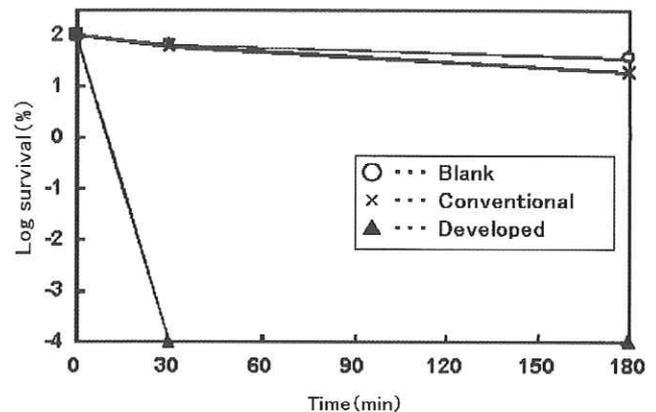


Fig.2 Test results showing sterilization effects of developed tile to *E. coli*

Fig.3 に殺菌タイルによる大腸菌の破壊の様子を撮影した SEM 画像を示す。殺菌タイルの酸化作用によって菌の外膜が破壊され、形状が変化している。

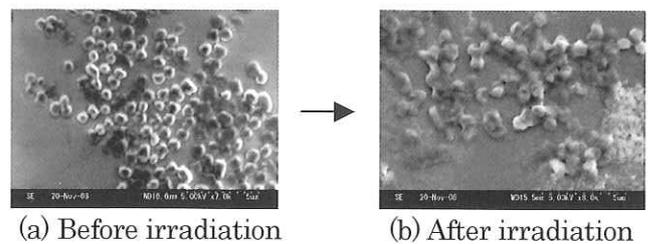


Fig.3 Destruction of bacteria by sterilization tile

次に、この高い殺菌力を活かした抗カビ試験の結果について報告する。抗カビ試験についても森田研究室にて試験評価を行った。

試験方法の概要図を Fig.4 に示す。評価に用いた溶射皮膜の試験片は、約 50mm×50mm で、基材には磁器タイルを用いた。

試験片は表面を予めアセトンで洗浄し、紫外線(紫外線強度  $1\text{mW}/\text{cm}^2$ )を 6 時間照射する前処理を施して、抗カビ活性の評価試験に供した。評価試験方法はシャーレ(直径 90mm)に各々のサンプルを設置し、温度  $20^\circ\text{C}$ 、湿度 70%の環境を保持するように調節した。サンプルは銀添加タイルと銅添加タイルの 2 種類を用い、孢子懸濁液を 0.1ml 皮膜表面に加え、蒸発を防ぐた

めのカバーガラスを密着させた。これを蛍光灯による照射条件(照度 60,000lx)下で 18 時間放置し、残存する孢子数を測定した。

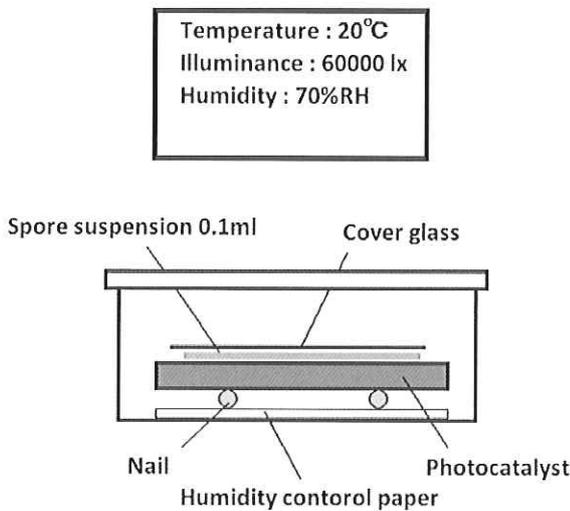


Fig.4 Schematic diagram showing test procedure for appraisal of anti-spore effects by sterilization tile

殺菌タイルの抗カビ活性に対する評価試験結果を銀添加タイルは Fig.5、銅添加タイルは Fig.6 にそれぞれ示す。銅添加タイルが全体的に優れた結果となっており、抗カビに関しては銀よりも銅が有効に働くことが分かった。細菌と比較して非常に高い生命力をもつカビに対しても、開発した殺菌タイルが有効であることが確認された。

殺菌タイルの抗ウイルス効果についても北里環境科学センターにて実証試験を行った。その結果を以下に報告する。

試験方法の概念図を Fig.7 に示す。評価に用いた試験片は約 40mm×40mm で、基材には磁器タイルを使用した。試験片は予め、24 時間紫外線を照射する前処理を施して評価試験を行った。

試験に用いたウイルスはノロウイルスの代替で、強い生命力を持つネコカリシウイルスを使用した。ウイルス液 300μL を試験片に塗布した後、40mm×40mm のフィルムでカバーし、光源には可視光域 415nm の波長の LED を使用し、2.0mW/cm<sup>2</sup> の光強度で照射して試験を行った。

殺菌タイルの抗ウイルス試験結果を Fig.8 に示す。ウイルス感染価はウイルスの細胞感染能力を示し、ウイルスの活性率を表している。光触媒なし、光照射なしでは 8 時間でウイルス感染価に変化は見られず、タイルへのウイルスの吸着による減少がないことが確認された。光触媒なし、光照射ありではウイルス感染価が  $5.4 \times 10^5$  から  $1.4 \times 10^4$  へ減少しており、光の影響が大きく出ている。光触媒あり、照射ありはウイルス

感染価が  $5.4 \times 10^5$  から  $8.2 \times 10^2$  へ大幅に減少しており、光触媒による抗ウイルス効果が確認できた。

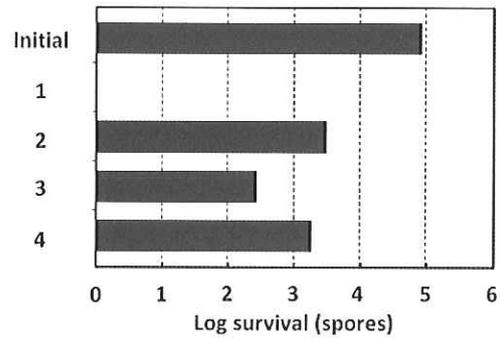


Fig.5 Test results showing anti spores effects of developed Ag doping tile to *Cladosporium*

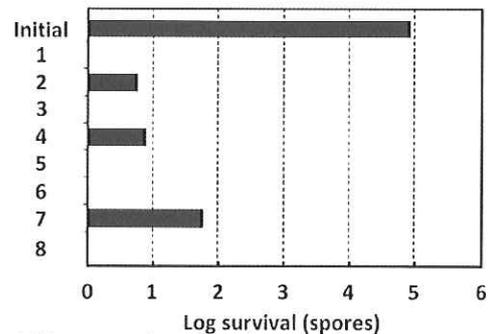


Fig.6 Test results showing anti spores effects of developed Cu doping tile to *Cladosporium*

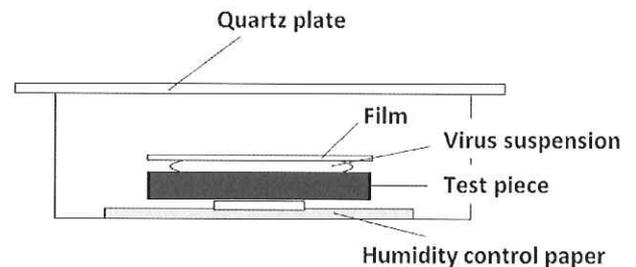


Fig.7 Schematic diagram showing test procedure for appraisal of anti virus effects by photocatalyst

