



技報「創る」

tsukuru

FUJICO Technical Report 2017

No.25



---

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。表紙は卓越した技術で制作された作品で飾りました。“独自の技術開発”という弊社の開発理念をこの作品に託し、メッセージといたします。

---

### 小石原焼

#### ■解説

もともと地元の農家には水ガメ等の日常品を窯で焼く文化があった小石原地方。この地に、福岡藩黒田家三代藩主光之が肥前伊万里の陶工を招き、小石原焼の基礎が完成したと言われています。その後昭和30年代に民芸・陶芸ブームが訪れ、質実剛健の質素な風情が全国的にも知られるようになりました。指やカンナ、鉄片などを用いて装飾を施す技や道具も、普段の生活から生まれたもの。生活の知恵が生きた作品は、いつもの暮らしの中で「使う」事によりその魅力が増す「用の美」を兼ね備えています。

---

(表紙写真 福岡県提供)

目次

巻頭言	・フジコー技報第25号によせて 株式会社神戸製鋼所 代表取締役会長兼社長 川崎 博也	1
随想	・フジコー技報第25号によせて 北九州市環境局環境国際戦略部 アジア低炭素化センター 事業化支援担当課長 本島 直樹	4
発刊の挨拶	・技術開発への想い 株式会社フジコー 代表取締役会長 山本 厚生	6
技術解説	・金属の加工硬化とその限界 九州大学大学院 工学研究院 材料工学部門 主幹教授 高木 節雄	8
	・抵抗クラディング法によるアルミニウムクラッド材の開発 九州工業大学大学院工学研究院 物質工学研究系 南昌大学 准教授 山口 富子 助教 王 文琴	14
	・有機ガス用防毒マスク吸収缶の加熱再生法の検討 産業医科大学産業保健学部 環境マネジメント学科 教授 保利 一	18
	・エジェクタ効果による層流吸い込み部を形成した低騒音軸流ファンの開発 国立米子工業高等専門学校 機械工学科 教授 大塚 茂	23
技術論文	・大径ロール用摩擦圧接部の強度特性の改善に関する研究 近藤 加寿心、園田 晃大、古田 博昭、姜 孝京、永吉 英昭	29
	・SiCセラミックスの大幅適用拡大のための新2段反応焼結法の開発 肖 陽、花田 喜嗣、園田 晃大、姜 孝京、永吉 英昭	35
	・粒度分布を調整した二酸化チタンスラリーの作製 野村 大志郎、増住 大地、志賀 真、姜 孝京、永吉 英昭	43
	・高活性光触媒材料の開発 斐 銀榮、樋口 友彦、姜 孝京、杉野 佑太	50
	・数値流体解析を通じた光触媒性能最適化技術 山本 清司、高畠 伽央里、樋口 友彦、永吉 英昭	54
	・医療現場における環境実態調査及び光触媒タイルの抗菌性能評価 高畠 伽央里、山本 清司、藤井 恵理子、樋口 友彦	62
	・摩擦接合法への完全移行、品質向上と安全供給を実現 坂田 太志、芳谷 和政、山本 夏輝	68
新製品・新技術	・安全性に配慮した火気レス切断方法の提案 松山 成志、菅波 敦之	70
	・高所屋外工事における新規安全足場の提案 松山 成志、菅波 敦之	71
	・高性能光触媒製品「MaSSC」第6報 業務用MaSSCクリーン「MC-B301型」新発売 高巢 圭介、梅田 陽平	72
	・ダクト排気用脱臭装置「MC-A型」 牟 用煥、入内嶋 一憲	74
	・平成29年度知的財産権制度活用優良企業等表彰 知財功労賞 経済産業大臣表彰 受賞 福田 隆三	76
話題		76
運営組織図		77
事業所・工場所在地		78

**CONTENTS**

Foreword	Hiroya Kawasaki	1
Memoir	Naoki Motoshima	4
Greeting	Atsuo Yamamoto	6
Commentary	• Work Hardening in Metals and its Limit Setsuo Takaki	8
	• Development of Aluminum Cladding Material by Resistance Seam Welding Tomiko Yamaguchi, Wenqin WANG	14
	• A Thermal Regeneration Method of A Respirators Cartridge for Organic Vapors Hajime Hori	18
	• Development of Low-Noised Axial-Flow Fan Motor with the Inlet Air Gap Forming at Peripheral Ring Surfaces by Using the Ejector Action Under Laminar Flow Condition Shigeru Ohtsuka	23
Technical Paper	• Study on Improvement of Strength Characteristics of Friction Welding Section for Large Diameter Roll Kazusi Kondou, Akio Sonoda, Hiroaki Furuta, Hyo-Gyoung Kang, Hideaki Nagayoshi	29
	• New Development of Two-Step Reaction Sintering Method Enabling Widely Expanded Applications for SiC Ceramics Yang Xiao, Yoshitsugu Hanada, Akio Sonoda, Hyo-Gyoung Kang, Hideaki Nagayoshi	35
	• Study on Production of Titanium Dioxide Slurry with Controlled Particle Size Distribution Daishiro Nomura, Daichi Masuzumi, Makoto Shiga, Hyo-Gyoung Kang, Hideaki Nagayoshi	43
	• Development of High Active Photocatalyst Eunyoung Bae, Tomohiko Higuchi, Hyo-Gyoung Kang, Yuta Sugino	50
	• Optimization Technology of Photocatalytic Performance through Computational Fluid Dynamics Kiyoshi Yamamoto, Kaori Takabatake, Tomohiko Higuchi, Hideaki Nagayoshi	54
	• Actual Environmental Survey on Medical Field and Evaluation of Antibacterial Performance for Photocatalyst (TiO <sub>2</sub> ) Tile Kaori Takabatake, Kiyoshi Yamamoto, Eriko Fujii, Tomohiko Higuchi	62
	• Improvement of Quality and Productivity for Rolling Mill Rolls Using Friction Welding Technology Futoshi Sakata, Kazumasa Yoshitani, Natsuki Yamamoto	68
New Products and New Technology	• Considering the Safety of Proposal of Fire-Less Cutting Method Seisi Matsuyama, Atsuyuki Suganami	70
	• Suggestino of New Safety Scaffold in High Altitude Outdoor Construction Seisi Matsuyama, Atsuyuki Suganami	71
	• High-Performance Photocatalytic Product, [MaSSC] No. 6, New Release MC-B301 Keisuke Takasu, Youhei Umeda	72
	• Deodorizing Machine of MC-A for Exhaust Ducts Yong-Hwan Mo, Kasunori Iriuchijima	74
	• Award 2017 Excellent Company for Intellectual Property Rights System Utilizing Ryuzo Fukuda	76
Topics		
Organization		77
Address		78

フジコー技報第25号によせて

株式会社神戸製鋼所  
代表取締役会長兼社長

川崎 博也  
Hiroya Kawasaki



(株)フジコーと当社神戸製鋼所とのお付き合いは古く、当社加古川製鉄所が、高炉一貫製鉄所として稼働した昭和45年直後に、加古川事業所を設立されてから始まったものと承知しております。

当時はまだ連続铸造の対象量も少なく、主流であった造塊プロセスの鋳型修理をお願いしたことから始まり、その後連続铸造比率の高まりに即応して、連続铸造用の鋳型・ロールセグメント整備、或いは焼結工場のクラッシャーなどの特殊溶接肉盛、更には製鉄所内の保全整備・修理工事対応の分野まで協力範囲を拡大頂き、現在に至っております。まさに加古川製鉄所の変遷・発展と共に歩んでこられた歴史といえ、ご尽力頂いた多大な貢献に対し、改めて感謝申し上げる次第です。

私自身、加古川製鉄所の設備部門出身であり、入社当初から長きに亘り、設備改良などの業務を通じて、フジコーさんの技術や知見の素晴らしさに触れて参りました。技術力や発想力といった成長の糧となる多くの経験をさせて頂いたことが思い出され、一個人としても感謝の念を抱かずには居られません。

ここで当社製鉄事業の変遷に少し触れますと、本年10月末に神戸製鉄所の上工程を休止し加古川製鉄所に統合集約する、「鋼材事業の上工程集約」を敢行いたしました。当社事業において大きな変化が生じたものといえます。

昭和34年の第1高炉の火入れ以来続いてきた、神戸製鉄所の上工程を休止する意思決定に際しては、種々検討を積み重ね、当社鋼材事業が今後も生き残っていく上で必要不可欠な事業計画であることから、大きな決断に踏み切りました。しかしながら、当社における高炉一貫製鉄の発祥の地であり、過去からの歴史の中で鉄鋼事業部門の礎を築いてきたこと、また阪神淡路大震災を乗り越え、復興のシンボルとして貢献してきたことなどの背景から、最終決断に至るまで大いに悩んだことを、昨日のここのように思い出します。

集約・休止後、神戸製鉄所の上工程の跡地には、関西電力様の電源入札募集に応募する形で火力発電所の増設を計画し、建設工事に着手したところ です。

電力卸供給事業は、製鉄所での既存インフラや自家発電のノウハウを活用する形で誕生し、2002年より本格的に事業を開始しております。今では、鉄鋼やアルミ・銅といった素材系事業、圧縮機や建設機械といった機械系事業と並ぶ、3本の事業の柱の一角を形成するまでに至っておりますが、当社にとっては、事業が変遷する過程において、鋼材事業から派生した代表的な変革事例の一つと捉えております。

また、この度の新発電所の建設も、鋼材事業の上工程集約と同様に、当社事業上の一大変革に位置付けられるものです。

本件を通じて、企業を預かる経営者として、また一人の技術者として、従来より培ってきたインフラ、技術力、人材などの経営資源を活かしつつ、昨今の事業環境の変化や技術進展、製品ニーズの高度化に対応し、生き残りをかけて常に革新していくこと、すなわち「変える」姿勢を貫くことが、何よりも重要であるといった思いを殊更強くした次第です。

私の抱くフジコーさんという会社は、当社のみならず、国内外の製鉄所で得意領域の材料、鑄造・溶接・溶射技術を武器に、さまざまな挑戦を地道に積み重ね、現在の地位や体制を構築されてきた技術立社であるというものです。

製鉄所の設備はご承知の通り、高温・高圧下で摩耗や腐食といった、過酷な運転条件に晒されるものが多く、これらを克服する機器の性能や信頼性が、製鉄所の安定稼働を左右するといっても過言ではありません。

フジコーさんは、これら設備群の中でも特に過酷な使用環境領域と思われる、焼結工程や連続鑄造機、熱間圧延工程といった部位において、その寿命や信頼性向上に寄与する材料、溶接・溶射技術を得意にされています。

これら部位に使用される部品類の品質向上は、熱や材料接触といった複合要素が混在した評価・解析が困難な部位であること、微量な元素配合や熱処理の条件により、その品質特性が大きく変化すること、そして試作、実機テストとその評価など、改善や開発の成果把握に時間を要すること等から、地道かつ継続的な取り組みが不可欠です。

こうした取り組みは、極めて困難な技術領域下にあるといえ、必ずしも良い結果へと直結するわけではないことから、ともすれば忌避されがちなように感じます。

フジコーさんは、こうした困難な技術革新にも、継続的かつ挑戦的に取り組むことが社風として深く浸透しており、「ものづくり」を標榜するメーカーとして、一つのあるべき姿を示されているよう

に受け止めております。

製鉄業は久しく成熟産業とされ、また、製鉄設備やフジコーさんの中核をなす、材料・溶接・摩耗・腐食などの要素技術も、画期的な技術開発や革新が難しい領域と捉えられがちです。しかしながら、かかる見地に翻弄されることなく、仮に外からは些細な取り組みと思われようとも、現場や現物に根差した着実な現状把握に加え、それを一歩でも先に進めるべく挑戦を続けるフジコーさんの姿勢は、現状維持に甘んじることなく、良い方向へと「変える」ことを追求する、ものづくり企業のあり方を改めて教えられる思いです。

フジコーさんは社訓第一条に「常に夢と計画性を持ち、人生意気に感ずべし」と掲げられています。

挑戦的な技術領域への取り組み姿勢や当社製鉄所における種々の貢献は、まさにこの社訓を体現したものに他ならないと受け止めております。従来より培ってきた技術や事業を中核に据え、長年に亘り衰退させることなく、確固たる地位を築かれてきたことは特筆すべきものです。にもかかわらず、決してその地位に安住することなく、夢と計画性のもと、将来に向けて確かな足取りで歩まれている姿は、フジコーさんの強さの源泉といえ、関わる全ての人々に安心感と明るい未来を感じさせるものです。事業領域こそ異なるものの、当社の志しに通じるものがあり、親近感を抱かずにはられません。

海外勢の台頭や炭素繊維を例にした新技術の進展に伴うパラダイムシフトなど、我々製造業を取り巻く環境は引き続き厳しく、わずかな楽観も許されません。当社グループも同じ製造業に身を置くものとして、フジコーさんと手を携えながら切磋琢磨し、ともに前へと進んでいく決意を新たにすると共に、限界を設けず「意気に感じて」挑戦するフジコーさんの姿勢に共鳴し、お互いに更なる飛躍を遂げていくことをここに誓い合いたいと思います。

**【履歴書】**

かわさき ひろや

川崎 博也

昭和29年 8月 4日生

**【学 歴】**

昭和55年 3月 京都大学大学院 工学研究科 修士課程 機械工学専攻修了

**【略 歴】**

平成13年 4月 鉄鋼部門生産本部神戸製鉄所発電所建設本部工事部長

平成13年 9月 鉄鋼部門I P P本部建設部長

平成14年 10月 鉄鋼部門加古川製鉄所設備部長

平成18年 4月 鉄鋼部門加古川製鉄所副所長

平成19年 4月 執行役員

平成22年 4月 常務執行役員

平成24年 4月 専務執行役員

平成24年 6月 専務取締役

平成25年 4月 代表取締役社長

平成28年 4月 代表取締役会長兼社長

現在に至る

## 随 想

## フジコー技報第25号によせて

北九州市環境局環境国際戦略部  
アジア低炭素化センター  
事業化支援担当課長  
本島 直樹  
Naoki Motoshima



今回、フジコー技報 25 号の随想を書かせていただく機会をいただきました。実は 22 号でも書かせていただいていたし、私が書く駄文で良いのかと悩みましたが、センター長からご丁寧なお電話をくださいましたので、再びお受けすることとなりました。はじめに感謝申し上げます。

現在、私は環境局のアジア低炭素化センターという部署にいまして、海外での環境改善を北九州の企業の技術・製品を活用して進める業務を担当しています。つまり海外での環境改善と市内企業の振興を両輪で進めているわけです。主にインドネシア、マレーシア、フィリピンが私の担当地域となっています。

もう少し具体的に私たちが何をしているのか、紹介をさせていただきます。一般に日本の企業が海外で技術・製品を売り込むにはかなりの困難を伴います。特に行政が相手となると、そのハードルはさらに高くなります。

例えば私達は昨年、フィリピンで 3 番目に大きな町であるダバオ市と環境パートナーシップ協定を結びました。ダバオ市といえば、現ロドリゴ・ドゥテルテ大統領が長く市長を務めていた町です。環境分野は一般に行政が担うことが多く、廃棄物対策にかかる製品・技術を売り込もうとすると、ダバオ市と直接協議を行う必要が出てきます。しかし、私たちは協定を結んでいるので、私たちが間を取り持つことでスムーズな事業参入のお手伝いができるということです。

ダバオ市では家庭から排出されるゴミは焼却されることなく、そのまま埋め立て処分されています。

生ゴミも含まれますから、とても衛生的とはいえません。しかし、フィリピンだけでなく東南アジアの大半の国では、こういった処理が中心となっているのが現状です。地域によっては処分場が手狭になり、さらに処分場の拡張・新設をするにしても、昨今の環境意識の高まりにより反対する市民も多く、思うように進められないといった悪循環もみられます。

こういった背景から、私達はダバオ市において廃棄物発電事業を後押ししています。日本では当たり前になった焼却処理により、およそ重量で 1/5、容積で 1/20 にすることができます。これで最終処分場の延命化にもつながりますし、なにしろ衛生的な管理が出来ます。さらに加えると、焼却時の熱回収で発電をすることができ、一定の売電収入が見込めます。

日本政府も東南アジアを中心に廃棄物発電事業を後押ししています。国によっては焼却処理の技術基準が無い国もあり、環境省を中心に技術基準等の制度化を支援することで、日本の企業が参入しやすくなるような基盤整備を行っています。本市も環境省の要請を受けて協力を行っているところです。

さて、フジコーさんとの出会いについて触れます。早いもので 15 年以上が経ちますでしょうか。当時、私は北九州テクノセンターに出向しており（後に続いて北九州産業学術推進機構に出向）、市内企業の技術開発の支援をしていました。私自身が技術開発支援を目的とした補助金の担当をしていましたし、国等の補助金獲得の支援も行っていて、そういった状況の中でフジコーさんとの出会いがありました。当時、溶射温度制御のシステム開発をご支援し、その後、自身がナノテク分野の産業振興も担当してい

たことから、その後が続く光触媒への応用についてもご協力ができました。微力ながらお手伝いができ、今では空気消臭除菌装置、消臭・除菌タイル、業務用脱臭装置といった商品がそろって、フジコーさんにとっても大きな事業の柱となったことに大変嬉しく思います。

国内では医療・介護、そして産業用といったマーケットに力を入れていらっしゃいますが、今後は海外での市場開拓も推進されるとのことで、既に少量ながらベトナムや香港で販売されていると伺っています。