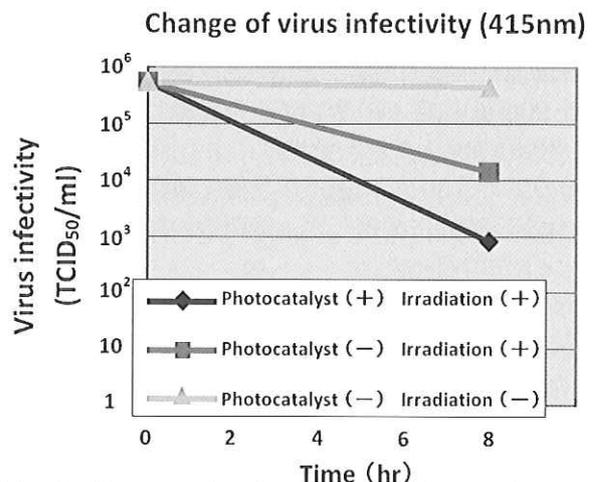


Fig.8 Test results showing anti virus effects of developed tile to *feline calicivirus*

### 2.3 殺菌タイルのガス分解性能

開発したタイルのガス分解能テストは九州工業大学の横野研究室と共同で行った。評価試験方法の概念図を Fig.9 に示す。評価に用いた溶射皮膜の試験片は約 50mm×50mm で、基材には磁器タイルを用いた。試験片は表面を予めアルコールで洗浄し、紫外線(紫外線強度 1mW/cm<sup>2</sup>)を 12 時間照射する前処理を施して、ガス分解の評価試験に用いた。

分解対象ガスはアセトアルデヒドを使用し、テドラーバッグ (125cc) に約 450ppm になるように調整した。光源は LED ライト (波長 415nm) を用いて、光強度 6mW/cm<sup>2</sup> でサンプルの皮膜表面を照射した。

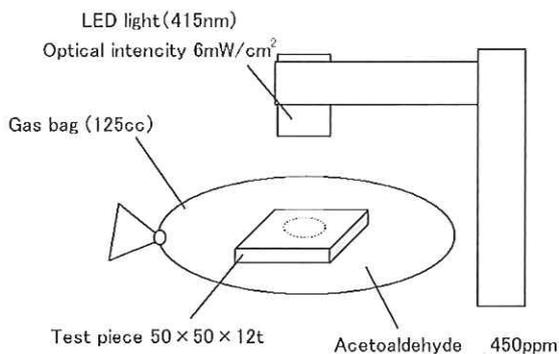


Fig.9 Schematic diagram showing test procedure for appraisal of acetaldehyde gas decomposition by photocatalyst

殺菌タイルの可視光でのガス分解試験結果を Fig.10 と Fig.11 に示す。Fig.10 に示すように開発タイルは 4 時間でアセトアルデヒドを 90%まで急激に分解し、22 時間でほぼ完全に分解した。Fig.11 の二酸化炭素の発生量を見るとアセトアルデヒドの 2 倍の量が発生しているため、22 時間でアセトアルデヒドを水と二酸化炭素に完全分解していることが分かる。また、弊社殺菌タイルは従来他社品と比較した場合、Fig.10 から 100ppm までアセトアルデヒドを分解するのに約 5 倍の性能を持っている。

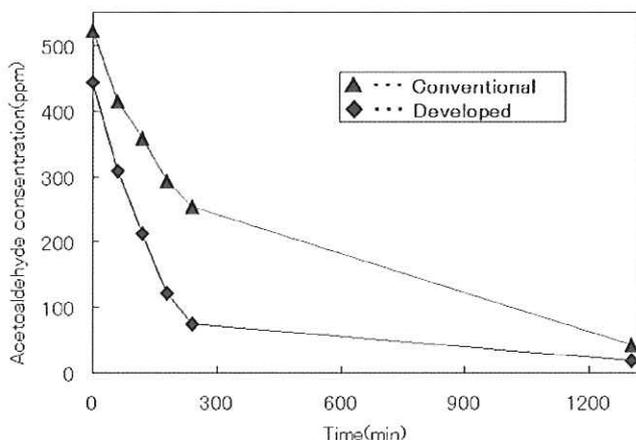


Fig.10 Test results showing decomposition reaction of developed tile to acetaldehyde gas

従来他社品は 22 時間でアセトアルデヒドをほぼ除去しているが、Fig.11 の二酸化炭素発生量から 150ppm 分のアセトアルデヒドしか完全分解しておらず、残りは分解が追いつかずに中間生成物として表面に付着していると推測される。

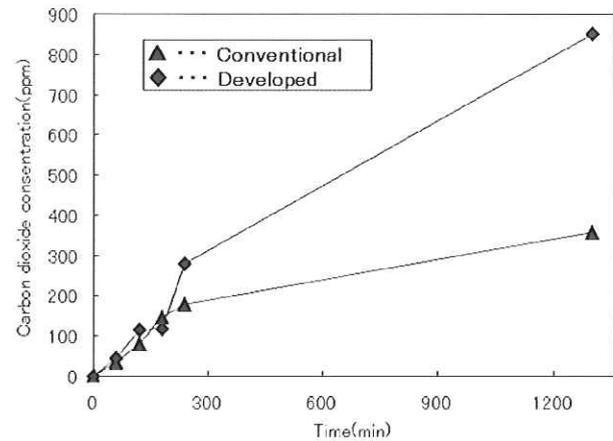


Fig.11 Test results showing generation reaction of developed tile to carbon dioxide gas

### 3. 光触媒アルミ繊維フィルター

#### 3.1 光触媒アルミ繊維フィルターの特徴

従来の光触媒フィルターには担持体としてセラミックフィルターが主に用いられていた (Fig.12)。その理由として光触媒 (TiO<sub>2</sub>) をフィルターに担持する際に密着不良による光触媒の粉落ちを防ぐ目的で、400~500℃で密着性向上のための焼成 (焼付け) を行うからである。しかし、セラミックフィルターは製造上の制約によって分厚く、スペースがかさ張るものしかできず、割れ易い、後加工ができないなどの問題点があり、実用性に難があった。

本研究開発では基材を選ばずに光触媒を密着させることができる溶射法の利点を活かし、アルミ繊維フィルター (Fig.13) に光触媒を担持することで実用性の高い光触媒フィルターを作製した。

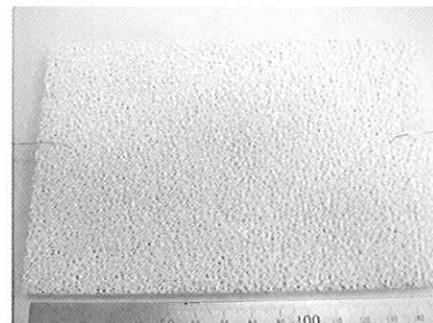


Fig.12 Photocatalyst ceramics filter

光触媒の溶射を行ったアルミ繊維フィルターの顕微鏡写真を Fig.14 に、ディッピング (漬け込み) と焼成によって光触媒を成膜したアルミ繊維フィルターを Fig.15 に示す。

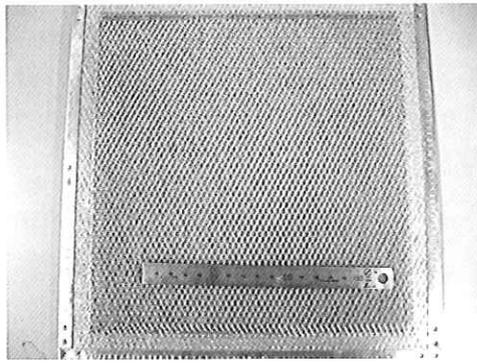


Fig.13 Photocatalyst aluminum fiber filter

溶射によって作製したフィルターはアルミ繊維上に分厚く光触媒が担持されており、皮膜の剥離、欠落などは見られずに強固に密着している様子が分かる。ディッピングと焼成によって作製したフィルターはフィルターが目詰まりや、皮膜のクラック、剥離などが見られ、作製したフィルターは激しい粉落ちが発生し、フィルターとしては使用が不可能であった。よって、光触媒をアルミ繊維フィルターにバインダーなしで高密度に密着させる方法として溶射法が有効であることが実証できた。

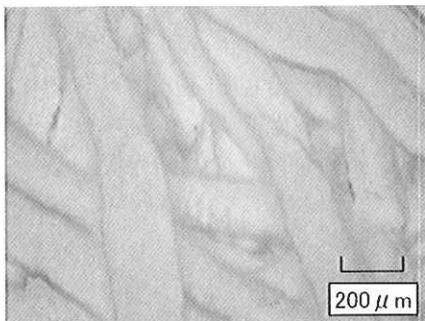


Fig.14 Thermal spraying coating filter

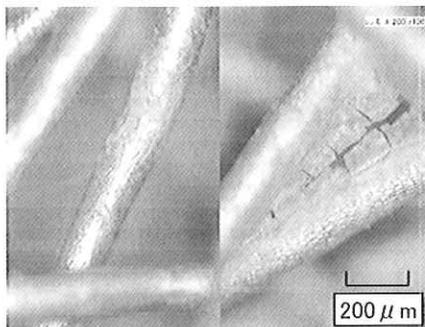


Fig.15 Dipping coating filter

### 3.2 開発フィルターのガス分解性能

作製したアルミ繊維フィルターを用いてガス分解試験を行った。試験方法の概略を Fig.16 に示す。

試験に用いたアルミ繊維フィルターは約 120mm×110mm×3mm のサイズとし、予め紫外線を 12 時間照射する前処理を行った。同時に、約 120mm×110mm×10mm のサイズのセラミックフィル

ターと同じ光触媒材料をディッピングしたものを用意し、比較を行った。

試験は 200L の密閉タンクにアセトアルデヒドガスを注入して行った。タンク内には試験装置を設置し、内蔵されたブラックライト (6W×2 本、波長 360nm、紫外線強度 7mW/cm<sup>2</sup>) でアルミ繊維フィルターを照射する構造となっている。ガスの濃度測定は検知管を用いて行った。

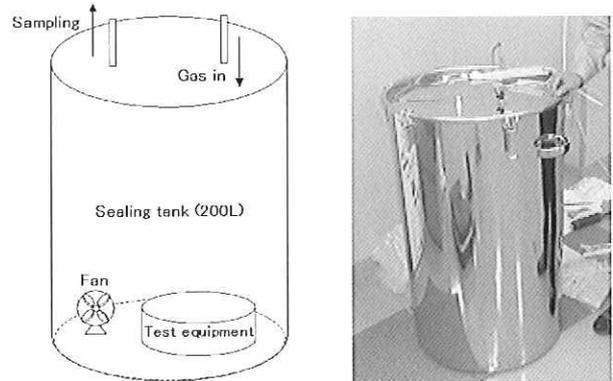


Fig.16 Schematic diagram showing test procedure for appraisal of acetoaldehyde gas decomposition by photocatalyst aluminum fiber filter

アルミ繊維フィルターのアセトアルデヒド分解試験結果を Fig.17 に示す。Fig.17 の時間経過によるアセトアルデヒドの除去性能をみると、アルミ繊維フィルターは 2 時間で 90ppm を除去し、セラミックフィルターは 4 時間で 80ppm を除去した。アルミ繊維フィルターはセラミックフィルターの 2 倍の除去性能を示した。

アルミ繊維フィルターはフレキシブル、省スペース、加工性で優位性なうえ、ガス分解性能に関してもセラミックフィルターを上回る性能を示した。

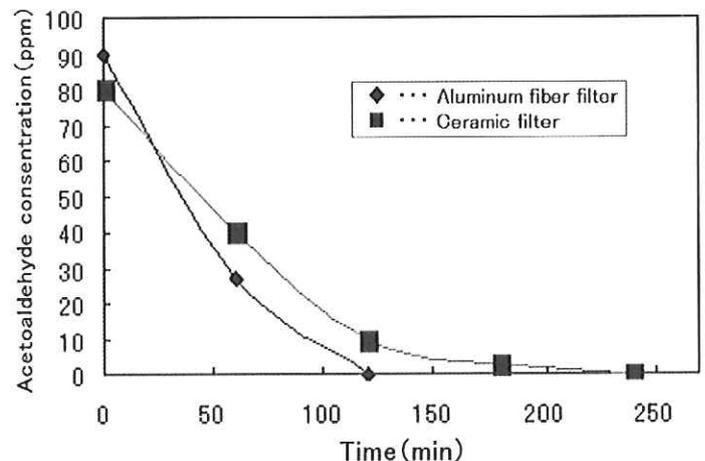


Fig.17 Test results showing decomposition reaction of developed filter to acetoaldehyde gas

### 3.3 開発フィルターを用いた空気浄化装置

開発したアルミ繊維フィルターの性能を実フィールドで試験するため、空気浄化装置を試作し、トイレ、塗装現場、ネイルサロンに設置した。

実フィールドでの試験結果を Fig.18、Fig.19、Fig.20 に示す。

Fig.18 はトイレに空気浄化装置を設置し、経過日数でのトイレ床面の細菌数を測定したものである。装置稼働後、14 日目で床面の細菌の個数が約 1/100 と、大幅に減少していることが分かる。これはトイレ空間に浮遊する菌が空気浄化装置によって殺菌されたため、トイレ床面の落下菌が減少した結果であると考えられる。空気浄化装置を 14 日目で取り除き、21 日目に再び細菌数を測定したところ、細菌数の増加が確認された。

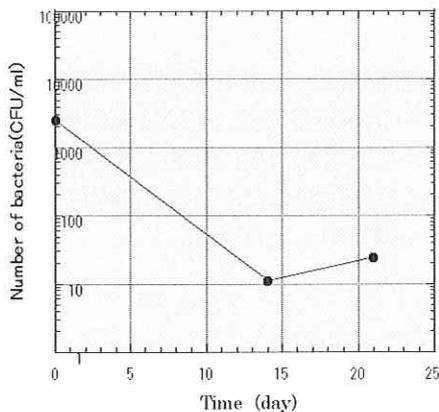


Fig.18 Test results showing elimination in air purification equipment to bacteria

Fig.19 は塗装現場に空気浄化装置を設置し、VOC ガス濃度の経時変化を調査したものである。VOC ガスの濃度測定には Aeroqual 社製のデジタル VOC センサ Series500 を用いた。結果をみると初期の VOC 濃度約 350ppm から 1 時間で約 30ppm まで VOC ガスを除去している。360ppm という非常に高濃度の VOC ガス環境においてもフィルターが飽和することなく、効果を発揮できることが確認できた。