しかし、空気消臭除菌装置等はフジコーさんがこれまで扱ってきた鉄鋼製品ではなくいわゆる電気製品であり、そのためこれまでに経験の無い現地での電気安全規格に適合させる必要があります。私どもはこうした安全規格取得のためのご支援もさせていただきました。近々、台湾での販売も行われる予定とのことで、海外での販路拡大がますます進むものと大いに期待をしています。

最後になりましたが、今後のフジコーさんに期待することを述べたいと思います。売上の3%を技術開発に投入していると以前に伺ったのですが、今でも続けていらっしゃるとのことで、技術の高度化を持続的に進めておられることは大変素晴らしいことと思います。

技術開発は継続して進めていかなければ、同業他社や他国から追いつかれてしまいます。結果的にはフジコーさんにとって、競争力を高めていくことにつながります。

最近のトピックスとしては、JAXA（宇宙航空研究開発機構）との共同研究で宇宙船内における衛生環境向上といったテーマでの応用が進んでいらっしゃいます。大変夢のある話であるとともに、技術屋さんからするとチャレンジ精神を駆り立てられるのではないのでしょうか。宇宙船内は閉鎖された空間で、外は限りなく真空の宇宙ですから、空気（酸素）を入れ替えることはできません。そのため船内では人体から排出される汗などの有機物により臭うと考えられているのだそうです。フジコーさんのホームページによると、体育会系の部室の臭いだとか。あ～、わかりますね。

NASA（アメリカ航空宇宙局）は、2030年代に火星に向けた有人飛行を行う予定です。片道で半年以上かかるといわれており、船内での快適な生活環境の確保は非常に重要な課題と思われます。将来、フジコーさんの光触媒技術が、こういった宇宙での応用まで広がっていくことを大変楽しみにしています。皆様のますますのご発展を祈念しています。



写真 フィリピン・ダバオ市の最終処分場の様子

## 発刊の挨拶

### 技術開発への思い

株式会社フジコー  
代表取締役会長  
山本 厚生  
Atsuo Yamamoto



創業 40 周年を期に「技術年報」を発刊する事を決心し、今年で 25 回目の発刊となりました。当時は 3 回続けば、ネタが尽きるだろうと思っておりましたが、お蔭さまで 25 回も続けることが出来ました。

「鋼塊鑄型の修理技術」開発で企業を創業した弊社ですが、鉄鋼の技術革新「造塊法」から「連続鑄造法」の変革により、主力事業「鑄型修理」が激減して行くという貴重な体験をする事になりました。

この体験は主力事業が発展段階時に、次の事業開発に取り組み、次期に備える事が肝要であった事を身に染みて感じる事になりました。

技術は常に変革・発展して行く、時代を見据えて、常に先を見た技術開発に取り組まなくては生きていけない。

製造業を支えるのは技術であり、技術無き所に企業の存在は有り得ないと思っております。

上記の厳しい体験で創業 50 周年に「技術開発センター」を開設しました。

経営的に多少無理が有っても、常に売上の 4% の予算を組み、技術開発を積極的に押し進める事に致しました。お蔭さまで接合技術を軸に、CPC 鑄造法、鑄掛鑄造法、溶射による光触媒コート法、大型対応摩擦接合法等、数々の開発に成功しております。

特に、CPC 鑄造法は独自技術の開発で大きく進歩し、大型圧延ワークロールの製造も可能になりました。

今や世界市場を相手に競争に打ち勝つまでの存在になっております。

弊社も今年で 65 周年を迎えました。

65 周年を期に、手狭で効率の悪くなった現開発センターを閉鎖し、「新技術開発センター」を、弊社「若松響工場」の隣接地に建設することに致しました。

今後は、AI (人工知能) や 5G といった携帯通信網が進化して行きます。

特に AI は人間が機械に指示して来た事を一部代替えする技術であり、この影響は計り知れない事になると思われます。

当たり前と考えていた常識が崩れ去り、速まる一方の技術の進歩やグローバル化の奔流が、過去の経験則を猛スピードで書き換えています。

弊社技術開発も、接合技術を軸に一環性を持った方向でやって来ましたが、今後はそれだけではなく、全く未経験分野の開発も進めるようになると思います。

環境、農業・畜産、食糧、水処理その他各方面の開発テーマが有りますが、この内焦点を絞ってしっかりと開発を進めなくてはなりません。

「新開発センター」設立はその為の布石であり、この開発センターで働きたいと思われるような、センター運営をやらねばなりません。

最も大切な事は、開発を実施する各分野の優秀な技術者の確保と育成であります。

後 35 年で当社は 100 周年を迎える事になります。この 35 年間を乗り越える為には、2 つ位の山を越えなくてはなりません。

ポイントは

1、経営者がこの不確実な未来に対し、次々と確実な手が打てるかどうか、

2、「開発センター」が次期に向けてのテーマで確実に開発を実施しているかどうか、

この2つがキーポイントになると思われます。

35年先に、当社はどのような企業になっているのでしょうか？

どうやら「新技術開発センター」の役割が大きなカギになりそうです。

## 技術解説

## 金属の加工硬化とその限界

Work Hardening in Metals and its Limit

九州大学大学院  
工学研究院  
材料工学部門  
主幹教授工学博士 高木 節雄  
Setsuo Takaki

この度は、貴社の技報・第25号に執筆する機会をいただき、大変光栄に思っております。私は、九州大学の卒業論文で研究に携わって以来、一貫して「鉄鋼材料の組織制御と強化機構に関する研究」に従事してまいりました。鉄鋼材料は、地球上で使われ始めて約3500年の歴史があり、“研究することは何もないであろう”と思われている方も多いと思いますが、実際には、鉄鋼材料の組織や強化機構については分かっていないことの方が多いということを最近悟りました。また、教科書に記載されている常識ともいうべき事柄についても、見直すべき点が多々あることもわかりました。ページ数の制約ですべてを語ることはできませんが、本稿では、私の研究成果の一例として、最も身近な強化手段である加工硬化について紹介したいと思います。本稿が、読者の方々にとって少しでもお役にたてれば幸いです。

## 1. 金属の4つの強化機構

金属に力を加えると、まず弾性的な変形が起こり、弾性変形の限界を超えると塑性変形が起こる。塑性変形は、“転位”と呼ばれる金属中の線欠陥が大量に運動することで起こり、“転位”が集団で一斉に動き始める応力が“降伏強度”に対応する。純金属単結晶の降伏強度は大変低く、たとえば純鉄単結晶の室温での降伏強度は0.05GPa (5kgf/mm<sup>2</sup>) しかない。これでは、構造部材として鉄を使用できないので、実用鋼では強度を高めるために様々な工夫がなされてきた。その結果、降伏強度を高める方法として、固溶強化、転位強化、粒子分散強化、結晶粒微細化強化という4種類があることが分かった。固溶強化は、鉄にMnやSiなどの合金元素を添加して基地自

体の強度を高める方法であり、組織に依存しない強化機構である。たとえば、実用鋼では少量のMnとSiが含まれており、それだけで単結晶の降伏強度は0.1GPa程度にまで高められる。こうした基地の基本的な強度は“摩擦力”と呼ばれている。一般的な鉄鋼材料では、少量の炭素が含まれているが、通常、炭素はセメンタイト(Fe<sub>3</sub>C)として析出してしまっているので摩擦力への影響はほとんどない。

単結晶を多結晶化すると、結晶粒界が、転位の運動を妨げて降伏強度を高める働きをする。降伏強度については、結晶粒径の平方根の逆数に比例して増大することが、Hall-Petchの関係として経験的に知られている。炭素含有量が0.005~0.2%の市販の低碳素鋼については、結晶粒径dと降伏強度σ<sub>y</sub>の間に、おおよそ次のような関係が成立する<sup>1)</sup>。

$$\sigma_y [\text{GPa}] = 0.1 + 0.6 \times d [\mu\text{m}]^{-1/2} \quad [1]$$

たとえば、結晶粒径が36μmの多結晶鉄については、多結晶化によって0.1GPaの強度上昇が起こるので、降伏強度は0.2GPaとなる。上式の強化係数(0.6)はHall-Petch係数と呼ばれ、この値は、炭素量に関わらずに一定と考えられてきた。しかし近年、著者らは、炭素量が0.005%以下の成分域でHall-Petch係数が大きく変化することを見出し、多結晶鉄の降伏機構に関して一石を投じた<sup>2)</sup>。たとえば、結晶粒径が36μmと同じであっても、高純度の鉄については1/4程度の強化量しか得られない。多結晶鉄の降伏強度の炭素濃度依存性については、Cottrell locking説が一般的であったが、著者らの発見はこの考え方を一新するものである。詳細については、著者らの文献<sup>2)</sup>を参照していただきたい。

粒子分散強化は、4つの強化機構の中で最も簡便かつ効果的な手法と言える。“析出強化”という言葉が広く知られているが、これは、粒子分散強化という強化機構で材料を強化する方法や強化現象を指すものであって、強化機構を意味するものではないので注意が必要である。転位が運動するすべり面に微細な粒子が存在すると、それらが転位の運動を妨害して降伏強度が高められる。転位と分散粒子の相互作用の関係で強化機構が異なってくるが、通常、分散粒子は十分に頑強であり、転位は分散粒子を迂回して運動するという Orowan model で強化機構が議論される。強化量は、分散粒子の平均隙間間隔の逆数に比例するので、分散粒子の体積率が大きいほど、また分散粒子が小さいほど大きくなる。具体的には、マルテンサイトの焼戻しやマルエージ鋼の強化機構などに関係した重要な強化機構であるが、ここでは詳細については省略する。

残りの一つは転位強化という手法である。これは、多くの転位を導入することで転位自体の運動を阻害するといった強化手法である。金属を圧延などの方法で加工すると硬くなることは“加工硬化”として広く知られているが、これは強化機構を意味する言葉ではないのでその使い方に注意が必要である。金属中の転位の量は、単位体積中の転位の全長で定義されるため、 $[m^2]$ という単位で表される。Bailey と Hirsch は、加工した銀の転位密度  $\rho[m^{-2}]$ を透過型電子顕微鏡で実測し、転位強化量  $\Delta\sigma_y[Pa]$ との間に次のような関係が成り立つことを示した<sup>3)</sup>。

$$\Delta\sigma_y = k \sqrt{\rho} \quad [2]$$

転位密度の平方根と転位強化量の間には良好な関係が成立することは多くの金属について実証され、上式は Bailey-Hirsch の関係として知られている。鉄については、 $k$  の値として 18 程度の値になることも分かっている<sup>4)</sup>。ただし、Bailey-Hirsch の関係については加工率が低い条件での報告例が多く、加工硬化の全体像を示したものではない。著者らは、永年にわたって超強加工した金属の強化機構について研究を行い、最近その成果を国際会議で報告したので<sup>5)</sup>、以下、その概略を紹介する。

## 2. 冷間圧延による転位強化の限界

硬さ測定は、金属の強度を評価するのに最も簡便な方法であり、引張り強さと間に良好な相関性があることが知られている。図 1 は、(フェライト+パーライト)鋼ならびにマルテンサイト鋼について、硬さと引張り強さの関係を示しており、次式によりビッカース硬さ HV から引張り強さ  $\sigma_B$  を推定できることが分かる。

$$\sigma_B \cong 0.32 \times HV \quad [3]$$

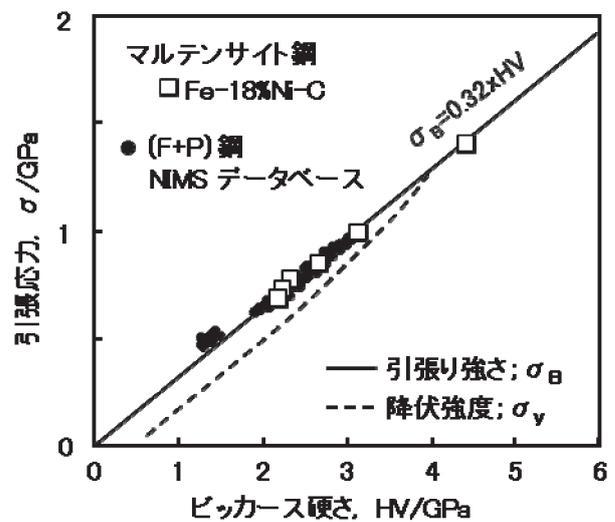


図 1 ビッカース硬さと引張り強さの関係

4GPa-HV 以上の高強度材については、降伏後の加工硬化がほとんどないために  $\sigma_B$  の値を降伏強度と考えてよいが、硬さが 4GPa-HV 以下の材料については、降伏強度は、上式で求めた  $\sigma_B$  の値より若干小さな値となる。引張り強さが 1 GPa を上回る鋼は超高張力鋼と呼ばれ、1 GPa という値が鉄鋼材料を強度で分類する際の一つの基準となっている。では、工業的な冷延でこの強度を超えることができるであろうか？図 2 に、炭素含有量が 10ppm の工業用純鉄（結晶粒径：120 $\mu$ m）を 90%まで冷延したときの降伏強度の変化を示している。加工の初期段階で大きな転位強化が起こるが、50%以上圧延すると強化量が次第に小さくなり、90%の冷延を施しても降伏強度はせいぜい 0.6 GPa 程度である。つまり、一般的な冷延だけではとうてい 1 GPa という値を越えられないことがわかる。

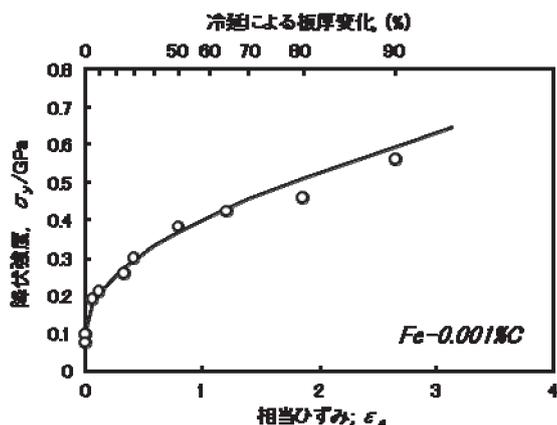


図2 冷間圧延による鉄の強度変化

### 3. 超強加工した鉄の加工硬化

圧延という加工法は板材を大量に生産するのに適した方法ではあるが、大きな塑性ひずみを付与する方法としては適していない。そこで、著者らは、加工硬化の限界を探求するために、高エネルギーボールミルを用いて鉄粉を加工する方法を採用した。図3に遊星型ボールミルを用いて加工した鉄粉の硬さ変化を示す。鉄粉の硬化挙動は、ボールミルの回転速度や鉄粉とボールの比率などで変化するが、この例では、約3時間のミリング処理によって、90%冷延した鉄と同程度の加工ひずみが付与されることが分かる。興味深い点は、さらにミリング時間を長くすると異常な加工硬化が発現し、最終的に9.5-HV程度の硬さに到達することである。この硬さは、降伏強度に換算すると約3 GPaに匹敵する。

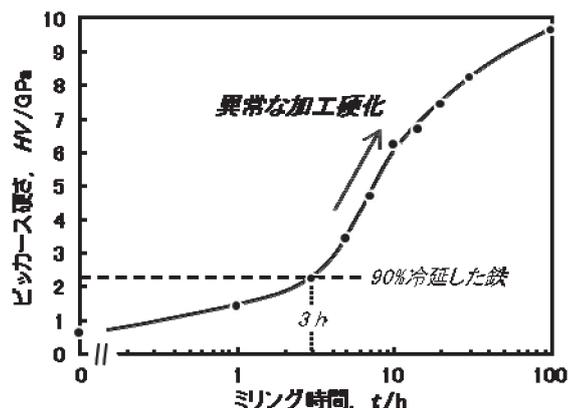


図3 遊星型ボールミルを用いて加工した鉄粉の硬さ変化

こうした異常な加工硬化が起こる領域では、動的な結晶粒微細化が進行することも分かっている。図4に、ミリング処理した鉄粉内部の結晶粒径の変化

を示す。焼鈍した鉄粉の結晶粒径は20 μmであるが、約3時間のミリング処理を施すと、転位密度が $10^{15}/m^2$ 程度に高められると同時に、結晶粒径も4 μm程度にまで微細化される。そのあとさらに加工を継続すると、顕著な細粒化が起こり、最終的に結晶粒径が50nm程度のナノ結晶組織が形成される。図5は、ミリング処理した鉄粉の硬さと結晶粒径の関係を示す。