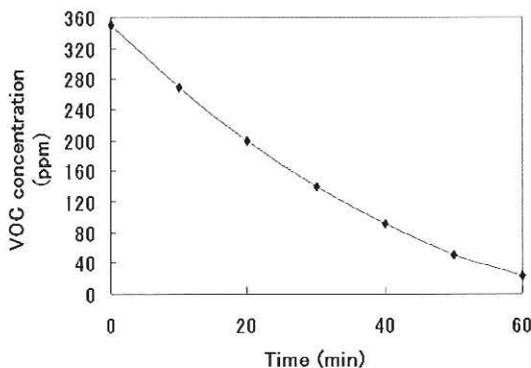


Fig.19 Test results showing decomposition reaction in air purification equipment to VOC gas in painting field

Fig.20 は北九州市内のネイルサロンに空気浄化装置を設置し、VOC ガス濃度の経時変化を調査したものである。VOC ガスの濃度測定には塗装現場と同じく、Aeroqual 社製のデジタル VOC センサ Series500 を用いた。結果をみると、経過日数ごとに室内の VOC 濃度は減少し、6 日後には 1 日目の約 1/10 まで濃度が低下した。その後、空気清浄機を回収し、17 日後に VOC 濃度を確認すると濃度は約 6 倍上昇していた。

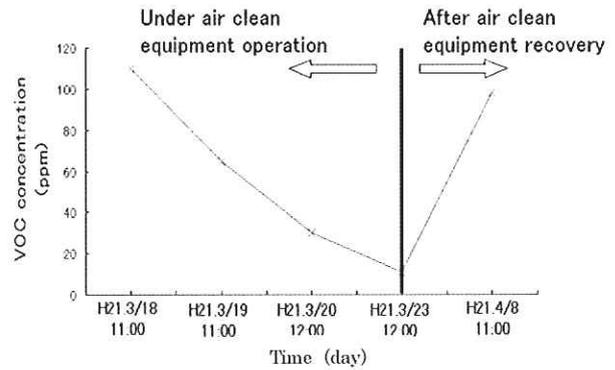


Fig.20 Test results showing decomposition reaction in air purification equipment to VOC gas in nail salon

実フィールド試験の結果、空気浄化装置を設置した全ての場所で良好な結果を得ることができ、実用的に問題なく、光触媒溶射アルミ繊維フィルターが性能を発揮できることが確認された。

## 4. 光触媒溶射脱臭ボード

### 4.1 光触媒溶射脱臭ボードの特徴

光触媒の応用例として壁に塗装した際の脱臭効果が挙げられるが、一般的に普及している光触媒は紫外光応答性のため、室内環境下ではその性能を発揮することができない。また、光触媒自体の有機物を吸着する能力は決して高くなく、その脱臭効果は迅速であるとはいえない。そこで、開発を行った脱臭ボードには、光触媒としては殺菌タイルでも用いた可視光応答型光触媒である硫黄ドープ酸化チタンを、また基材には環境中の分解対象ガスを吸引する機能を強化するため、吸着材（ゼオライト）が混合されたボードを用いた。開発した脱臭ボードの施工後の外観を Fig.21 に示す。



Fig.21 Appearance of deodorization board

#### 4.2 光触媒溶射脱臭ボードのガス除去性能

開発した脱臭ボードのガス除去性能試験を行った。試験方法は殺菌タイルと同じく、可視光のLEDライト（波長：415nm）を用いて行った。試験片は約50mm×50mmで試験片は表面を予め、紫外線（紫外線強度1mW/cm<sup>2</sup>）を12時間照射する前処理を施して、ガス分解の評価試験に用いた。分解対象ガスはアセトアルデヒドを用い、テドラーバッグ（125cc）に約500ppmになるように調整した。LEDライトは光強度6mW/cm<sup>2</sup>でサンプルの溶射表面を照射した（Fig.22）。

比較材として珪藻土ボードに可視光型光触媒を塗布した従来品も同時に試験を行った。

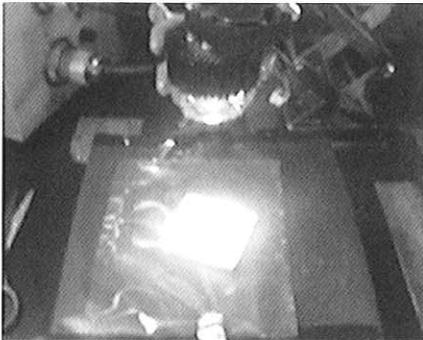


Fig.22 Appearance of acetoaldehyde gas decomposition test by developed board

脱臭ボードのアセトアルデヒドガス除去試験結果をFig.23に示す。開発ボードは試験開始5分で100ppm以下にガスを除去し、30分後ではほぼ除去が完了している。対して従来品は除去の完了まで270分を要しており、開発品は従来技術と比較して9倍の除去性能をもつことが分かった。

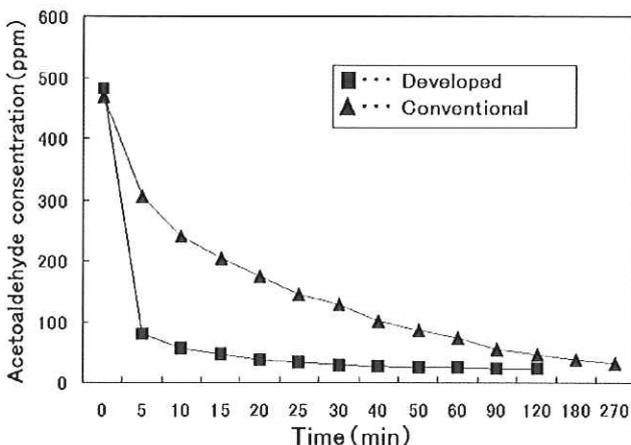


Fig.23 Test results showing decomposition reaction in developed board to acetoaldehyde gas

#### 5. 結論

今回得られた結果を要約すると次の通りである。

- 1) 殺菌タイルは殺菌だけでなくカビ、ウイルスに対しても有効であることが確認された。また、高いガス分解能も有しており、ガス分解脱臭も期待できる。
- 2) アルミ繊維フィルターはフレキシブル、省スペース、加工性の点で従来にない光触媒フィルターとしての優位性があり、従来開発されてきたセラミックフィルターと比較してガス分解能においても優れている。また、開発フィルターを応用した空気浄化装置は実フィールドにおいても良好な結果が確認できた。
- 3) 脱臭ボードは可視光で迅速なガス除去性能と分解能を示し、脱臭性能の寿命延長が期待できる。

#### 6. 謝辞

本稿の研究開発は、九州工業大学の横野研究室、北九州市立大学の森田研究室、並びに福岡県工業技術センターインテリア研究所をはじめとする研究機関等の指導と支援により行われた。ここに改めて、関係各位の皆様へ厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 大谷文章：「光触媒のしくみがわかる本」株式会社技術評論社(2003)
- 2) 佐藤しんり：「図解雑学 光触媒」ナツメ社 (2005)
- 3) 砂田香矢乃：光触媒 基礎・材料開発・応用，(財)エヌ・ティー・エス，(2005)，780・785
- 4) 尾崎龍宏：フジコー技報 12 (2004) 48
- 5) 樋口友彦，尾崎龍宏：フジコー技報 13 (2005) 43
- 6) 樋口友彦，古田博昭，野村大四朗：フジコー技報 14 (2006) 37
- 7) 樋口友彦，原賀久人：フジコー技報 15 (2007) 68
- 8) 樋口友彦，原賀久人，吉永宏，梅田陽平：フジコー技報 16 (2008) 54
- 9) 特許広報(B2)，特許第 3978512 号，特願 2003-209398
- 10) 横野照尚：図解 光触媒のすべて，工業調査会，(2003)，133
- 11) 森田洋等：光触媒の抗菌効果(30Pp・15)，日本防菌防ばい学会 第 34 回年次大会 要旨集，(2007)，33
- 12) 福田翼等：「Bactericidal activity against *Staphylococcus aureus* on sulfur doped TiO<sub>2</sub> plus copper metal thin film under visible-light illumination」環境バイオテクノロジー学会誌 (2008)