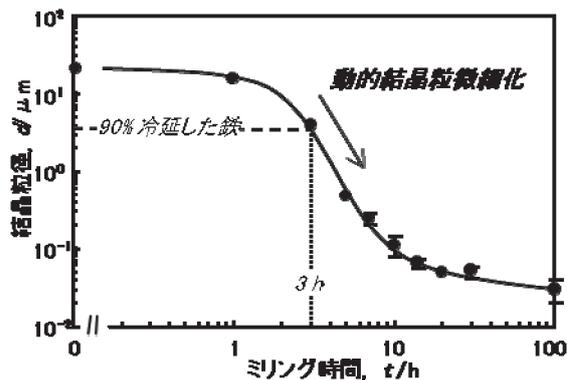


図4 遊星型ボールミルを用いて加工した鉄粉における結晶粒径の変化

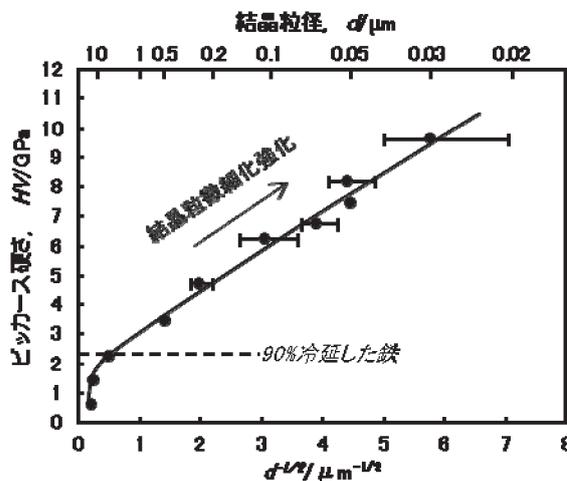


図5 遊星型ボールミルを用いて加工した鉄粉の硬さと結晶粒径の関係

硬さが2.2 GPa-HV以下の領域では、結晶粒径の変化は少なく、加工硬化が転位強化のメカニズムで起こっていることが分かる。ところが、硬さが2.2 GPa-HVを上回ると、結晶粒の微細化に対応して硬さが増大していることが分かる。この事実は、加工硬化の後期段階が、結晶粒微細化強化の機構で起こることを示唆しているが、転位密度も同時に変化し

ているので、硬さ変化からは強化機構の遷移を明らかにできない。そこで、以下、強化機構を明らかにするための実験結果を紹介する。

#### 4. 鉄の加工硬化機構

転位強化した鉄は、500°C以上の温度に加熱すると再結晶を起こすが、400°C付近の温度域では、再結晶を起こすことなく、転位の回復による軟化現象が現れる。すなわち、加工硬化が転位強化の機構で起こっている場合、400°C-30min 程度の焼鈍を施すことで軟化現象が発現するので、その有無によって強化機構を判定できる。図6は、ミリング処理した鉄粉と400°C-30minの焼鈍を施したミリング鉄粉の硬さを示している。ビッカース硬さが4 GPa-HV以下のミリング鉄粉については明確な焼鈍軟化が現れているが、それ以上の硬さのミリング鉄粉については硬さの変化が無いことがわかる。この結果は、硬さが4 GPa-HV(降伏強度に換算すると約1.2 GPa)以上の試料については、結晶粒微細化強化の機構で加工硬化が起こっていることを示唆している。これらの試料については、結晶粒径が0.3μm以下に微細化しているだけでなく、内部には高密度の転位が導入されている。この事実は、結晶粒径が0.3μm以下の鉄については、転位の有無が降伏強度にほとんど影響を及ぼさないことを示唆している。

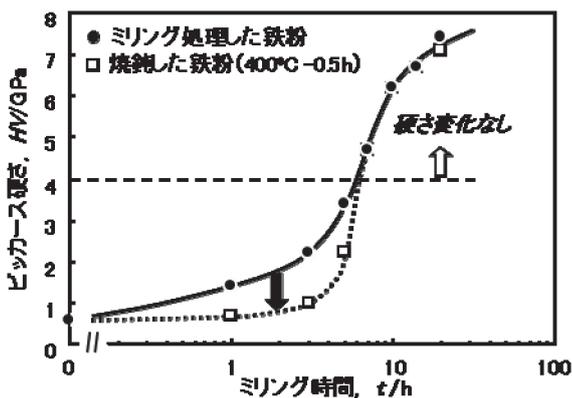


図6 ミリング処理した鉄粉の硬さに及ぼす焼鈍(400°C-0.5h)の影響。

バルクの鉄で超微細粒組織を得ることは極めて困難であるが、著者らは、ミリング処理した鉄粉を特殊な方法で固化成形して、結晶粒径が0.2 μmまでの超微細粒鉄を作製することに成功した。そこで、“結晶粒径が0.3μm以下の鉄については、転位の有無が降伏強度

にほとんど影響を及ぼさないこと”を確認するために、結晶粒径が0.25 μm、0.35 μm、100 μmのバルク鉄を作製して冷間圧延の影響を調査した。その結果を図7に示す。結晶粒径が100 μm試料では、通常の加工硬化が見られる。結晶粒径が0.35 μmの試料についても、わずかではあるが加工硬化が発現しているのがわかる。ところが、結晶粒径が0.25 μmの試料については、冷間圧延しても降伏強度がほとんど変化しないことがわかる。この結果より、“結晶粒径が0.3μm以下の鉄(降伏強度が1.2 GPa以上)については、加工硬化が結晶粒微細化強化の機構で起こっており、転位の存在が降伏強度に影響を及ぼさないこと”を確認できる。

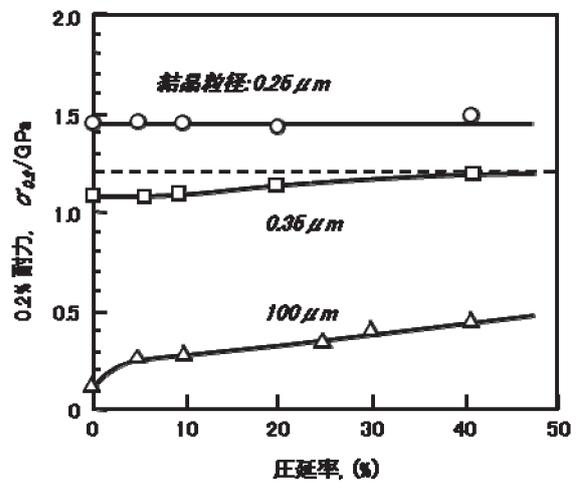


図7 鉄の加工硬化に及ぼす結晶粒径の影響。結晶粒径が100μmの試料は溶解法で作製した純鉄、他の2つの試料はミリング処理した鉄粉を固化成形して作製した鉄である。

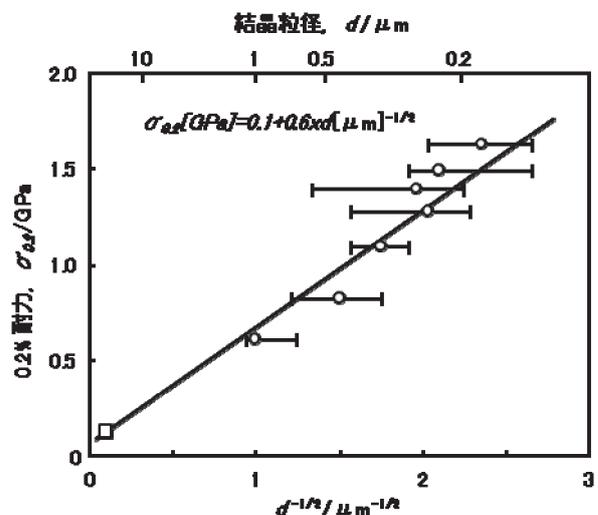


図8 超微細粒鉄におけるHall-Petchの関係

鉄の結晶粒微細化強化については、[1]式で示した

Hall-Petch の関係が成立するが、それは結晶粒径が  $1\ \mu\text{m}$  以下の領域で得られたものである。著者らは、それ以前に、結晶粒径が  $0.2\ \mu\text{m}$  までの超微細粒鉄を作製して降伏強度に及ぼす結晶粒径の影響を調査した。その結果を図 8 に示す。結晶粒径の測定誤差の影響でデータが多少ばらついているが、 $0.2\ \mu\text{m}$  という超微細粒領域まで [1] 式が成立し、降伏強度が  $1.6\ \text{GPa}$  程度にまで高められることが分かる。

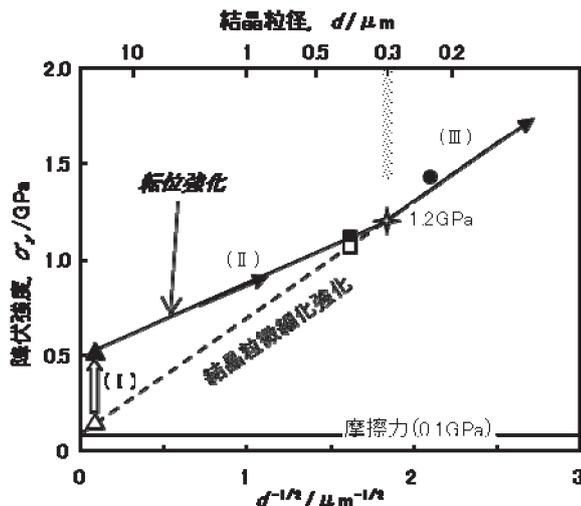


図 9 多結晶鉄の加工硬化機構を示す模式図

以上の結果をまとめて、鉄の加工硬化機構を示したものが図 9 である。降伏強度は、図 5 の硬さを変換して得られたものである。図中の破線は、[1] 式で与えられる Hall-Petch の関係を示している。焼鈍した鉄の降伏強度は図中に  $\Delta$  印で示されているが、それを加工すると以下のような 3 段階の変化が起こる。(I) 鉄内部の結晶粒はそれほど顕著に変化せず、転位密度が高くなって加工硬化が進行する。(II) 転位密度が  $1 \times 10^{15}/\text{m}^2$  程度にまで高められると、鉄の内部で動的な結晶粒微細化が進行し、同時に転位密度も高められて加工硬化が進行する。ここまでの加工硬化はあくまでも転位強化によるものである。(III) 鉄内部の結晶粒径が  $0.3\ \mu\text{m}$  に達すると、降伏強度は  $1.2\ \text{GPa}$  程度となり、それ以下に結晶粒が微細化されると結晶粒微細化強化が転位強化を上回って、結晶粒微細化強化のメカニズムによって加工硬化が起こるようになる。つまり加工硬化は、加工の初期段階は転位強化で起こり、加工の後期段階では結晶粒微細化強化によって起こるというわけである。そして、強化機構の遷移が起こる強度レベル

は、降伏強度で  $1.2 \sim 1.3\ \text{GPa}$  (ビッカース硬さで約  $4\ \text{GPa-HV}$ ) 付近にあると考えられる。

具体的な例を挙げると、通常の冷間圧延では 80% 程度の加工を施しても (I) の段階しか起こらない。線引き加工ではより大きなひずみを鉄に加えることができるので、(II) の段階まで到達するが、よほどの強加工を施さない限り (II) の領域を超えることは無いと考えてよいであろう。(III) の段階に到達するには、上述のようにきわめて大きな加工ひずみを加える必要があるが、現実問題として知っておくべきことは、疲労や摩耗、切削といった現象が超強加工に相当するという点である。たとえば、ベアリングの転動疲労では、加工硬化の程度が (II) ~ (III) に達した段階で、基底組織の分解が始まり微細な結晶粒組織が形成される。(II) の段階では、組織変化が起こった領域が大変小さいために光学顕微鏡では黒く観察され、その組織は DEC (Dark Etching Constituent) と呼ばれている。(III) の段階に到達するほどのひずみが蓄積されると、組織変化が起こった領域は白く観察されるようになり、その組織は WEC (White Etching Constituent) として区別されてきたが、微視的な組織はほぼ同じものである。動的な結晶粒微細化が進行すると、その過程でマイクロボイドが形成されるため、それが疲労破壊の起点となる。また、打ち抜き加工した鉄板の断面近傍では超微細粒組織が形成されることが知られており、それは断面近傍で大きなせん断ひずみがかわり、加工硬化の程度が (III) の段階に達したためである。超微細粒組織を有する材料は、降伏強度は大変高いが、降伏後に加工硬化が起こらないために延性が乏しい。そのため、超微細粒組織が形成された領域では延性亀裂が生じやすく、穴広げ性などに悪影響を及ぼす。

## 5. 鉄の加工硬化の限界

以上のように、鉄の加工硬化は後期段階では結晶粒微細化強化の機構で起こるが、その強化限界はどこにあるだろうか？ 図 10 は、リング法で加工した鉄粉の結晶粒径と硬さの関係を示している。なお、転位強化の影響を排除するために、リング処理後に  $400^\circ\text{C}$ -30min の焼鈍を施した鉄粉を硬さ測定に供した。前述のように、硬さが  $4\ \text{GPa-HV}$  以上の試料については、焼鈍しても硬さの変化はほとんど生じない。興味深い点は、結晶

粒径が0.1  $\mu\text{m}$ 以下の粒径になるとHall-Petchの関係が成立しなくなることである。その理由としては、結晶粒があまりにも小さくなり過ぎて、室温で粒界すべりが起こるためと考えられる。その結果、硬さは約10 GPa-HVで頭打ちとなる傾向にある。つまり、室温で鉄を加工した場合、降伏強度で約3.2GPaが加工硬化の限界と考えられる。ただし、加工硬化の限界値は鉄の純度に依存し、純度の高い鉄では降伏強度で約0.8 GPaが加工硬化の限界である。その理由は、純度の高い鉄では転位の回復が起こりやすく、転位密度が高くないためである。純度が悪い鉄でも、加工温度が高くなるとやはり転位の回復が起こりやすくなるので、加工硬化の限界値は低くなる。

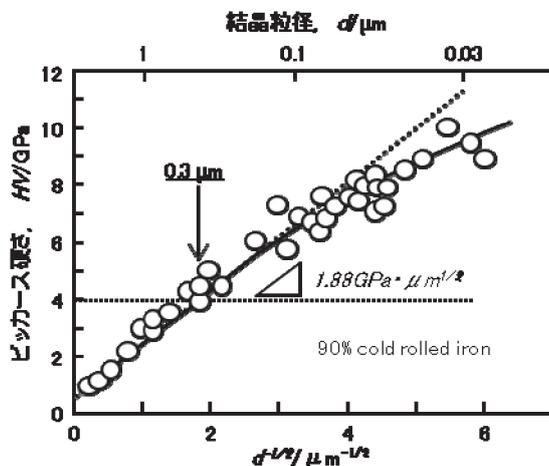


図10 多結晶鉄の結晶粒径と硬さの関係

## 6. まとめ

鉄の加工硬化は、前節の(I)～(III)で説明できることは間違いないが、加工によってどの段階まで到達するかは、加工温度、鋼の化学成分、鋼の組織によって異なるので注意が必要である。たとえば、マルテンサイト鋼は(I)の終了段階に匹敵する高密度の転位をすでに内蔵しているため、それを加工すると組織変化は(II)の段階から始まることになる。すなわち、マルテンサイト鋼は、もともと組織変化を起こしやすい組織を有しているわけである。それに対して、パーライト鋼は(I)の段階から組織変化が始まるため組織変化が起こり難い。ただし、興味深い点は、(III)の段階に達するまで加工を施すと、初期組織とは無関係に同じ粒径のナノフェライト組織になってしまうことである。実際に、著者らは、0.8%の炭素を含有したマルテンサイト鉄粉、

パーライト鉄粉、鉄粉と炭素粉の混合物を出発材として長時間のミリング処理を施して得られた鉄粉の内部組織を透過型電子顕微鏡で観察した結果、いずれも結晶粒径が30 nm程度のナノフェライト単相組織となっていることを確認した。最終的な結晶粒径は炭素量が多いほど小さくなる傾向にあるが、セメントナイトなどの析出物は全く観察されなかったため、すべての炭素は粒界に偏析していると考えられる。言い換えれば、動的結晶粒微細化には粒界に偏析した炭素が重要な働きをしており、炭素量が多いほど最終的に形成されるナノフェライト粒が微細になると考えられる。今回は鉄を例に挙げて加工に伴う組織変化を紹介したが、おそらくどのような金属でも加工硬化のゴールはナノ結晶粒組織と考えてよいであろう。学生時代に、加工硬化＝転位強化と教わったが、転位強化は金属の加工硬化のごく初期段階で発現する現象であることを知っていただきたい。

## 参考文献

1. M. Etou, S. Fukushima, T. Sakai, Y. Haraguchi, K. Miyata, M. Wakita, T. Tomida, N. Imai, M. Yoshida and Y. Okada: *ISIJ Inter.*, **48** (2008), 1142.
2. K. Takeda, N. Nakada, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *ISIJ Inter.*, **48** (2008), 1122.
3. J. E. Bailey and P. B. Hirsch: *Philos. Mag.*, **5** (1960), 485.
4. 赤間大地, 土山聡宏, 高木節雄: *材料*, **66** (2017), 522.
5. S. Takaki, D. Akama, Y. Tanaka, N. Nakada, T. Tsuchiyama and Y. Kimura: *Materials Forum*, **38** (2014), 205.

## 技術解説

## 抵抗クラディング法によるアルミニウムクラッド材の開発

Development of Aluminum Cladding Material by Resistance Seam Welding



九州工業大学大学院工学研究院  
物質工学研究系 准教授  
博士 (工学) 山口 富子  
Tomiko Yamaguchi



南昌大学  
助教  
博士 (工学) 王 文琴  
Wenqin WANG

## 1. はじめに

近年の軽量化、省資源、省エネルギー問題に対応することを目的に、車両構体の軽量化においては、アルミニウムの適用が期待されている。しかし、アルミニウムは、耐摩耗性に劣り、摺動部への適用が阻まれている。近年、硬質材料の肉盛溶接が行なわれるが、施工時の熱源にアーク、プラズマアーク及びレーザー等を用いるため、基材への熱的影響が大きく、薄いアルミニウム合金母材への適用は困難である。一方、PVD 及び CVD などの表面改質方法を用いると、薄いアルミニウム合金母材への適用ができる。しかし、形成した耐摩耗層は 10~100 μm であることから、高負荷また長期摩耗を受けた場合に耐摩耗層は完全に破壊されやすい。そこで、薄いアルミニウム合金母材に熱影響が少ない、厚いクラッド層を形成する効率的な方法を開発する必要がある。

本稿では、基材に熱的影響を大きく与えない抵抗クラディング法による厚さ 2mm の A6061 合金薄板上に厚い耐摩耗層の形成並びに形成したクラッド層の諸特性について紹介する。

## 2. 抵抗クラディング法の原理

板材溶接に抵抗溶接法の一つであるシーム溶接法が使われる。図 1 に示す重ねシーム溶接は、被溶接材を重ね、円盤電極によって加圧と回転によって被溶接材を移動させ、連続的に直接高電流を流し、その電流及び板間接触面における接触抵抗と固有

抵抗による抵抗発熱により加熱、溶融させて被溶接材を接合する。発生する抵抗発熱(ジュール発熱)量  $Q$  (J) は式(1)で表される。

$$Q = I^2 R t \quad (1)$$

ここで、 $R(\Omega)$  は金属材料の抵抗、 $I(A)$  は流れた電流、 $t(s)$  は通電時間である。

溶接電流は高く、抵抗は大きく、溶接時間は長い方が抵抗発熱量は大きい。溶接時間が長い、つまり溶接速度は遅い方が、抵抗発熱量が大きい。また、抵抗  $R$  の中には、接触抵抗も含まれ、この値が最も大きい。

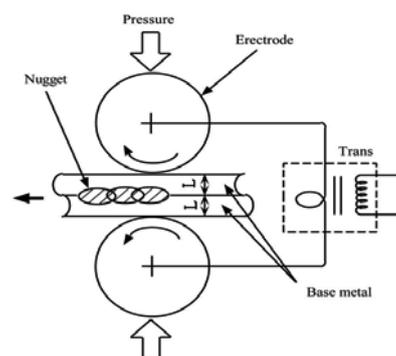


図 1 重ねシーム溶接の概略

耐摩耗層の原料である高炭素鋼及び硬質材料に熱的影響を極力与えない方法として、抵抗溶接方法を用いたクラディング法を検討した。抵抗クラディング法はシーム溶接機を用いて、ジュール熱により粉末層内の低融点物質を溶融凝固させてクラッド層を形成する方法である。

### 3. 高炭素鋼を内在するクラッド層のミクロ組織及び耐摩耗特性

良好な耐酸化性及び耐食性を有している高炭素鋼 SHA を耐摩耗粉末として採用した。基材に板厚 2、幅 30 及び長さ 150mm の Al-Mg-Si 系合金 A6061、耐摩耗粉末に粒径 63~90 $\mu\text{m}$  の高炭素鋼 SHA を使用した。表 1 及び 2 にそれらの化学組成、図 2 に SHA 粉末の SEM 像を示す。

表 1 使用した A6061 の化学組成(mass%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.6	0.18	0.34	0.03	1.18	0.11	0.02	0.03	Bal.

表 2 使用した SHA の化学組成 (mass%)

C	Si	Cr	Mo	Ni
4.99	0.99	9.84	4.92	4.83

SHA 粉末を A6061 の上に幅 3、長さ 50 及び高さ 0.8mm の形状に形成した後、エタノールで 10 倍に希釈した接着剤を噴霧し、室温で乾燥させた。溶接を行う際に、電極保護のため粉末層の上に箔厚 100 $\mu\text{m}$  の SUS304 を載せ、ナストーア (株) 製の単相交流定置式小型シーム溶接機 RH-8S を用いて、抵抗クラディング溶接を行った結果、基材 A6061 上に厚さ 400~450 $\mu\text{m}$  のクラッド層が形成できた。

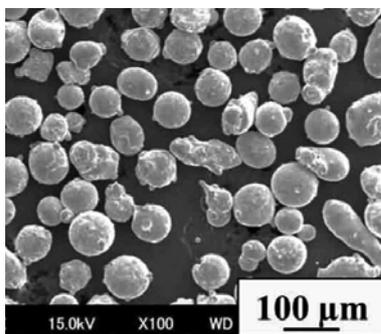


図 2 SHA 粉末の SEM 像

図 3 に SHA 粉末を使用したクラッド層の横断面の macroscale 組織を示す。クラッド層内において、基材の Al が SHA 粒子間に毛細管現象のようにクラッド層上部まで浸入し、金属間化合物  $\text{FeAl}_3$  及び  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  を生成していた。クラッド層横断面の深さ方向の平均

硬さは 600~690HV であり、基材の硬さ約 70HV と比較し、最大 10 倍に向上した。図 4 に曲げ試験後のクラッド層の外観及び長手方向の断面の macroscale 組織を示す。クラッド層の長手方向に対し垂直に割れが生じていたが、クラッド層が剥離したり、基材から浮き上がったりすることは観察されず、基材と良好に接合していることが分かる。ボール・オン・ディスク摩耗試験により、クラッド層の耐摩耗性は基材と比較し最大 83 倍に向上し、耐摩耗性の改善が認められた。

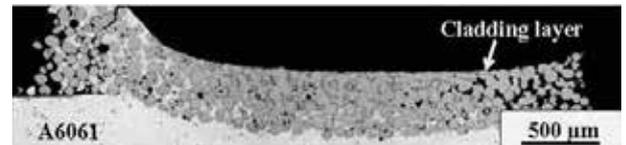


図 3 クラッド層の横断面の macroscale 組織



(a) 上部から見た外観



(b) 長手方向断面の macroscale 組織

図 4 クラッド層の曲げ試験結果

### 4. 超硬合金を内在するクラッド層のミクロ組織及び耐摩耗特性

さらに、耐摩耗性の向上のため、耐摩耗粉末として SHA 粉末より硬い超硬合金 WC を使用した。超硬合金は、硬度、強度及び弾性係数が高く、耐摩耗性及び耐食性に優れているため、高い耐摩耗性を必要とする機械部品の広い分野で使用されている<sup>1~5)</sup>。そして、コストも安価な Fe 基合金<sup>6)</sup>の高炭素鋼 SHA を WC 粉末のバインダーとして使用した。

図 5 に使用した WC 粉末(45~75 $\mu\text{m}$ )の SEM 像を示す。SHA 粉末 ( $\phi 63 \sim 90\mu\text{m}$ ) 及び WC 粉末 3:7(mass%)の混合粉末を A6061 の上に幅 5、長さ 50 及び高さ 0.8mm の形状に形成した。その後 3. と

同様の手順で、抵抗クラディング溶接を行った結果、基材 A6061 上に厚さ約 600 $\mu\text{m}$  のクラッド層が形成できた。

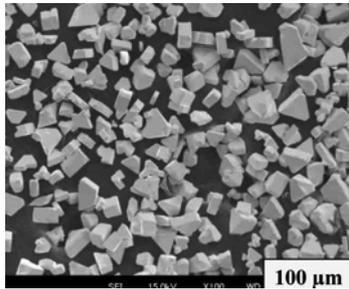


図 5 WC 粉末(45~75 $\mu\text{m}$ )の SEM 像

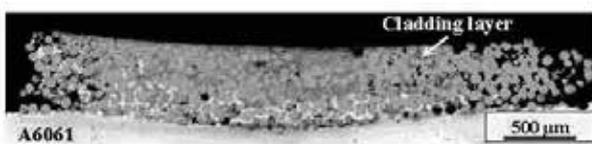


図 6 クラッド層の横断面のマクロ組織

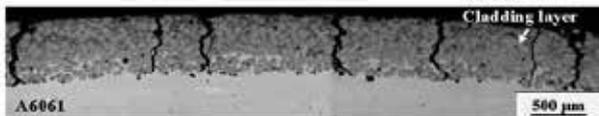
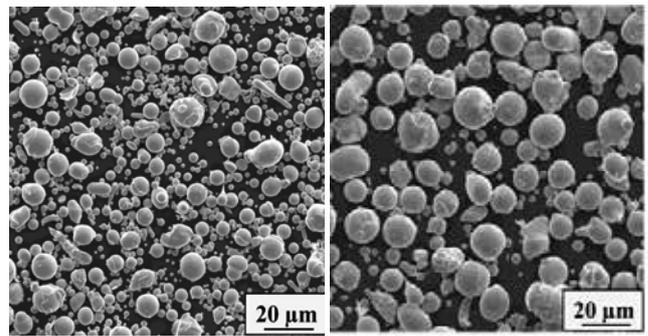


図 7 曲げ試験後の長手方向断面マクロ組織

図 6 に WC+SHA 粉末を使用したクラッド層の横断面のマクロ組織を示す。クラッド層内には針状の金属間化合物  $\text{FeAl}_3$  が生成していた。クラッド層の平均硬さは基材と比較して約 11 倍に増大した。図 7 に曲げ試験後のクラッド層の長手方向断面のマクロ組織を示す。クラッド層と基材の接合性は良好である。ボール・オン・ディスク摩耗試験により、SHA 粉末のみを使用したクラッド層の耐摩耗性と比較して、WC+SHA 粉末を使用したクラッド層の耐摩耗性は、最大 3.0 倍に向上し、耐摩耗性の改善が認められた。摩耗はクラッド層内の A6061 組織の剥離によって生じていることが分かった。

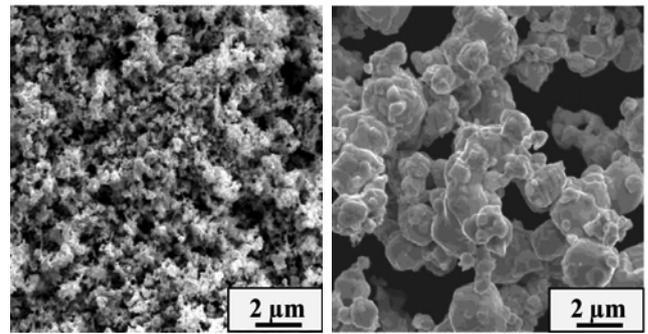
## 5. 超硬合金を内在する複合クラッド層のミクロ組織及び耐摩耗特性

界面接合性の向上と耐摩耗性向上のために、高炭素鋼粉末そして WC 粉末と高炭素鋼粉末の混合粉末を積層して複合クラッド層を作製した。表層に WC 粉末と高炭素鋼粉末の混合粉末、下層に高炭素鋼粉末のみを使用した。



(a) 10~20  $\mu\text{m}$  SHA

(b) 32~45  $\mu\text{m}$  SHA



(c) ナノ WC

(d) 3.79  $\mu\text{m}$  WC

図 8 使用した SHA 粉末及び WC 粉末の SEM 像

粒径 32~45 $\mu\text{m}$  の SHA 粉末を A6061 の上に幅 3、長さ 50 及び高さ 0.5mm の形状に形成し、その上に WC 粉末 (粒径 0.08、3.79 及び 45~75 $\mu\text{m}$ ) 及び SHA 粉末 (粒径 10~20 $\mu\text{m}$ ) を 3:7 (mass%) の混合粉末を高さ 0.8mm に塗布した。その後 3. と同様の手順で、抵抗クラディング溶接を行った。図 8 に使用した粒径の異なる SHA 粉末及び WC 粉末の SEM 像を示す。

図 9 に作製したナノ WC、微細 WC 及び粗粒 WC を内在する複合クラッド層の横断面のマクロ組織を示す。複合クラッド層の表層の厚さは 250~300 $\mu\text{m}$ 、下層の厚さは約 200  $\mu\text{m}$  である。複合クラッド層と基材 A6061 の界面に気孔などの欠陥は認められず、接合性は良好であった。

ナノ WC を内在する複合クラッド層の表層はナノ WC 粒子が粒径 10~20 $\mu\text{m}$  の SHA 組織に囲まれる混合組織と一部溶解した SHA 粒子の 2 組織で構成されていた。微細 WC 及び粗粒 WC を内在する複合クラッド層の表層では完全溶解した 10~20 $\mu\text{m}$  の SHA 粒子及び WC 粒子の 2 組織で構成された。

ナノ WC 及び微細 WC を内在する複合クラッド層の表面における硬さ分布は均一で、平均するとそれぞれ 1000 及び 1022HV となった。粗粒 WC の場合

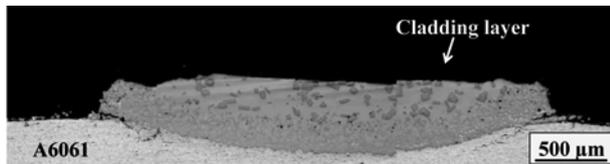
は硬さ分布にばらつきが見られ、最高値の 1320HV は粗粒 WC 粒子の領域、最低値の 840HV は SHA 組織の領域の硬さを測定したものと考えられる。これにより、いずれの試料においても複合クラッド層の表面の硬さは大きな差異が見られず、基材と比較すると約 14 倍に増加した。



(a) ナノWC



(b) 微細WC



(c) 粗粒WC

図9 複合クラッド層の横断面のマクロ組織

複合クラッド層の横断面の硬さ分布から、いずれの試料においても、複合クラッド層の表層において硬さのばらつきは小さく、ほぼ均一に分布し、平均するとそれぞれ 1020、1098 及び 1015HV となった。これは表層を構成している組織が WC 粒子及び SHA 組織であることから、硬さの値はこの 2 つの中間の値と考えられる。複合クラッド層の下層においては基材に近づくにつれて、硬さは急激に低下し、硬さ分布にもばらつきが見られ、平均するとそれぞれ約 881、868 及び 803HV となった。以上のことから、複合クラッド層横断面の表層の最大硬さは 1100HV、基材と比較すると最大 16 倍に増加し、4. の 30% WC-SHA のクラッド層と比較すると最大 400HV に向上した。

ボール・オン・ディスク摩耗試験を行った結果、30%WC-SHA のクラッド層の耐摩耗性と比較して最大 5 倍に向上し、耐摩耗性の改善が認められた。また、WC 粒径が小さくなるにつれて、複合クラッド層の耐摩耗性の改善が増加した。クラッド層の 3D-SEM 像により摩耗痕は見られず、複合クラッド

層の表面は凹凸がない状態を呈していた。それぞれの条件で形成したクラッド層の摩耗痕の変位検出線から、30% WC-SHA のクラッド層の摩耗痕の変位検出線と比べて、複合クラッド層の摩耗痕の変位は小さい。また、WC 粒子の粒径が大きくなるにつれて、複合クラッド層の摩耗痕の変位は大きくなり、ナノ WC を内在する複合クラッド層の摩耗痕の変位は最も小さいことから、ナノ WC を内在する複合クラッド層の耐摩耗性は最も優れていることが分かった。

## 6. まとめ

基材に熱的影響を大きく与えない抵抗クラディング法により、アルミニウム合金 A6061 薄板上への厚い耐摩耗層の形成法の開発、並びにクラッド層の特性に及ぼす各種の硬質材料並びに粒径の影響について紹介した。

## 参考文献

1. J. S. Xu, X. C. Zhang, F. Z. Xuan, F. Q. Tian, Z. D. and Wang, S. T. Tu: Tensile properties and fracture behavior of laser cladded WC/Ni composite coatings with different contents of WC particle studied by in-situ tensile testing. *Mater. Sci. Eng. A560* (2013), pp744-751.
2. A. K. Basak, J.-P. Celis, M. Vardavoulias and P. Matteazzi: Effect of nanostructuring and Al alloying on friction and wear behaviour of thermal sprayed WC-Co coatings. *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012), pp3508-3516.
3. X. Q. Zhao, H. D. Zhou and J. M. Chen: Comparative study of the friction and wear behavior of plasma sprayed conventional and nanostructured WC-12%Co coatings on stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A* 431 (2006), pp290-297.
4. X. Tong, F. H. Li, M. Kuang, W. Y. Ma, X. C. Chen and M. Liu: Effects of WC particle size on the wear resistance of laser surface alloyed medium carbon steel. *Appl. Surf. Sci.*, 258 (2012), pp3214-3220.
5. L. He, Y. F. Tan, X. L. Wang, H. Tan and C. H. Zhou: Tribological properties of WC and CeO<sub>2</sub> particles reinforced in-situ synthesized NiAl matrix composite coatings at elevated temperature. *Surf. Coat. Technol.* 244 (2014), pp123-130.
6. A. Farid and S. J. Guo: On the processing, microstructure, mechanical and wear properties of cermet/stainless steel layer composites. *Acta Materialia.* 55 (2007), pp1467-1477.