新 製 品      新 技 術

溶融メッキ浴中のロール軸受

1. はじめに

溶融メッキを施した鉄鋼製品は、世の中で広く使われており、その代表的なものとして、自動車用鋼板、燃料タンク、家電製品、あるいは建材などが挙げられます。メッキを施した鉄鋼製品の多くは、溶融メッキ法により製造され、メッキ浴中の部品は、浴成分による侵食や各部品間の摩擦など苛酷な環境に曝されます。

浴中部品の中でロール軸受は、ベアリングの使用が困難なため、メタル軸受が主流です。

ロール軸受が侵食や摩擦により形状変化を起しますと、製品に接するロールの回転が異常となり、操業異常やメッキ鋼板の品質異常に直結します。このため、メッキ浴中のロール軸受は、メッキ鋼板の製造工程において、重要部品の一つに挙げられております。

また、メッキ浴中のロール軸受は寿命が短く、トラブルも頻発しており、長寿命化や品質安定化が求められています。そこで、その対応策として、弊社が最近開発しましたロール軸受材を紹介します。

2. 溶融メッキ設備およびメッキの種類

溶融メッキラインの概略図を図1に示します。焼鈍を終えた鋼板は、溶融メッキ浴に誘導され、浴底にあるシンクロールに巻付いた後、2本のサポートロールに支えられながら上方へ誘導されます。メッキ浴内のロールは、これら3本のロールで構成され、各々メタル軸受が使用されています。

この中でシンクロールは、鋼板のテンションにより上方へ引張られるため、チョック側メタル（固定）の下部と、回転している軸側メタルが常に高負荷下で摺動しており、最も過酷な条件であるといえます。

軸受部品の損傷要素として、①溶融金属による侵食、②浮遊ドロス巻き込みによる摩擦、③摩擦粉巻き込みによる摩擦、④相手材との摺動摩擦などが挙げられます。

代表的なメッキの種類としては、Al-Si系、Al-Zn系、Zn-Al系などがありますが、その中で使用環境が最も苛酷なのは、Alの含有率が高いメッキ浴で、数日毎に部品交換を余儀なくされる事例もあります。

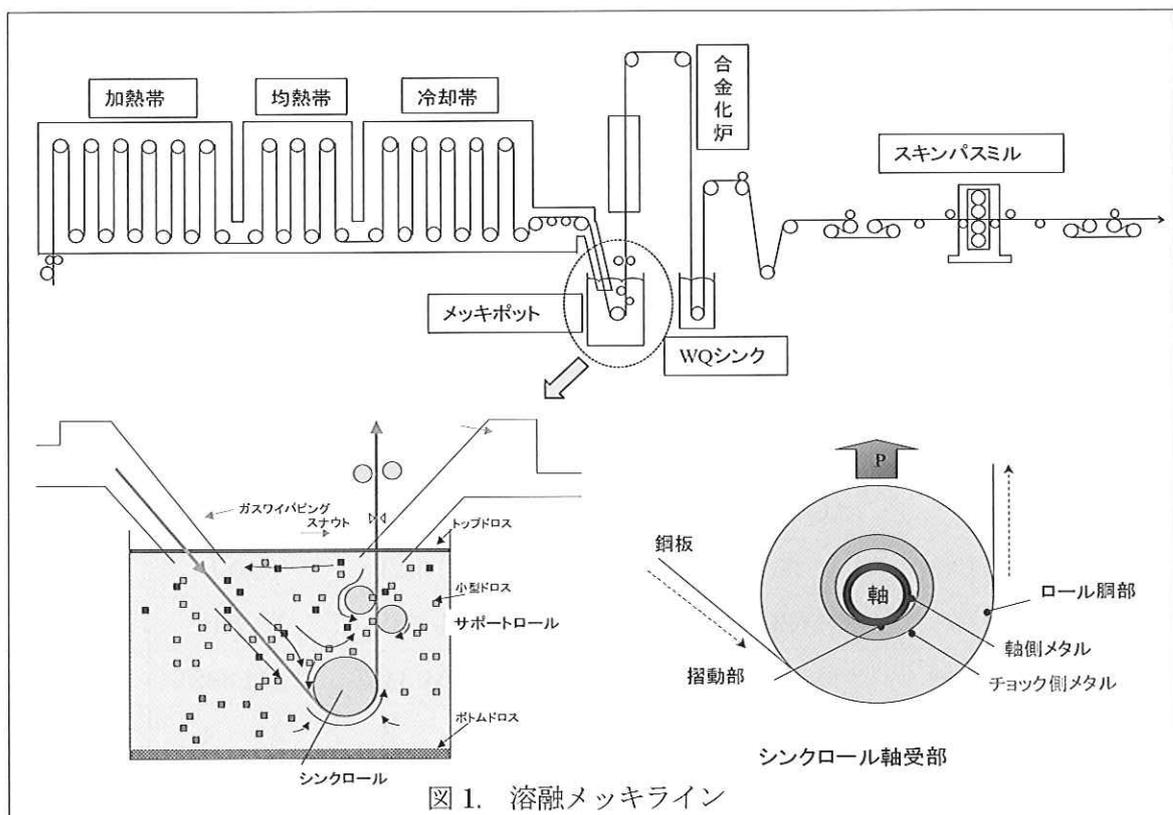


図1. 溶融メッキライン

一方、市場性すなわち生産量が最も多いのは、Znメッキ鋼板であり、自動車の外板や建材など広範囲に大量に使われています。また、Zn系メッキ浴のチョック側メタルにつきまして、セラミックスが使われている事例が少なくはありませんが、Al系メッキ浴は溶融温度が高く、しかもセラミックスは熱衝撃に弱いいため、採用事例が少ないように見受けられます。

### 3. 従来の軸受材

従来の軸受材は、ステライトなどの材質が主流で、更に耐摩耗性を付与するため、炭化物を含有させたものもあります。また、軸受メタルの肉盛施工方法として、溶射法と溶接法に大別できます。

溶射法は、耐摩耗性を付与しやすいプロセスで、処理速度が速い特徴がありますが、欠点としては、厚膜化することが困難で、靱性や耐熱衝撃性に乏しく、使用中にき裂の発生することがあります。

溶接法は、溶射法と比較して、肉盛層の欠損や剥離に対する信頼性が高く、耐事故性には優れておりますが、材料選択の自由度が狭く、炭化物を多く含有させることが困難な傾向があります。

肉盛溶接法による従来品の問題点を図2に示します。図2から従来品には、①マトリックスの侵食と摩耗により、②耐摩耗性粒子が欠落する二つの問題点があることが分かります。