## 技術解説

有機ガス用防毒マスク吸収缶の  
加熱再生法の検討A Thermal Regeneration Method of A Respirators  
Cartridge for Organic Vapors産業医科大学産業保健学部  
環境マネジメント学科  
教授工学博士 保利 一  
Hajime Hori

## 1. はじめに

有機溶剤は、シンナーをはじめ、塗料、洗浄剤、接着剤など作業現場で広く使用されている。平成27年度の有機溶剤の特殊健康診断受診労働者数は60万人を超え、特殊健診対象作業の中で最も多い業種になっている<sup>1)</sup>。有機溶剤を使用する作業場で、高濃度ばく露が考えられる作業では、作業者の健康障害を防止するため防毒マスクが使用される。有機溶剤作業で使用される有機ガス用の防毒マスクには、活性炭を充填した吸収缶が使用されている。活性炭は、多くの有機溶剤蒸気について強い吸着親和性を有しているが、吸着能力には限界があり、吸収缶の容量を超えて使用すると蒸気が缶から漏洩してくる。これを破過(Breakthrough)という。破過すると作業者は漏洩した蒸気を吸入することになるので、蒸気が破過する前に吸収缶を交換する必要がある。

活性炭は、多くの有機溶剤について優れた吸着能力を有しているが、低沸点で極性の高い溶剤に対する吸着性能は低く、特にメタノールについてはきわめて短時間で破過することが知られている<sup>2)</sup>。このような溶剤を使用している作業現場で有機ガス用の防毒マスクを使用する場合、頻繁に吸収缶を交換する必要があるが生じる。吸収缶は、現在使い捨てにされているが、吸収缶の再生利用ができれば、経済面でも資源の有効利用面でも望ましいと考えられる。

有機溶剤の活性炭への吸着は主に物理吸着であり、加熱すると吸着容量は減少するため、溶剤は脱着される。活性炭との親和性が低い物質は吸着しにくく、破過時間が短い、逆に加熱により脱着しやすいことが考えられる。そこで、破過時間が短い有

機溶剤について、吸着・加熱脱着を繰り返し行い、防毒マスクに使用されている活性炭の再生利用が可能か否かについて検討した<sup>3, 4)</sup>。

## 2. 材料

## 1) 有機溶剤

本研究では、作業現場での使用頻度が高く、かつ活性炭との吸着親和性が比較的弱いメタノール、アセトン、ジクロロメタン、イソプロピルアルコール(IPA)および酢酸メチルの5種類を使用した。いずれも和光純薬工業株式会社またはナカライテスク株式会社の特級試薬(純度99.0~99.5%)を用いた。

また、労働現場で使用されている有機溶剤は、単体ではなく複数の溶剤を混合して使用されていることが多い。そこで、作業環境でよく使用されるトルエンとメタノールの2成分系混合有機溶剤蒸気についても吸・脱着特性を検討した。



Fig.1 A photo of a respirator cartridge used in this study(CA-104NII, Shigematsu Works)

## 2) 吸収缶

本研究で使用した吸収缶は直結式小型防毒マスク用吸収缶(CA-104N II/OV 有機ガス用、重松製作所)である。吸収缶の写真を図1に示す。この吸収缶には活性炭が充填されている。

### 3. 実験装置および方法

図2に装置の概略図を示す。装置は、空気恒温槽の中に設置され有機溶剤蒸気発生装置(2)、湿度調整用加湿器(11)、ホルダーに入った吸収缶(4)および加熱装置(リボンヒーター)(6)とからなっている。

25°Cの恒温槽内で、有機溶剤を入れた容器(2)に空気をバブリングして溶剤蒸気を発生させ、これを湿度を調整した空気(流量 20 L/min)で所定の濃度になるよう希釈した。濃度が定常になった後、吸収缶をホルダーに装填し、オートガスサンプルセレクター(GSS-5000-08、ジーエルサイエンス)(8)およびオートガスサンプラー(GS-5000A、ジーエルサイエンス)(9)を用いて吸収缶前後の空気を採取し、FID付ガスクロマトグラフ(GC-17A、島津製作所、以下GCと略す)(10)で蒸気濃度を測定することにより破過曲線を求めた。破過濃度は各溶剤の許容濃度(メタノール、アセトンおよび酢酸メチル:200 ppm、ジクロロメタン:50 ppm、イソプロピルアルコール:最大許容濃度として 400 ppm)<sup>5)</sup>とし、破過濃度に達した時点、または吸収缶がほぼ飽和になった時点で溶剤の供給をやめ、脱着用の空気を流しながら吸収缶を加熱し、吸着していた溶剤を脱着した。脱着蒸気濃度を吸着時と同様にモニターしながら、脱着空气中に溶剤蒸気がほとんど検出されなくなるまで脱着し、その後、常温まで吸収缶を冷却したのち、次の吸着実験を行った。

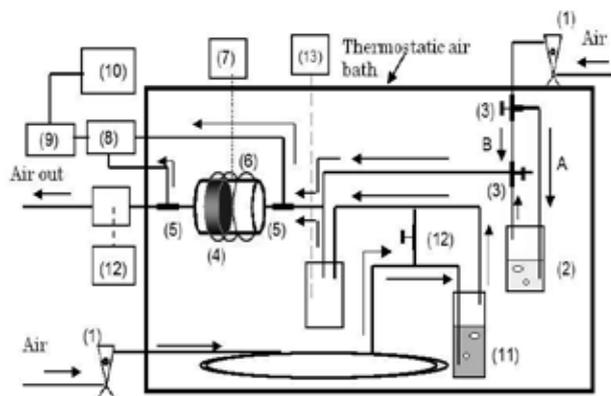


Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus.  
1. Rotameter, 2. Vapor generator, 3. Three way cock, 4. Respirator cartridge, 5. Sampling port, 6. Ribbon heater, 7. Temperature controller, 8. Auto gas sample selector, 9. Auto gas sampler, 10. FID-gas chromatograph, 11. Humidifier, 12. Humidity control valve, 13. Thermohygrometer

防毒マスクの吸収缶には、除毒性能を表す破過曲線図が添付されているが、吸収缶の有機溶剤に対する破過時間は、溶剤の種類、濃度、呼吸量、湿度など、多くのパラメータに依存する<sup>2, 6-8)</sup>ため、使用中に破過時間を精度よく予測することは困難である。しかし、吸収缶に溶剤蒸気が吸着すると、その分だけ吸収缶は重くなるので、吸収缶の重量変化から、残存吸着容量をある程度推定できる可能性がある。そこで、一部の実験については、吸収缶の重量変化と破過の関係を調べるため、吸着前、破過時および脱着後に吸収缶の重量を分析天秤(BP210D、ザルトリウス)で測定した。

### 4. 結果および考察

#### 1) 単一有機溶剤

##### (1) 脱着温度の影響

図3にメタノールの破過曲線および脱着曲線を連続的にモニターした結果の例を示す。蒸気を吸着温度25°C、吸着湿度20%、流量20 L/min、吸着濃度1400 ppmで出口の濃度が一定に達するまで吸着させたあと、吸収缶を裏返して、温度25°Cにおける相対湿度50% (絶対湿度約0.01kg/kg)に相当する加湿空気を流しながら、脱着温度25°C、45°Cおよび65°Cで脱着を行った。図に示すように、脱着温度25°C以外は、脱着開始後吸収缶出口の蒸気は急速に上昇したのち減少し、最終的にメタノールは検出されなくなった。

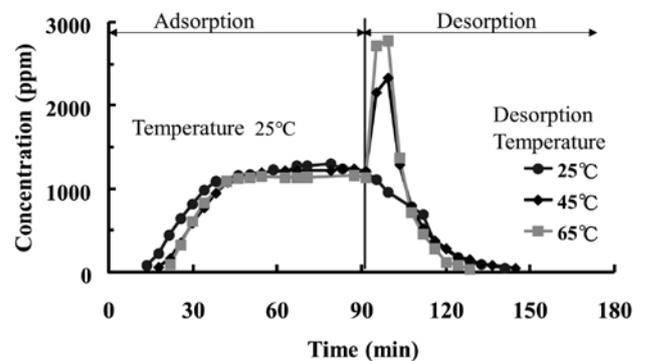


Fig.3 An example of breakthrough and desorption curves.

図から、脱着温度が高いほど脱着曲線のピーク濃度は高く、脱着速度が大きいことがわかる。温度は高いほど効率的に再生できると考えられるので90°Cでも実験

を行ったが、吸収缶の変形等が見られたため、以下では 65°C に固定して脱着実験を行うこととした。

## (2) 吸着空気の湿度の影響

図 4 に相対湿度 20% と 70% の空気でメタノール蒸気の吸・脱着を繰り返した結果を示す。いずれも再生した吸収缶の破過時間は、新品(1 回目)に比較すると短くなっていた。他の溶剤についても、一般に、吸着時の空気の湿度が高いほど破過時間は短くなった。これは、同じ吸着活性点を有機溶剤蒸気と水蒸気が競合吸着するからである。特にメタノールの場合、湿度 70% で吸着・再生した吸収缶は、2 回目以降は吸着を開始するとすぐに破過したため、高湿度で使用した吸収缶の再生使用は困難であることがわかった。

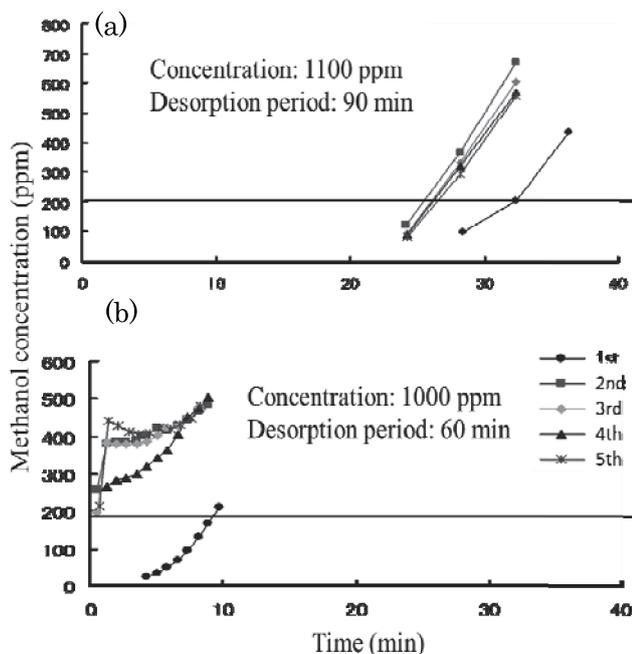


Fig.4 Effect of relative humidity on breakthrough curves of methanol. Adsorption and desorption air humidity: (a) 20%, (b) 70%

## (3) 脱着空気の湿度の影響

吸着時の湿度を 50% に固定し、脱着空気の湿度を 25°C 換算で 20%、50%、70% と変えて破過時間を調べた。アセトンの結果を図 5 に示す。脱着湿度 20% では再生後の破過時間は短くなったが、湿度 50% 以上では破過時間の短縮は認められなかった。他の溶剤でも同様であったが、特にアセトンの場合、図に示すように、湿度 70% では破過時間は未使用の場合よりもやや長くなる傾向が認められた。したがって、(2) で破過時間が

短縮したのは、吸着時の湿度の影響が大きく、脱着時の湿度の影響ではないことがわかった。

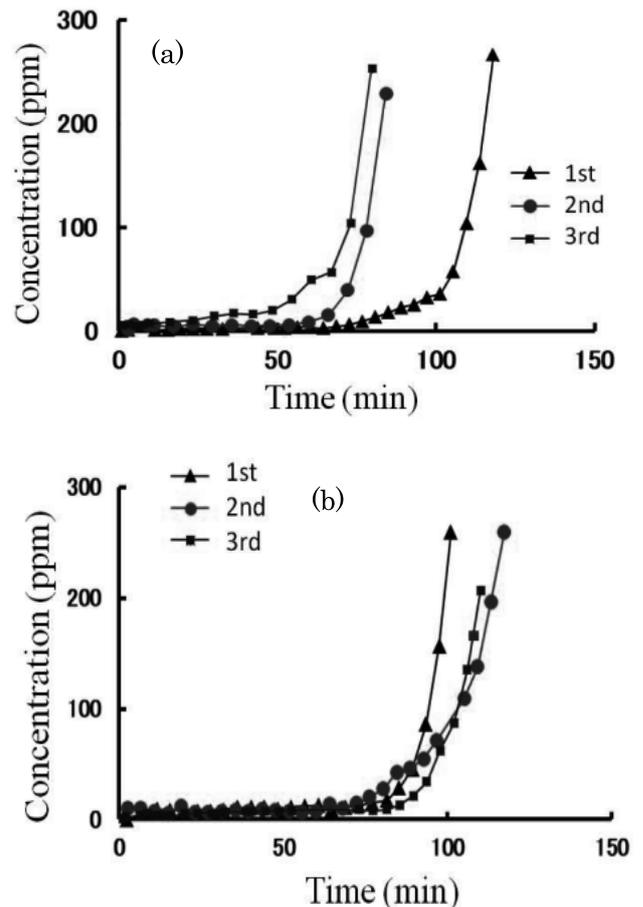


Fig.5 Effect of relative humidity of desorption air on breakthrough curves. Adsorption air humidity: 50%, Desorption air humidity: (a) 20%, (b) 70%

高湿度で加熱脱着すると、大量の水蒸気が吸収缶を通るため、活性炭に水が吸着し、再生吸収缶の破過時間は短くなることが予測されるが、実際にはそのような現象は見られなかった。この理由としては、以下のことが考えられる。水の飽和蒸気圧は 25°C で 3.166kPa (23.756 mmHg) であり、この値を濃度に換算すると 31254 ppm となる。よって 25°C、湿度 50% の条件下では水蒸気の濃度は約 15630 ppm となる。この値は本研究で用いた有機溶剤蒸気の濃度よりもはるかに高く、吸収缶に入る水の量は有機溶剤よりもはるかに大きいことになる。このため、加湿空気で脱着を行うことで、脱着空気中の水蒸気がメタノールを置換吸着し、脱着がより進行したと考えられる。また、相対湿度は温度に大きく依存し、たとえば 25°C で湿度 50% であっても、65°C では 10% 以下と低くなっているうえ、活性炭の吸着容

量は、温度が高くなるほど小さくなるので、吸収缶に吸着可能な水分の量は 25℃ときの水分吸着量と比較すると、はるかに小さいと考えられる。その結果、高湿度で脱着すると、置換脱着により、溶剤蒸気の脱着は進行するが、再生された活性炭の吸着容量は大きく減少せず、繰り返し吸・脱着をおこなっても破過時間に大きな変化はなかったと考えられる。

#### (4) 吸着量と脱着量

破過曲線および脱着曲線を積分することにより、吸着量、脱着量を求めることができる。メタノールについては、破過曲線が再生によって変化しなかったため、破過曲線から計算した吸着量も再生によって変化しなかった。一方、脱着曲線から求めた脱着量は、メタノールについては吸着量と脱着量に大きな差は見られなかったが、その他の溶剤では吸着量の方が大きく、中には吸着量が脱着量の 2 倍近くあるものもあった。この差の原因としては、これらの物質はメタノールよりも活性炭との親和性が大きいこと、出口の蒸気を GC で検出されなくなっても、吸収缶内に溶剤が残存していること、あるいは溶剤が活性炭と反応し、FID では検出されない無機ガス等に分解された可能性などが考えられる。前者については、吸着前後の吸収缶の重量変化を調べたが、吸着した水分量が不明のため、確認はできなかった。後者については、吸収缶下流側に CO-CO<sub>2</sub> メーターを取り付けることなどにより、確認可能と考えられるので、さらに検討する必要がある。

吸収缶の重量変化から計算したメタノールの吸着量と、破過曲線を積分して求めた吸着量は、1 回目は大きく変わらなかったが、2 回目以降では、重量変化から求めた吸着量の方が大きくなった。他の溶剤についても、メタノールの場合とほぼ同様の結果が得られている。これは、重量変化から求めた吸着量は、水と溶剤を含んだ吸着量であるのに対し、破過曲線は溶剤のみの吸着量で水分量が含まれないためと考えられる。したがって、重量変化から、吸収缶の残存除毒能力を推定することは困難と考えられる。

#### 2) 混合有機溶剤

図 6 に、メタノール 1300 ppm、トルエン 500 ppm の混合蒸気を湿度 70%、吸着温度 25℃、脱着温度 65℃で

吸・脱着を繰り返したときの破過曲線および脱着曲線を示す。先に破過したメタノールの濃度が約 1000ppm に達した段階で吸着を終了し、メタノールが検出されなくまで脱着を行った。吸・脱着を繰り返すと、メタノールの破過時間は次第に短くなっていた。一方、トルエンは破過は見られなかったが、この脱着時間では完全に脱着されなかった。このことから、吸・脱着を繰り返すことによりトルエンが吸収缶内に蓄積され、活性炭の吸着容量が再生回数とともに減少したため、メタノールの破過時間が短縮したと考えられる。ただし、回数を増やすと、破過曲線は次第に収斂する傾向が見られ、破過時間もある程度以上短縮しなくなったことから、混合有機溶剤についても、新品よりも破過時間は短くなるが、ある程度再利用の可能性が示された。

### 5. 実用化への課題

メタノールは、作業現場で汎用されている有機溶剤であるが、有機ガス用の防毒マスクのメタノールに対する破過時間はきわめて短い。これらの溶剤を使用する作業場では、吸収缶を再生使用できれば経済的にも有利である。また、排熱を利用すれば、事業場内で再生できる可能性がある。ただし、実用化に向けてはいくつか課題がある。

まず、防毒マスクは、ばく露を防止するための最後の手段であり、その性能を担保するため、国家検定が行われている。したがって、国家検定に合格した吸収缶であれば、その性能は担保されているが、再生した吸収缶は、その保証が得られない。特に、作業場には、対象物質以外にも様々な物質が存在しており、加熱再生が容易ではない場合も考えられる。本研究で用いた有機溶剤は、活性炭との親和性が比較的弱い溶剤であったが、条件によっては、再生が十分とはいえない場合もあった。実際の作業現場では、様々な物質が混合物として使用されており、使用条件もさまざまであるので、安全性を担保することは必ずしも容易ではない。現場のニーズに応えるには、これらの溶剤に対して破過時間の長い吸着剤の開発が第一であるが、それに加えて、安全性を確保しつつ、吸収缶を再生利用する方法の実用化についての検討をさらに進める必要があると考えられる。

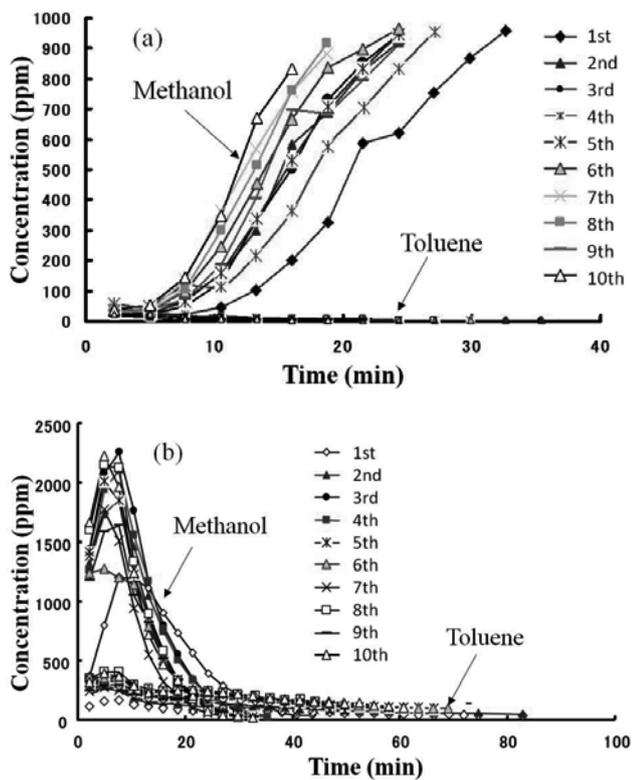


Fig.6 Breakthrough curves (a) and desorption curves (b) for methanol – toluene system when adsorption - desorption cycle was repeated up to 10 times.  
Concentration :methanol 1300 ppm,  
toluene 500 ppm, relative humidity: 70%.

## 参考文献

1. 厚生労働省労働基準局編 (2017) : 平成29年度労働衛生のしおり. 中央労働災害防止協会. 東京.
2. Nelson GO, Harder CA(1974): Respirator cartridge efficiency studies: V. Effect of solvent vapor. *Am Ind Hyg Assoc J* 35: 391-410.
3. 保利 一、石田尾 徹、石松維世(2002): 有機溶剤を吸着した防毒マスク吸収缶の加熱再生法の検討. *呼吸保護* 16(2): 21-27.
4. Hori H, Ishidao T, Ishimatsu S(2003) : Thermal regeneration method of a respirator cartridge for organic vapors. *J International Soc Respiratory Protection* 20 : 37-44.
5. 日本産業衛生学会(2017): 許容濃度等の勧告(2017年度). *産業衛生学雑誌* 59(5): 153-185.
6. Nelson GO, Harder CA(1976): Respirator cartridge efficiency studies: VI. Effect of concentration. *Am Ind Hyg Assoc J* 37: 205-216.
7. Nelson GO, Correia AN, Harder CA (1976): Respirator cartridge efficiency studies: VII. Effect of relative humidity and temperature. *Am Ind Hyg Assoc J* 37:280-288.
8. Nelson GO, Correia AN (1976): Respirator cartridge efficiency studies: VIII. Summary and Conclusions. *Am Ind Hyg Assoc J* 37:514-525.

## エジェクタ効果による層流吸い込み部を形成した低騒音軸流ファンの開発

国立米子工業高等専門学校  
機械工学科  
教授

工学博士 大塚 茂  
Shigeru Ohtsuka



Development of Low-Noised Axial-Flow Fan Motor with the Inlet Air Gap Forming at Peripheral Ring Surfaces by Using the Ejector Action Under Laminar Flow Condition

### 要 旨

近年、WS、PC に代表される情報関連機器は、CPU 処理能力の向上に伴い発熱量が増加し、さらに筐体の小型化や機器の高機能化により、電子部品等の発熱体の集約密度も増大している。このような背景のもと、機器に搭載される冷却用ファンにも小型で背圧下における高い送風性能をもったファンが要望されてきた。また一方で、これらの情報関連機器は、今やオフィスや一般家庭にも複数台普及し騒音の主発生要因のひとつとなっており、搭載されるファンの騒音低減に関しても非常に強い要望がある。

これら送風性能の向上と低騒音化という相反する課題に対して、この度、小型軸流ファンの外周に設けられた環状壁に空隙を設け、この空隙からエジェクタ効果により空気を吸い込むという手法を用い、ファン特性を大幅に向上させることに成功した。この新規設計技術により、従来の軸流ファンで問題となっていた翼端漏れ渦の発生や翼負圧側の境界層剥離による後縁伴流渦が大幅に軽減され、高背圧下における風量を最大で 30%程度増加させると共に、約 4dB-A の低騒音化も実現可能である。

### 1. 緒 言

近年、WS、PC に代表される情報関連機器は、CPU 処理能力の向上に伴い発熱量が増加し、さらに筐体の小型化や機器の高機能化により、電子部品等の発熱体の集約密度も増大している。このような背景のもと、機器に搭載される冷却用ファンにも小型で背圧下における高い送風性能を有するファンが要求されてきた。また、これらの情報関連機器は、今やオフィスや一般家庭にも複数台普及し騒音の主発

生要因のひとつとなっており、搭載されるファンの騒音低減に関しても非常に強い要望がある。

従来より、軸流ファンの高性能化および低騒音化に関しては、深野らを始めとして各種研究<sup>(1)(2)(3)</sup>が行われているが、これらは対象が 600mm 程度（レイノルズ数  $10^6$  程度）の比較的大型のファンであった。一方、情報関連機器に汎用で搭載されてきたボックス形の小型軸流ファンの高性能化および低騒音化については、釜谷ら<sup>(4)</sup>や伊藤ら<sup>(5)</sup>の研究結果が報告されている。これら報告は、サイズが 92mm～120mm 程度（レイノルズ数  $10^4$  程度）の小型軸流ファンを対象とし実験的研究を主とした事例であり、翼端の隙間形状や翼パターン・翼形などのファン形状の変化に特化したものであった。また、笹島ら<sup>(6)</sup>は、小型軸流ファンのケーシング形状（ベルマウスを構成する）の非軸対称性が、流入空気の方向や速度に偏差を生じさせ、これにより翼周りの渦構造が変化し、騒音を悪化させることなどを詳細な解析結果により報告している。

そこで本研究報告では、上記背圧下における小型軸流ファンの送風性能の向上と低騒音化という相反する課題を解決すべく、エジェクタ効果を活用した低騒音軸流ファンの開発を行った。以下にその開発結果を報告する（登録特許<sup>(7)(8)(9)</sup>参照のこと）。

### 2. 開発品および実験装置概説

この度、開発した小型軸流ファンの外形形状を図 1 に示す。本開発品は、外形寸法 92×92×25.4 mm の DC ブラシレス軸流ファンモータであり、ファン、モータ、軸受等の主要部品の大半を従来品と共用化し、ベルマウスを成す環状壁部が一体的に樹脂成形

されるケーシングのみを変更することで、標準化および低コスト化を図っている。

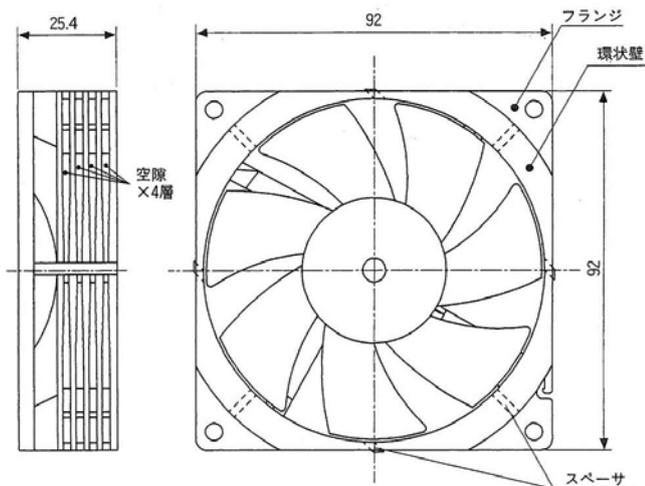


Fig.1 Outside view of developed low-noise fan motor

小型軸流ファンの送風性能としては、静圧-風量特性 (P-Q 特性) を JIS B8330、AMCA 210-74 に準拠した汎用的なダブルチャンバ方式の P-Q 特性測定装置にて測定した。流量は、ダブルチャンバ内のベンチュリノズル前後の圧力差から算出し、圧力は軸流ファン取り付け側チャンバ内の静圧を測定することで求めている。

また、騒音については、無響室内 (暗騒音 20dB-A 以下) にて、小型軸流ファンを ISO10302 に準拠したハーフサイズの騒音計測用プレナムに取り付け、各背圧条件下、ファン吸い込み口から 1m の位置でマイクロホンを用いて騒音計測し、A 特性補正を行っている。

### 3. 騒音分類と一般的な騒音低減技術

一般的によく知られているように、小型軸流ファンの騒音には図 2 に示されているような種類の騒音源がある。この中でファンやベルマウスなどに起因する騒音は、空力騒音と称し、その内訳は大別して離散周波数騒音と広帯域騒音 (別名乱流騒音とも言う) の 2 種類に区別される。

離散周波数騒音には、ファンの回転により誘起される圧力場がファンと共に回転することによって生ずる動翼回転騒音 (いわゆる Nz 音) と、静翼・支柱等の障害物が流れの上流あるいは下流側にあ

る場合に発生する干渉騒音があり、この二つの要因が支配的である。この二つの要因については、ファンと静翼・支柱といった構成が軸流ファンには必要不可欠である以上、基本的に発生回避は不可能である。従って、あとは対策として例えば弦節比を小さくするなど、いかに発生騒音のエネルギーレベルを小さくするか、あるいは騒音伝播の過程で減衰させるか、などといったファンや支柱の組合せ設計、あるいは使用される材料デザインに懸かっている。

次に広帯域騒音については、動翼の乱流境界層やその境界層が剥離した後の翼面上の圧力変動、また翼端における漏れ渦や翼後縁から放出される伴流渦等がその主要因として考えられる。これらはいずれも、直接的に動翼あるいはベルマウスから発生する渦音を要因とするため、ファン・ベルマウス等のデザインの工夫により渦発生を抑制することで低減も可能である。なお、具体的な騒音低減技術に関しては、前述の研究報告や大塚・藤中ら<sup>(10) (11)</sup>の初期の研究報告を参照されたい。

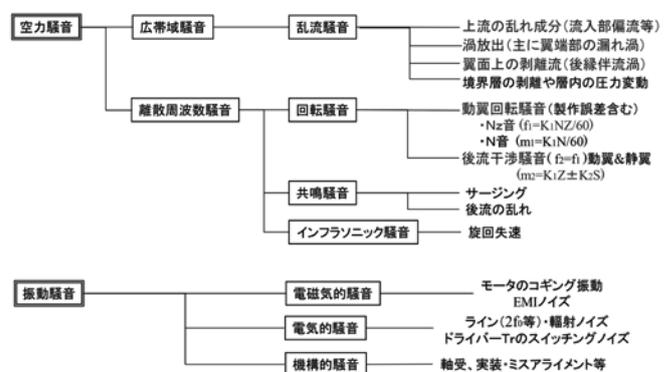


Fig.2 Classifications of fan-motor's noise

### 4. 開発品の構造的特徴

この度、開発した軸流ファンは、従来の小型軸流ファンモータとの形状的互換性を維持しながら、従来品では対応しきれなかった、送風抵抗の大きい高背圧下での特性を大幅に改善することに成功しており、送風抵抗の変動に対しても極めて優れた安定性を有している。以下に、開発品の構造的特徴を示す。

図 1 に示すように、開発品のケーシング形状は従来品とは異なり、環状壁部には外周からの空気の流入を可能にする空隙が、回転軸方向に 4 層設けられている。本環状壁の外周形状は、真円形状でも構成は可能で

はあるが、従来品との形状的互換性を維持するため図のように四辺を均等に削除した非軸対称形状を採用し、環状壁部に張出しの無いボックス形状を実現している。なお、環状壁の空隙部を支持するスペーサは、強度面を考慮し、環状壁の厚みが薄い四辺中央部と、四角コーナー部に計 8 箇所設けられている。さらに、四辺中央部のスペーサは環状壁外周部からわずかに外側へ張り出させることで、取付け用ネジを使用しないスナップイン方式の取付けにも対応できるように工夫されている。

## 5. 開発品の設計原理

以下、本開発品の設計原理とその空隙部の最適化について説明する。

### 5. 1 エジェクタ効果を利用する設計原理

図 3(a) は、従来ファン回転時における流れの状態を示している。軸流ファンモータには、図に示すように半径方向の翼端と環状壁との間に隙間があるため、正圧側から負圧側への流れが生じ、翼端負圧側に複雑な流れを伴う渦が生じる。この渦は、翼端漏れ渦と呼ばれ、特に背圧下における軸流ファンの送風性能や騒音特性にとって課題となる翼端近傍の渦発生、あるいは翼負圧面側の境界層剥離による後縁伴流渦の発生などに深く係わることが知られている。翼周りの渦発生や翼負圧面側の剥離現象は、流路内の送風抵抗によりファンにある程度の背圧が加わった状態で顕著に表れ、送風性能や効率を低下させると共に、渦発生や流れの剥離に伴う騒音も増加する。近年は、機器内の高密度実装に伴い筐体内の空気の送風抵抗が増加し、上述したような高背圧条件下での使用が頻繁になってきている。開発品はこの領域での特性の改善を目的とした改良が加えられている。

図 3(b) に、本開発品ファン回転時における流れの状態を示している。本開発品には、図 1 の外観図に示すように、環状壁の回転軸方向に 4 層の空隙が設けられ、主流のエジェクタ効果により生じた負圧が、空隙を通り外周から吸い込まれる空気流を促進し、翼端漏れ渦や翼の失速現象の原因ともなる翼負圧面の境界層剥離を抑制する。特に、広帯域騒音の主要因である翼端漏れ渦の発生が抑制され、同時に境界層剥離による翼の後縁伴流渦の発生も抑制できることから、空力騒音特

性および送風性能共に優位となる効果が期待できる。本設計原理と前記構成により、開発品は、翼周りの渦発生や翼の境界層剥離現象が抑制され、従来は効率が大きく低下していた高背圧条件下においても、送風性能と騒音特性を共に大幅に改善することに成功した。

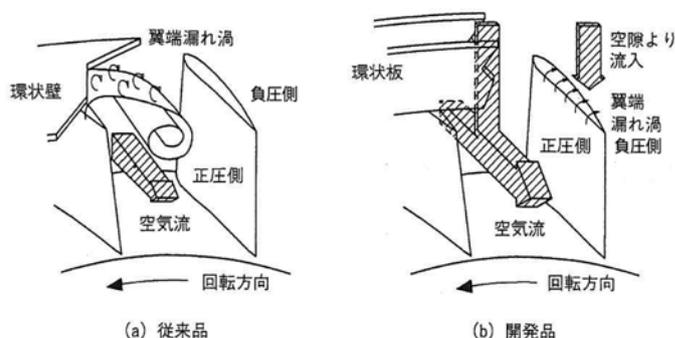


Fig.3 Principle illustration for ejector action of developed fan motor ((a) current type vs. (b) developed type)

### 5. 2 空隙の最適化検討

開発品は、背圧条件下においてもファンの性能を最大限に引き出すため、空隙部に対しては以下に示すような最適化検討を行っている。

#### 5. 2. 1 空隙幅 $w$ による吸い込み流れの層流化検討

図 4(a)、(b) は空隙内の空気の流速分布を示す概略図である。主流のエジェクタ効果により、空隙を通して外周から吸い込まれる空気流は、空隙幅  $w$  の大きさによってその速度分布が図に示すように変化する。空隙幅  $w$  を広くし過ぎると、図 4(b) に示すように空隙内の流速分布は乱流状態となり、その壁面近傍には乱流渦が発生する。この乱流渦が、環状壁内周に流入した際に、翼端漏れ渦の生成や境界層剥離を助長するため、ファンの空力性能を阻害し、場合によっては特性の悪化が懸念される。このため開発品は、空隙幅  $w$  を吸い込み流れが図 4(a) に示す層流状態となること、および壁面摩擦による流入抵抗が十分小さいこと、の両者を念頭に置いて最適化検討がなされている。空隙内の流れが乱流渦を発生しない状態、つまり層流状態に制御する条件としては、式(1)で表される。

$$w \leq \frac{v \cdot Rec}{V} \quad \dots (1)$$

ここで、式中においては、 $w$ :空隙幅、 $v$ :吸い込み空気流速、 $\nu$ :空気の動粘度、 $Rec$ :臨界レイノルズ数をそれぞれに表す。今回の開発品では、最適化検討の結果、空隙幅  $w$  を最大で 2.0mm ( $Rec=2000$  程度にて算出) に設定し、特性の向上を図っている。