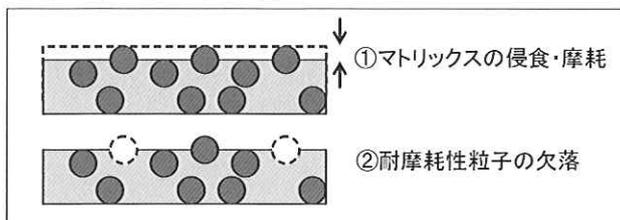


図2. 溶接法による従来品の状況

### 4. 新しいロール軸受材の開発

弊社では、最近、耐事故性に優れた溶接プロセスを更に改善して、溶接材料の選択幅を広げ、これにより高合金材料を肉盛溶接した溶融メッキ浴中用の新しいロール軸受材を開発しました。

また、弊社が保有しています浸漬試験機により、軸受材の性能試験を繰返し実施し、各々のメッキ浴成分に対して、最適なマトリックス合金を選定すると共に、耐摩耗性粒子を更に増加させました。

この新しいロール軸受材における主要開発項目の模式図を図3に示します。図3から開発品は、①各浴成分に適した材質を選定することにより、マトリックスを強化したことと、②耐摩耗性粒子の体積率をアップして、ロール軸受材の耐摩耗性を向上させたことが分かります。

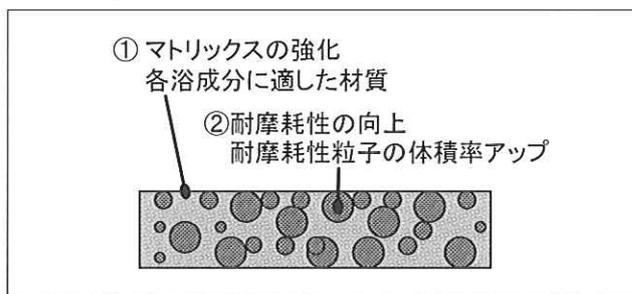


図3. 開発材の特徴

### 5. メッキ浴の各組成に適した軸受シリーズの整備

さらに弊社では、上記ロール軸受材の開発を各溶融メッキ浴の成分組成にも拡大適用して、各々のメッキ浴に適した軸受材のシリーズも整備しました。弊社の商品群をラインアップしたものを表1に示します。

### 6. むすび

弊社では、近年不況が続く中で、弊社独自の技術開発により、メッキ浴中の軸受メタルを長寿命化することで、お客様各位の資材購入費ならびに設備メンテナンス費の削減に、必ずお役に立つことができるものと確信しております。

問い合わせ先  
 本社 製品事業部  
 営業部 商品技術室  
 担当：尾崎 健一  
 TEL：093-871-3724  
 FAX：093-884-0009

表1 商品ラインアップ

区分	浴組成	Al-Si系	Al-Zn系	Zn-Al系	Zn-Al系	Sn系
メッキ浴	Al含有率(%)	約90	約55	約0.13	約0.1	—
	浴温(℃)	約680	約590	約470	約450	約290
軸受材	奨励材料の例	プロタイプ1,2	WSM-362T	WSM-342T	WSM-362T	WSM-262I
	従来比*(倍)	1.5 ~ 3	2 ~ 3	2 ~ 3	3 ~ 4	4

\* 従来比は、溶射品を1として、軸側メタルへの適用を想定した試験結果の一例です。

## 新 製 品

## 新 技 術

## 空気浄化用光触媒製品

## 1. はじめに

近年、環境浄化市場は急激な成長をしています。中でも、空気浄化装置は、一般家庭や製造現場等、多種多様な用途で商品開発がされています。

弊社も、この空気浄化分野に参入するため、9年前から着手しています。溶射法による光触媒製膜技術を空気浄化装置内のフィルター部品に適用し、実用化に向けて、日々邁進しています。

以下に、弊社の光触媒皮膜の特性ならびに空気浄化装置試作品を紹介します。

## 2. 光触媒とは

一般に、光触媒とは、図1に示す太陽や蛍光灯による光が当たると、強力な酸化力が生じ、接触してくる有機化合物や細菌などの有害物質を除去することが可能な環境浄化材料です。

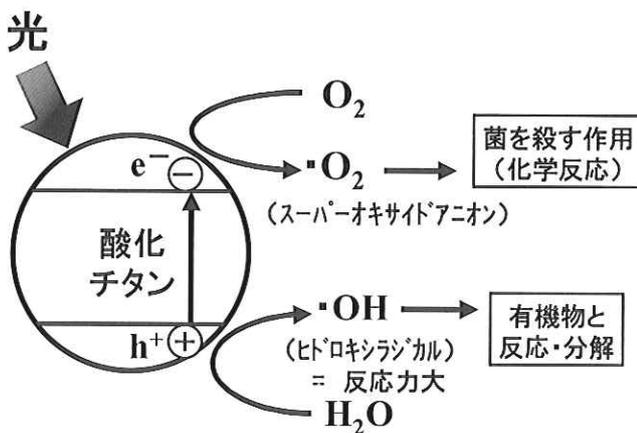


図1. 光触媒材料での殺菌効果

## 3. 溶射法による光触媒皮膜の特長

日本発祥の光触媒技術は、多くの企業ではゾルゲル法で製膜していますが、製法による製膜のバラツキや薄膜といった課題があります。

弊社は、このような課題を解決すべく、独自開発した温度制御型溶射装置を利用し、他社が真似できない、図2に示す溶射法による光触媒材料の皮膜化に成功しました。特長は以下のとおりです。

- ・製膜がロボット制御によるため、厚みが均一
- ・機械的衝突による製膜のため、高密着
- ・製膜厚みの制御が容易

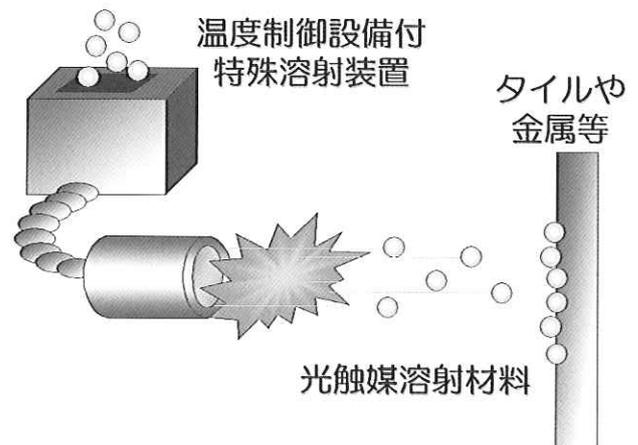


図2. 溶射法

## 4. 光触媒特性

弊社の光触媒皮膜は、空気浄化に大きな効果を発揮するよう、大学や企業と連携して材料開発ならびに商品化を遂行中です。

以下に、溶射した空気浄化用フィルターでアセトアルデヒドおよびアンモニアの分解特性を検証した結果を記します。

## (1) アセトアルデヒドガスの分解特性 (図3)

- ・光源 : ブラックライト (6W×2本)
- ・紫外光強度 : 7mW/cm<sup>2</sup>
- ・光波長 : 360nm
- ・検証用空気浄化フィルター寸法 : 110×120mm

## (2) アンモニアガスの分解特性 (図4)

- ・光源 : ブラックライト (6W×2本)
- ・紫外光強度 : 7mW/cm<sup>2</sup>
- ・光波長 : 360nm
- ・検証用空気浄化フィルター寸法 : 110×120mm