5. 2. 2 半径方向寸法  $L$  に対する空隙からの吸い込み空気量の均等化検討

本開発品は、従来の軸流ファンとの形状的互換性を確保するため、環状壁の外周形状としては四辺を均等に削除した非軸対称形状を採用し、環状壁部の張出しの無いボックス形状を実現している。しかしながら、図 5 (a) に示すように、空隙幅  $w$  を外周形状全てにおいて統一したままボックス形状にすると、環状壁の半径方向寸法  $L$  が短い部分では、壁面摩擦による流入抵抗が他の部分より小さくなることで内外周の圧力差  $\Delta p$  が減少する。一方逆に、その箇所における吸い込み空気量は大きくなり、結果的に内周側から見た吸い込み流量は周方向で変化し、不均一な流入状態(つまり偏流が存在)となるため空力・騒音特性的には好ましくない。そこで本開発品は、図 5 (b) に示すように、環状壁の半径方向寸法  $L$  が短い部分では意図的に空隙幅  $w$  を絞り込むことで吸い込み空気量を全周方向で均等化し、非軸対称形状の空力・騒音特性への影響を打ち消している。

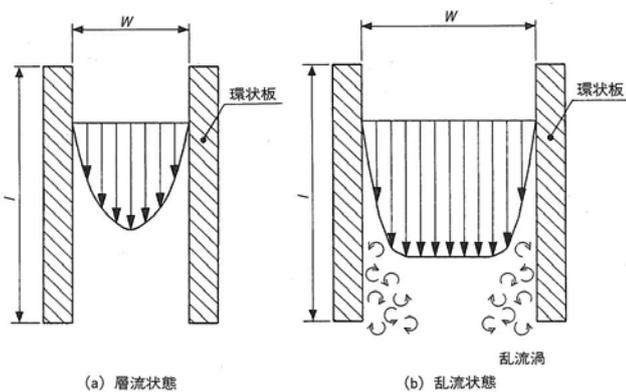


Fig.4 Illustration for velocity distributions in the inlet air gap ((a) laminar flow vs. (b) turbulent flow)

ここで、上記吸い込み空気量を等しくする条件として、空気の慣性力と体積力、空隙内入口・出口での空気流の乱れ等を無視するとし、図 6 に示すようなポアズイユ流れによる空気の流速分布を仮定すれば、ナビエ・スト

ークスの方程式、およびニュートンの粘性方程式より式 (2) が導出される。

$$v = \frac{1}{2\eta} \cdot \left( -\frac{\Delta p}{L} \right) \cdot (y^2 - wy) \quad \dots (2)$$

これを空隙幅  $w$  の長さで定積分すると、以下に示す式(3)が導出される。

$$Q_w = \int_0^w v dy = \frac{w^3}{12\eta} \cdot \left( \frac{\Delta p}{L} \right) \quad \dots (3)$$

ここで、 $v$ :吸い込み空気流速、 $Q_w$ :吸い込み空気流量、 $w$ :空隙幅、 $L$ :環状壁の半径方向長さ、 $\eta$ :空気の粘性係数、 $\Delta p$ :内外周の圧力差を示す。従って、吸い込み空気流量  $Q_w$  を一定にする条件式は、以下の式(4)となる。

$$\frac{w^3}{L} = const. \quad \dots (4)$$

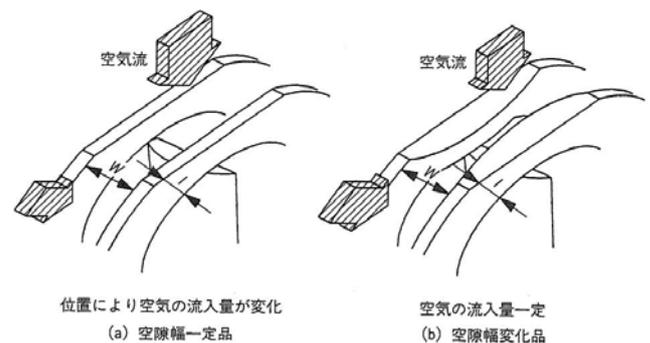


Fig.5 Schematic illustration of the flow transition with changing the inlet air gap  $w$  for radius length  $L$  ((a) constant  $w$  vs. (b) transformed with  $L$ )

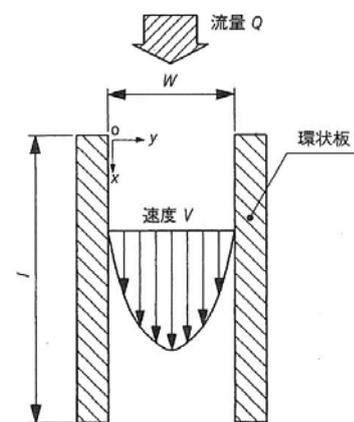


Fig.6 Illustration for velocity distribution in the inlet air gap with Poiseuille flow

図7は、この最適化式に則り、環状壁の半径方向長さ  $L$  に従い空隙幅  $w$  を適正化したボックス形状ファンと、空隙幅  $w$  が一定 (2.0mm) のボックスファンとの各種特性を比較した結果である。図より、最適化品と空隙幅一定の角型ファンとの特性を比較すると、風量で最大10%程度の増加(@静圧 2 mmH<sub>2</sub>O)、騒音で約 2dB-A の低減(風量@0.4~1.25m<sup>3</sup>/min の広範囲にて)、さらにモータ効率を含むファンモータの全効率  $\eta$  は、10%の向上(最高全効率が9.8%⇒ 10.8%)などの性能向上が見られた。また、環状壁の外周形状に丸型形状を採用した初期オリジナルモデルとの比較においても、最大風量付近の騒音が幾分高くなる以外の性能差は無く、背圧下の実使用領域におけるボックス形状化による特性悪化を、ほぼ改善することに成功している。

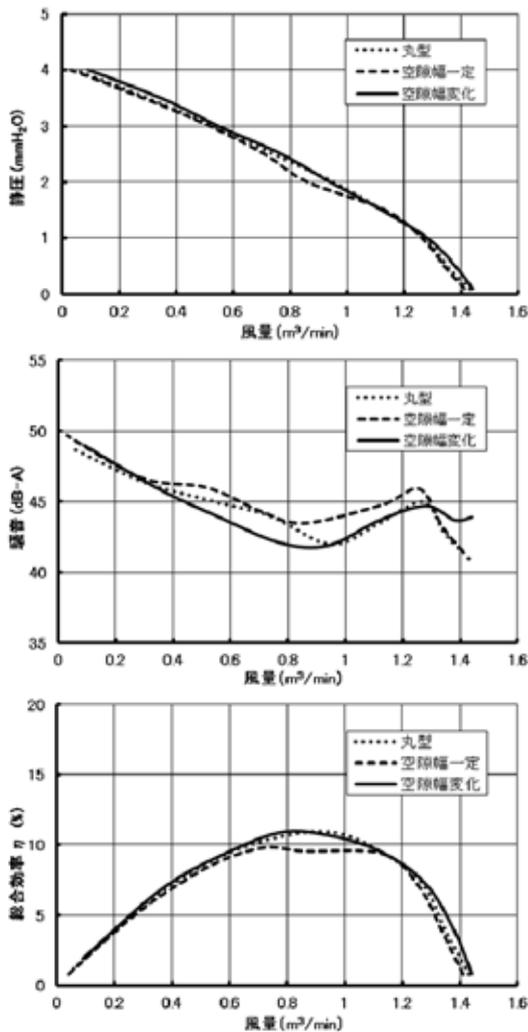


Fig.7 The flow rate vs. Static pressure, Noise level & Total efficiency (Compared with Circle type and Squared & Constant  $w$  type, Squared & Transformed with  $L$  type)

## 6. 開発品の送風性能および騒音特性

図8および表1に、前記最適化に対応させた開発品の送風性能と騒音特性を従来品と比較し表している。図および表に示す通り、本開発品は最大静圧と最大風量は従来品より若干低下するものの、近年、特に使用が増大している高背圧下における性能が高く、一般的な使用域である最大風量の30~70%においては約30%もの風量増加と、4 dB-A程度の騒音低減を同時に実現する結果となった。また、DCモータ部の効率を含んだ軸流ファンモータの最高全効率  $\eta$  は、従来品に比較して約10%向上し、特に高背圧下で使用した場合には従来品比で約18%の効率向上が確認されるに至った。

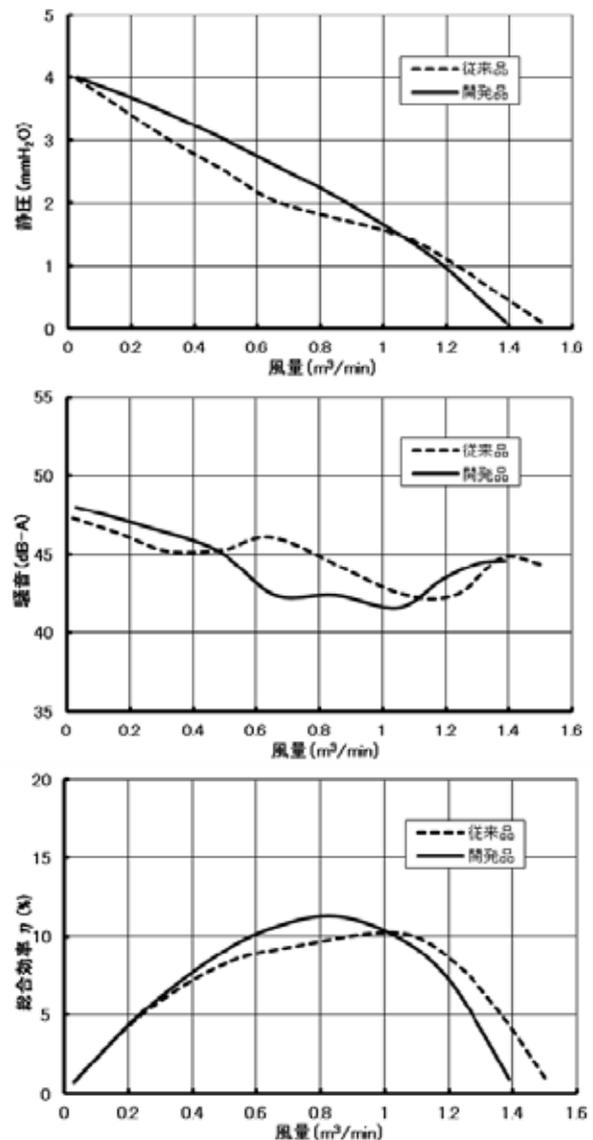


Fig.8 The flow rate vs. Static pressure, Noise level & Total efficiency (Compared with Current type and Developed type)

一方、現実的な置換え用途を想定した風量・静圧が規定された送風条件下で比較した場合には、開発品は従来品よりファン回転数の低減が可能のため、最高で6~7dB-A程度の騒音低減と、10%程度の消費電力低減を同時に実現する画期的効果が期待できる。その上、開発品は、従来品との形状的互換性を確保しており、従来品からの置換えにより、筐体セット側の部品を一切変更することなく、送風性能の向上や低騒音化、あるいは低消費電力化等の効果を得ることが可能となる。

Table 1 Comparison of Characteristics

	開発品	従来品	従来品比
風量 (at 2mmH <sub>2</sub> O)	0.88 m <sup>3</sup> /min	0.67 m <sup>3</sup> /min	+30%
騒音 (at 0.7m <sup>3</sup> /min)	42dB-A	46dB-A	-4dB-A
最高効率 (含むモータ効率)	11.1%	10.1%	+10.0%
最大風量	1.40 m <sup>3</sup> /min	1.50 m <sup>3</sup> /min	-6.5%
最大静圧	4.00 mmH <sub>2</sub> O	4.05mmH <sub>2</sub> O	-1.2%

## 6. 結 言

以上のように、機器や筐体の小型化・高密度化に対応し、高背圧下における従来の軸流ファンの特性を大きく上回るDCブラシレス軸流ファンモータの開発を実施し、その送風性能や騒音特性の優位性が実験的に確認された。本開発品のDCブラシレス軸流ファンモータは、この度の外形寸法92×92×25.4 mmの製品開発を始めとし、従来品と同様な40×40×20 mm~120×120×38 mmの各ボックスサイズをラインナップし、ES (Eco Silent) ファンとしてシリーズ化され既に量産化されている。

以下、本開発品の特徴と性能向上結果を列記する。

- (1)高背圧下(送風抵抗大の場合)における風量を従来品比で最大30%増加。
- (2)高背圧下の騒音を従来品比で最大4dB-A低減。
- (3)高背圧下の全効率を従来品比で最大18%向上。
- (4)従来のファンモータとの置換え可能な角型形状を採用。さらに、環状壁に4層の空隙を設けた特殊な構造ながら従来品と同等の生産性を確保。

## 参考文献

1. Fukano, T., et al, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B, Vol.51 No.466 (1985), pp.1825-1832
2. Fukano, T., Turbomachinery, Vol.13, No.12 (1985), pp.730-738
3. Fukano, T., et al, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B, Vol.69 No.685 (2003), pp.2010-2016
4. Kamaya, S., et al, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B, Vol.56 No.531 (1990), pp.3408-3412
5. Ito, T., et al, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B, Vol.72 No.715 (2006), pp.670-677
6. Sasajima, T., et al, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B, Vol.77 No.774 (2011), pp.255-263
7. Ohtsuka, S., United States Patent, Patent Number: 5707205(Date of Patent: Jan. 13, 1998)
8. Ohtsuka, S., and Fujinaka, H., United States Patent, Patent Number: 6132171(Date of Patent: Oct. 17, 2000)
9. Ohtsuka, S., and Fujinaka, H., Japan Patent, Patent Number: 3483447(Date of Patent: Oct. 17, 2003)
10. Ohtsuka, S., et al, National Technical Report, Vol.37, No.2 April 1991, pp.181-188
11. Fujinaka, H., et al, Matsushita Technical Journal, Vol.44, No.2 April 1998, pp.137-141

# 技 術 論 文

## 大径ロール用摩擦圧接部の強度特性の改善に関する研究 Study on Improvement of Strength Characteristics of Friction Welding Section for Large Diameter Roll



技術開発センター  
商品・生産技術開発室  
主任 近藤 加寿心  
Kazusi Kondou

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

本社  
総務部付  
古田 博昭  
Hiroaki Furuta

技術開発センター  
副センター長  
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

当社では、平成 26 年から摩擦圧接法を用いた CPC ハイスロールの製造を行っており、多くの棒鋼・線材用圧延メーカーから当社ロールの使用実績が認められ、現在ではホットストリップミル向け大型ワークロールへの適用拡大のため、新しい CPC 製造方法と摩擦圧接の改善の検討を行っている。当初、小径ロールの圧接条件を大径ロールへ適用したところ、圧接部の延性の低下が見られた。圧接部を調査したところ細かい介在物の凝集が延性の低下を引き起こしていることが判明した。そこで、冷却機構を備え圧接部の温度上昇を抑えたところ、細かな介在物の凝集が抑制され延性の低下を防ぐことができた。また、熱処理温度( $\gamma$  化処理温度)を高くすると熱処理後の組織が均一となり延性の低下を防ぐことが確認された。

### Synopsis:

FUJICO has been producing the HSS (high-speed steel) work rolls with the combination of CPC (Continuous Pouring process for Cladding) and friction welding technology since 2014. These rolls had been widely used at the steel bar and wire rod rolling. Recently we have been trying to produce work rolls for hot strip mill using the new CPC method and the improved friction welding technology. The friction welding conditions for small diameter rolls caused ductility reduction in large diameter rolls. As a result of investigation for the friction welding part with different conditions, the aggregation of small inclusions caused ductility deterioration. Therefore, suppression of friction welding temperature rising by using cooling mechanism prevents aggregation of small inclusions, and ductility deterioration. In addition, the heat treatment at high temperature homogenizes the microstructures and prevents ductility deterioration in the friction welding position.