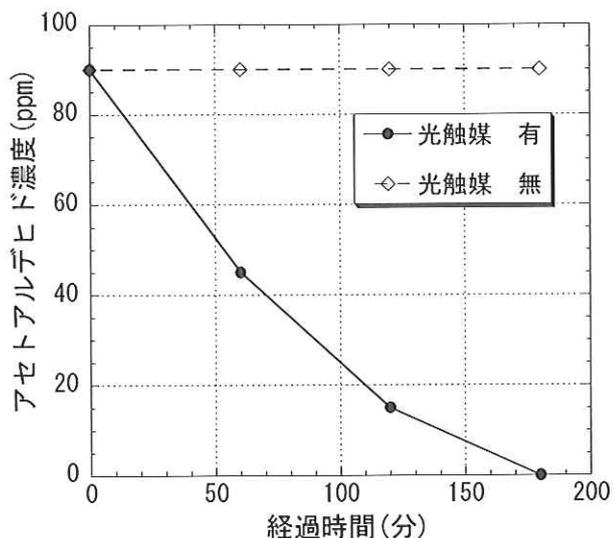


図3. アセトアルデヒドの濃度変化

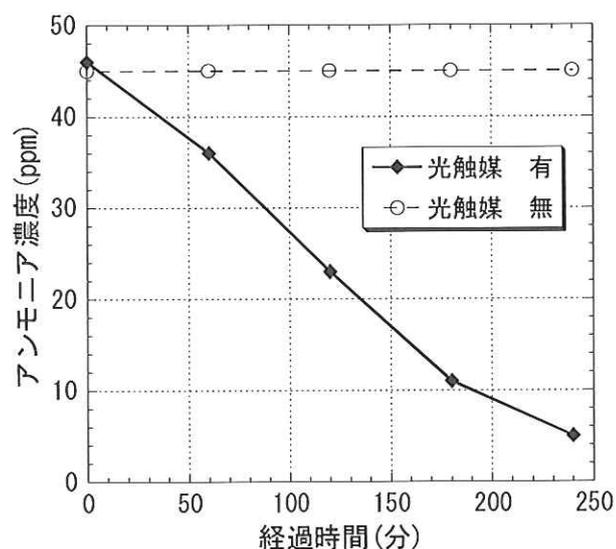


図4. アンモニアの濃度変化

## 5. 実地試験結果

上記結果より、VOC ガスの濃度低下を目的に、空気浄化のデモ機を準備し、社内塗装現場にて、塗料で発生します、VOC 濃度を測定しました。

- ・ 塗装面積 : 35m<sup>2</sup>
- ・ 空気浄化デモ機 : 360W 型、270W 型を各 1 台
- ・ 光源 : ブラックライト 36W、27W
- ・ 紫外光強度 : 7mW/cm<sup>2</sup>
- ・ 光波長 : 360nm
- ・ VOC ガス測定機 : Aeroqual 製 Series500
- ・ 塗料の主な VOC ガス成分  
トルエン、キシレン、n-ブタノール 等

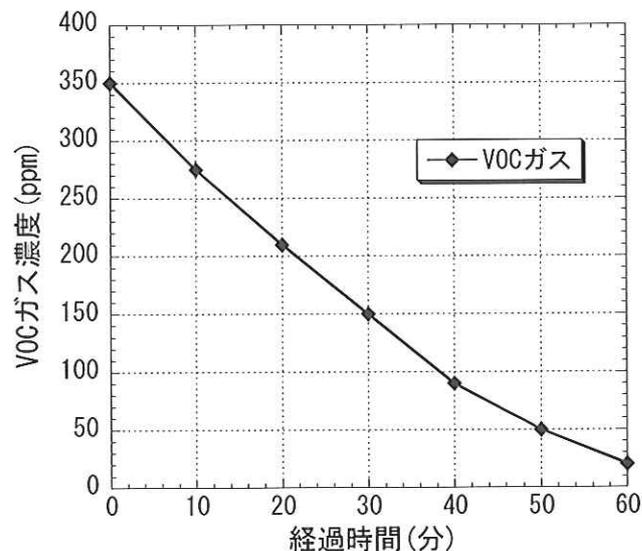


図5. VOC ガスの濃度変化

## 6. 最後に

現在、色々な用途で差別化できるよう、商品開発を加速しています。

今後、病院や介護施設、一般家庭、製造現場等あらゆる環境に対応できるよう邁進している所存です。

問い合わせ先  
 本社 光触媒事業化プロジェクトチーム  
 担当：松島 幸徳  
 大野 京一郎  
 TEL 093-871-3724  
 FAX 093-884-0009

新 製 品

新 技 術

## 高殺菌製品 MaSSC シールド

### 1. MaSSC シールドとは

弊社では、最近、低温高速フレイム溶射法により、光触媒皮膜の実用化に成功しました。そして、その高殺菌材料を“MaSSC シールド”と称することにしました。

MaSSC (マスク) シールドとは、Material with Strong Sterilization Capability の各頭文字を綴った名称で、この材料は、文字通り、極めて高い殺菌能力を示します。

### 産・学・官 連携開発技術

# MaSSCシールド

高殺菌材料 [MaSSC※] の皮膜化技術を実現!

※Material with Strong Sterilization Capability(強い殺菌能力を持つ材料)の頭文字から名付けました。

殺菌タイル

脱臭ボード

空気浄化機

ガラス・金属・シリコンなどへ応用可能!

図 1. MaSSC シールド



図 2. MaSSC シールドの例

## 2. MaSSC クリーンの紹介

さらに弊社では、MaSSC シールド材料を、空気浄化機のフィルターに搭載して、超小型で、極めて高性能の空気浄化機を開発し、これを MaSSC クリーンと名付けました。

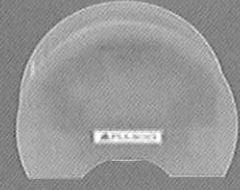
下記に MaSSC クリーンの事例を紹介します。



**超小型空気浄化機**  
**MaSSCクリーン MC-V**

LED を使った超コンパクト機。超狭い場所の除菌、消臭、食材などの鮮度保持等に便利なモデルです。

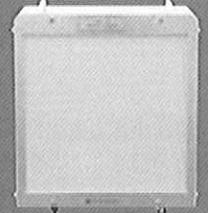
サイズ	75(幅)×75(奥行)×105(高さ)mm
消費電力	3.3W(LED紫外線ランプ:2W)
適応目安	1m <sup>3</sup>
使用先例	冷蔵ショーケース 車内、クローゼット 他



**小型空気浄化機**  
**MaSSCクリーン MC-E**

可視光LEDを使ったコンパクト機。狭い場所の除菌、消臭、VOC対策等に便利なモデルです。

サイズ	200(幅)×145(奥行)×85(高さ)mm
消費電力	38W(可視光LEDランプ:36W)
適応目安	10~15m <sup>2</sup> (床面積)
使用先例	トイレ、寝室 勉強部屋 他



**大型空気浄化機**  
**MaSSCクリーン MC-H**

特殊な環境を想定した業務用モデル。超コンパクトで大容量高速処理を実現。持ち運び可能なハンディサイズだから、様々なシーンに対応できます。

サイズ	525(幅)×235(奥行)×625(高さ)mm
消費電力	360W(UV紫外線ランプ:268W)
適応目安	30~50m <sup>2</sup> (床面積)
使用先例	塗装現場、ネイルサロン 研究実験室 他



**プロ仕様の  
消臭・殺菌・  
VOC分解**

**広範囲空気浄化機**  
**MaSSCクリーン MC-P**

高性能消臭・殺菌・VOC分解機能のプロ仕様向き光触媒高性能浄化機です。花粉、アレルギー物質、ウイルス、消臭、VOC等のお悩み解決に。

サイズ	420(幅)×210(奥行)×550(高さ)mm
消費電力	160W(UV紫外線ランプ:80W)
適応目安	20~30m <sup>2</sup> (床面積)
使用先例	病院、幼稚園、学校 介護施設 他

図3. MaSSC シールドの例

## 3. 展示会出展状況

弊社は、MaSSC シールド及び MaSSC クリーンをより多くの皆様方に知っていただくために、下記の展示会に出展致します。

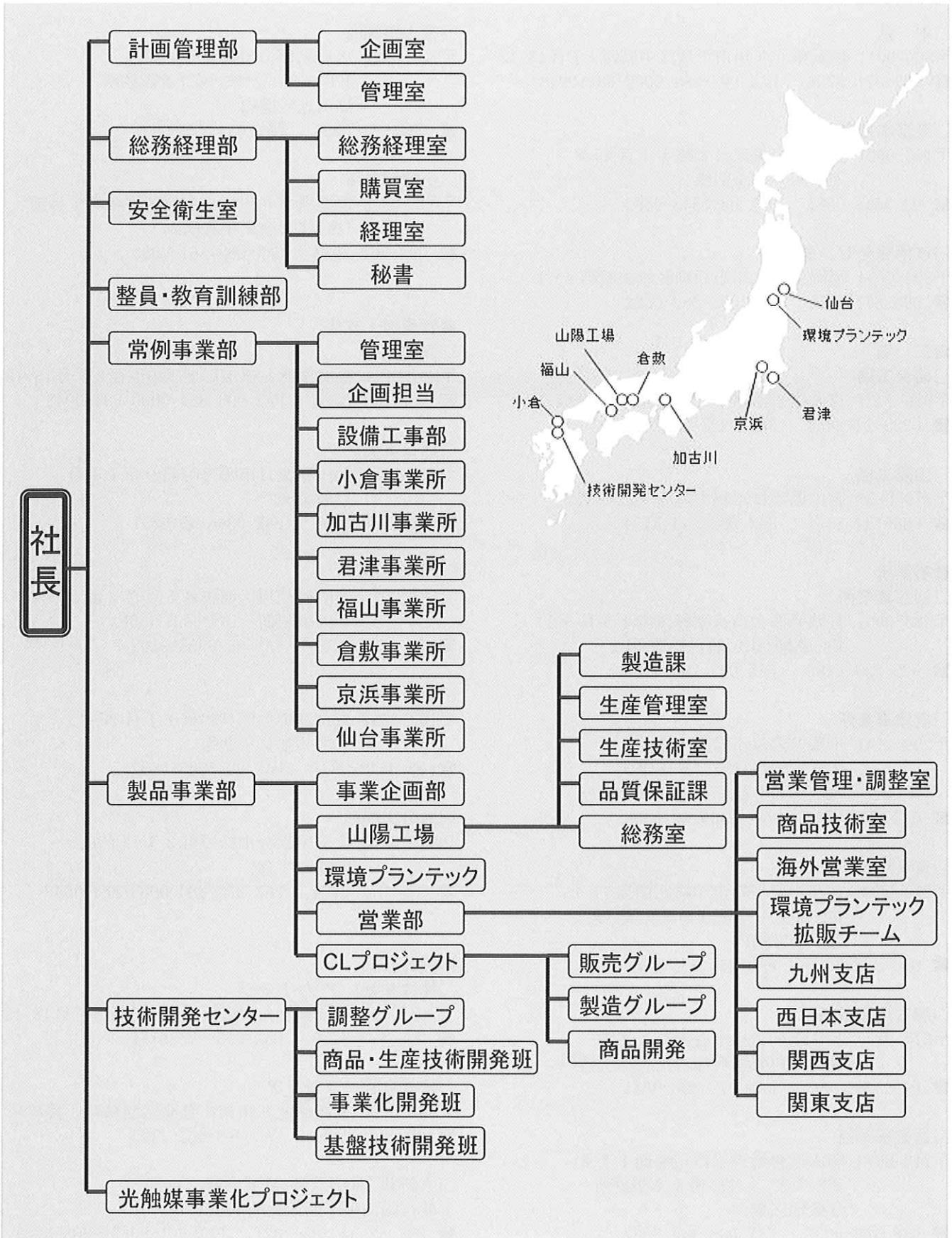
弊社では、皆様方のご検分を心よりお待ち申し上げます。

- (1) 国際光触媒展 2009  
日時：平成 21 年 10 月 21 日～23 日  
場所：東京ビックサイト
- (2) やまぐち・ひろしまビジネスマッチングフェア  
日時：平成 21 年 11 月 5 日  
場所：西日本総合展示場（北九州市）
- (3) エコプロダクツ 2009  
日時：平成 21 年 12 月 10 日～12 日  
場所：東京ビックサイト

問い合わせ先  
本社 光触媒事業化プロジェクトチーム  
担当：松島 幸徳  
大野 京一郎  
TEL 093-871-3724  
FAX 093-884-0009

# FUJICO 運営組織図

平成21年11月1日現在



## □本 社

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

## □東京本社事務所

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

## □技術開発センター

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

## ■工 場

## □仙台工場

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

## □山陽工場

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

## ■事業所

## □仙台事業所

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

## □君津事業所

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

## □京浜事業所

〒210-0868 神奈川県川崎市川崎区扇島 1-1  
 JFE スチルー(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  
 ☎ 079-435-0393 FAX 079-435-9641

## □倉敷事業所

〒712-8074 岡山県倉敷市水島川崎通 1 丁目  
 JFE スチルー(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 スチルー(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  
 (株) 住友金属小倉構内  
 ☎ 093-561-2081 FAX 093-561-2083

## ■営業部・支店

## □九州支店

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

## □西日本支店

〒719-0253 岡山県浅口市鴨方町鳩ヶ丘 1 丁目  
 1298 番地  
 ☎ 0865-45-9255 FAX 0865-45-9657

## □関西支店

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

## □関東支店

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

## □大分出張所

〒870-0913 大分県大分市松原町 3 丁目 1-11  
 鉄鋼ビル 5F  
 ☎ 093-871-3724 FAX 093-884-0009/884-0048

## ■関連会社

## □株式会社 アソートフジ

〒804-0011 福岡県北九州市戸畑区中原西 2 丁目 18-12  
 ☎ 093-873-8770 FAX 093-873-8771

## □株式会社 フジケア

〒803-0826 福岡県北九州市小倉北区高峰町 3 番 3 号  
 ☎ 093-562-1112 FAX 093-562-1175

## □大新 METALLIZING 株式会社

大韓民国浦項市南区長興洞 140-5  
 ☎ 001-82-54-285-7021 FAX 001-82-54-285-5275

フジコー技報 - tsukuru No.17 平成21年11月1日

---

発行人 永吉英昭  
発行所 株式会社フジコー  
技術開発センター  
〒804-0054 北九州市戸畑区牧山新町4番31号  
☎093-871-0761 FAX093-882-0522

---



シンボルマークは、富士山の形とフジコーのFをデザイン化したものです。小ブロックが右上がりのHOP、STEP、JUMPと飛躍、拡大していく状態を表現しております。