### 1. 緒言

製鉄所における圧延工程では、省エネや品質向上の目的のため、これまで以上に低温、高圧下での圧延が実施されてきている。そのため、使用される圧延ロールでは、ロール胴部の品質や性能改善と同じく、軸部の品質や性能改善も重要な課題となっている。当社では、CPC 法で製造する圧延用ハイスロールを対象に、

平成 26 年から摩擦圧接法を用いたロールの軸接合を採用してきており、従来の狭開先溶接法<sup>1), 2)</sup>による軸接合に代わる新しい技術として、軸部の品質や性能の改善に取り組んでいる。棒鋼・線材用の圧延ロールにおいては、ロールの軸接合は、 $\phi 120 \sim \phi 350 \text{mm}$  程までのサイズが主流であり、Fig.1 に示す摩擦圧接装置を用いて、Fig.2 に示すように摩擦圧接による軸接合

が実施されている。このように CPC 製法で製造した胴部に摩擦圧接による軸接合を実施した圧延ロールは、高い評価を得ており多くの圧延メーカーで採用されている。

さらに、近年当社ではホットストリップミル向けの大径ワークロールの軸接合部に関して、更なる高強度化を目指している<sup>3), 4)</sup>。そこで、今回は大径品(φ500mm～φ650mm)の接合部の強度特性を改善するため実施してきた内容について報告する。

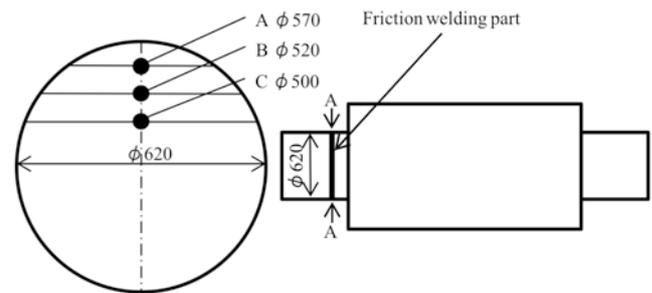


Fig.3 Schematic diagram showing sampling position for tensile test

## 2. 大径摩擦圧接部の強度特性

大径品(φ500mm～φ650mm)の摩擦圧接を実施するに当たり、当初は棒・線・形鋼材向けの圧延ロールの軸径サイズ(φ120～φ350mm)での圧接条件を参考にして、大径ロールへ適用することにした。摩擦圧接に用いた素材はφ620mmのSCM440材であり、圧接が完了後に、Fig.3に示す位置から引張試験片(JIS 4号)を採取し引張試験を行った。その結果をTable1とFig.4に示す。

φ350mmサイズの圧接条件を大径ロールでの圧接へ適用した場合、Fig.4のように採取位置によって強度レベルは変わらないものの、伸びや絞りに関しては、外径が大きく外周部に近くなるほど値が低くなり、延性が低下している傾向が確認された。そのため、大径ロール摩擦圧接部(φ500以上の大径ロールの軸接合部)の延性低下の要因を検証することとした。

Table1 Tensile property of friction welding part

Result \ Sample	A	B	C
Collection position (φ mm)	570	520	500
Elongation (%)	3.2	10.0	14.6
0.2% proof stress (MPa)	686	652	687
Tensile strength (MPa)	790	832	898

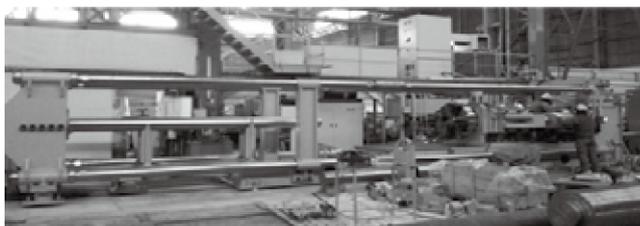


Fig.1 Photo showing developed friction welding device

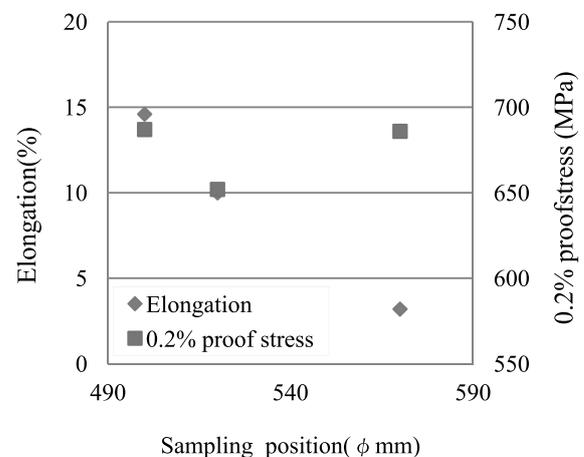


Fig.4 Relations between tensile property and sampling position

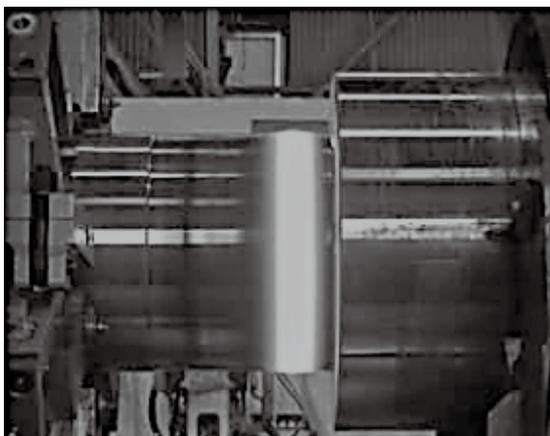


Fig.2 Photo showing friction welding situation (φ340)

## 3. 大径摩擦圧接における延性低下の要因検証

### 3.1 引張試験片の観察

Fig.5は、2章で実施した引張試験片の破面である。Fig.5(b)に示す伸びの高かったCでは、中央部に黒色に見える延性破壊域とその周りの銀色の脆性破壊域を呈した破面が確認され、試験片もネッキングを起こして十分な伸びを伴って破断していた。これに対し、Fig.5(a)に示す伸びの低かったAでは、延性破壊領域(黒色部)は層状を示し、その周りが脆性破壊域の銀色の破面を示し、試験片断面積の減少も小さく、伸びが

低かったことがうかがえる。

黒色に見える延性破壊域について、A、C それぞれを3次元レーザー顕微鏡で観察した結果を Fig.6 に示す。Fig.6(a)に示す伸びの低かった A の層状の延性破壊域では、白い球状の介在物と思われる物が多く観察された。Fig.6(b)に示す伸びの高かった C では、白い球状の介在物はほとんど確認されなかった。さらに、A の破面を切断し破断面近傍を3次元レーザー顕微鏡で観察したところ、Fig.7 のような球状の微小介在物の凝集が確認できた。

これらのことから、伸びの低かったサンプル A では、摩擦圧接の過程で何らかの微小介在物の凝集が層状で発生したと推定される。微小介在物が多く存在する層状の領域で、比較的早期に延性破壊が起きてボイドが連結することでき裂状となり、その後脆性的に破壊されたため、本来の伸びを伴って破断する前に試験片が破断したと考えられる。

次に、延性低下の要因と考えられる微小介在物の発生因子について検証を行った。

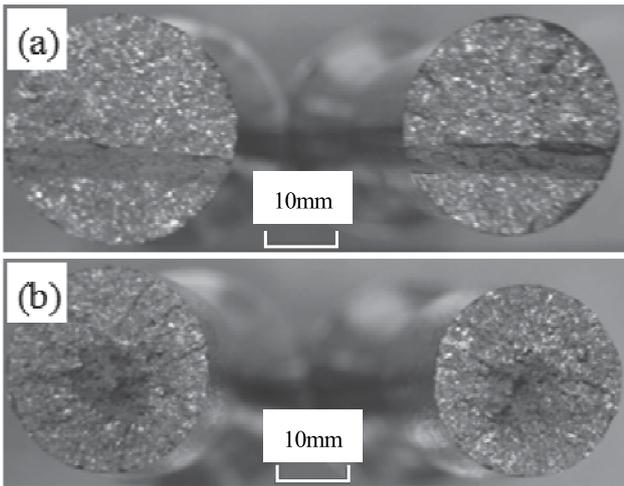


Fig.5 Photos showing fracture surface (a) sample A, (b) sample C

### 3.2 微小介在物発生の原因検証

今回、大径の摩擦圧接において観察された球状の微小介在物はこれまでの小径ロールでの摩擦圧接では発生していなかった。また、大径ロールの摩擦圧接時の接合部の温度が 1500°C 付近に到達しており小径に比べ約 150°C 高かった。以上のことから、球状介在物の発生には接合部の温度が影響しており、接合部の温度上昇により発生した酸化物ではないかと推定した。

そこで、SCM440 鋼材を用いて酸化物の発生を確認するための加熱テストを行った。Fig.8 に示すような幅 3mm、深さ 10mm のスリット①から③(20mm 間隔)を加工した SCM440 鋼材を試験片とした。試験片を回転させながら①が 1500±30°C で保持されるよう火力調整を行い 1 時間プロパンバーナーで加熱した。試験中

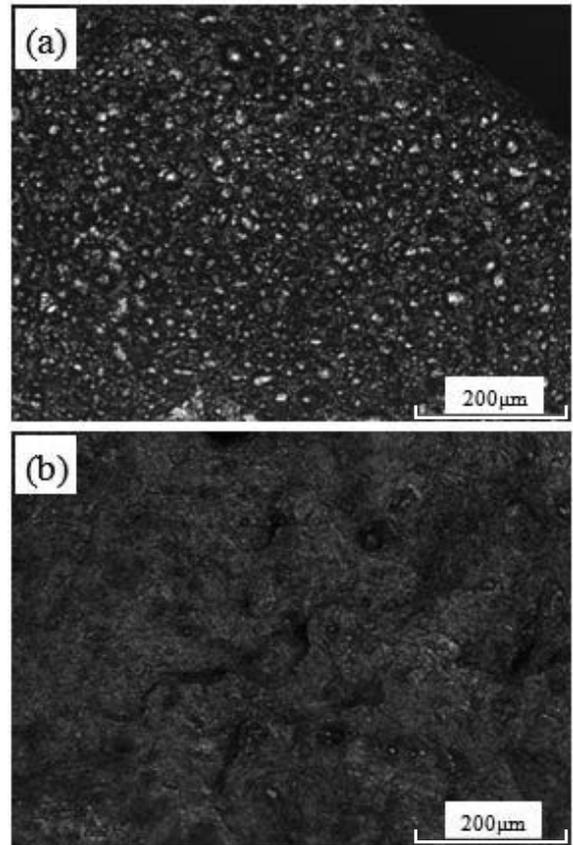


Fig.6 Photos showing macrostructures of fracture surface (a) sample A, (b) sample C

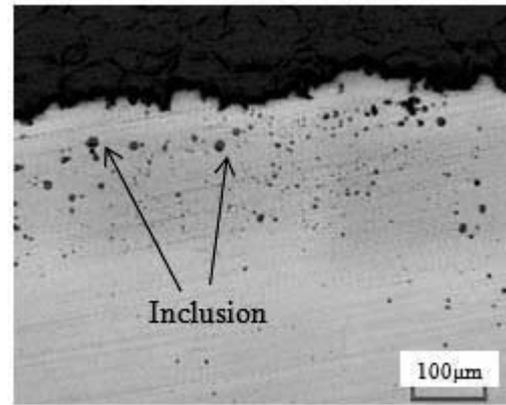


Fig.7 Microstructure showing near fracture surface of friction welding part

サーモグラフィーで①から③の温度をそれぞれ計測したところ、①約 1500°C、②約 1400°C、③約 1300°C であった。冷却後切断し①から③部分の酸化状況を 3次元レーザー顕微鏡にて観察した結果を Fig.9 に示す。約 1500°C まで温度が上昇していたスリット①付近では圧接部で確認された球状酸化物と類似したものが観察された。また、スリット付近の温度が下がるにつれて球状酸化物は確認されなかった。以上より、摩擦圧接部の温度上昇を抑えることで球状酸化物の発生を低減可能であると考えられる。

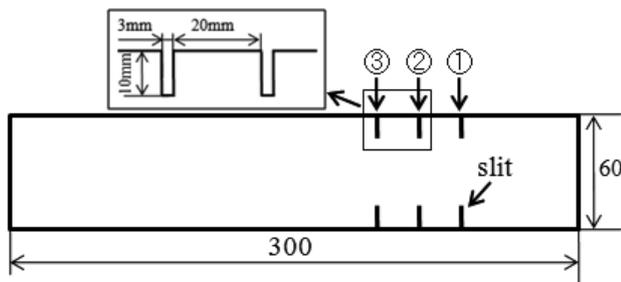


Fig.8 Schematic image showing shape of specimen for high temperature oxidation test

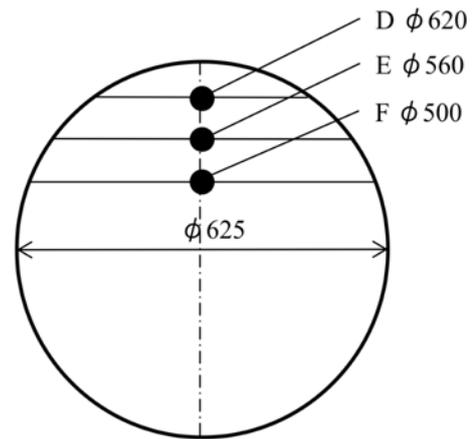


Fig.10 Sampling position of test piece

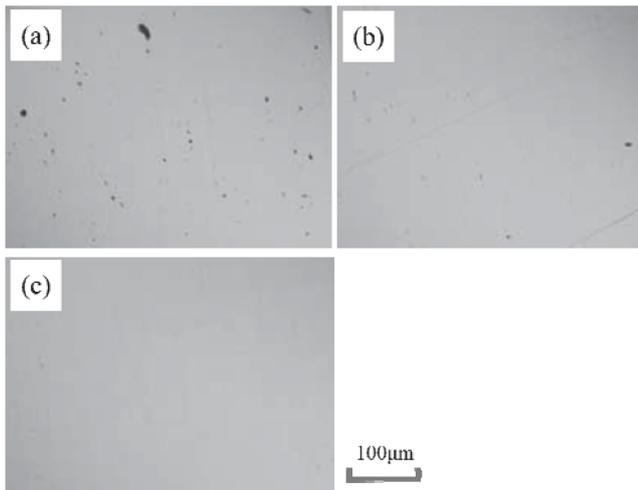


Fig.9 Macrostructures showing oxidation state (a)slit ① about 1500°C, (b)slit ② about 1400°C and (c)slit ③ about 1300°C

Table2 Quality and strength of friction welding part with cooling

Sample	D	E	F
Result			
Collection position (φ mm)	620	560	500
Elongation (%)	12.2	13.0	12.6
0.2% proof stress (MPa)	675	683	687
Tensile strength (MPa)	873	881	882

#### 4. 改善条件における大径摩擦圧接での強度特性

##### 4.1 摩擦圧接条件の改善

3章にて述べたように、圧接部の延性低下の原因と考えられる球状酸化物は接合部の温度上昇(1500°C域)により発生すると考えられる。そこで、冷却機構を備え圧接部の温度上昇を制御した(1300°C域)条件での摩擦圧接をφ625mmのSCM440材を用いて行った。圧接が完了後に、Fig.10に示す位置から引張試験片(JIS4号)を採取し引張試験を行った。その結果をTable2とFig.11に示す。外周部においても延性の低下は確認されず、接合部の温度上昇を抑えることで、延性が改善される結果となった。サンプルDの破断面をFig.12示すが、Fig5(b)で確認されたような破断面の中央に延性破断部がある延性の高い破面であった。また、サンプルDの延性破壊域と破断面近傍の切断面を3次元レーザー顕微鏡で観察した結果をFig.13示すが、微小介在物の凝集は存在しなかった。

以上の結果から、接合部の温度上昇を制御することで介在物の発生(特に細かい介在物の凝集)が抑制され、延性の低下を抑制することができたといえる。

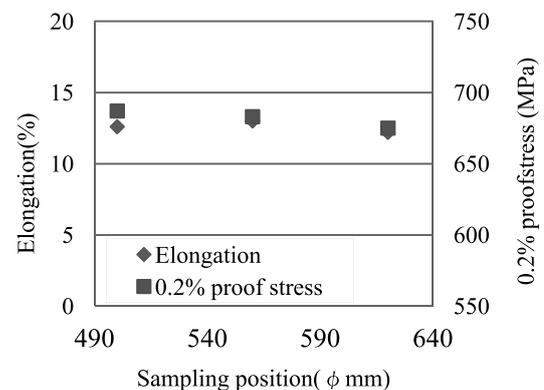


Fig.11 Relationship between tensile property and sampling position



Fig.12 Photo showing fracture surface of sample D

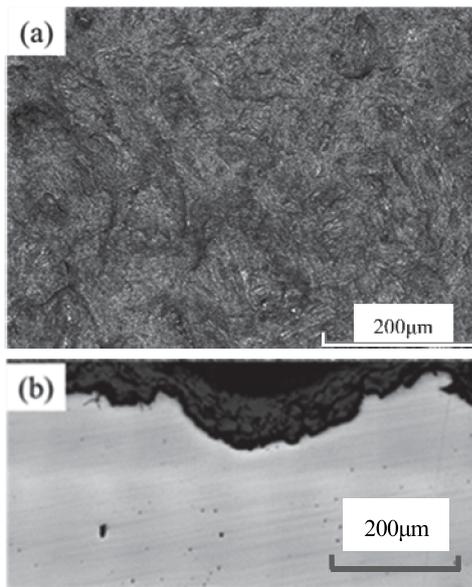


Fig.13 Observation result of 3 dimensional laser microscope (a) ductile fractured part and (b) cut surface

#### 4.2 熱処理による組織、強度改善

最後に、大径ロールの摩擦圧接部の強度改善の取り組みの一環として、摩擦圧接後の熱処理温度が圧接部の特性に及ぼす影響の調査も行ったので報告する。

φ 500mm の SCM 材を用いて摩擦圧接を行った後、Fig.14 に示す位置から引張試験片(JIS4 号)を採集した。G から I は通常の熱処理温度、J から L はより高い温度で熱処理を行った後それぞれ引張試験を行った。試験結果を Table3、Fig.15 に示す。熱処理温度を上げた J~L の試験片では圧接部の延性が改善されることが確認できた。

また、熱処理温度の違いによる圧接部の組織の違いを Fig.15 に示す。エッチングはナイトル腐食液で行った。熱処理温度が高いと圧接部が比較的均一な組織となっているのに対し、通常の熱処理温度の場合、白色の粗い組織が一部確認された。この白色組織はフェライトであり、周辺組織はベイナイトで構成されていると考えられる。なお、マイクロビッカース計にて白色部と周辺の組織の硬度をそれぞれ 3 点測定した結果、白色部の硬度は HV180 前後、周辺の硬度は HV220 前後であった。

通常の熱処理では、摩擦圧接時の温度上昇によって成長した粗い結晶粒がそのまま残存してしまい、ここでは大きな粗いフェライト相となって観察されたと推定される。摩擦圧接後により高い温度で熱処理を行うことで、圧接部は比較的均一な組織となりやすく、延性を改善する効果があったと考えられる。

Fig.17 は当社独自設計の大径ロール対応摩擦圧接機と大型ワークロールの摩擦圧接状況である。本稿で述べてきたように、大径ロールの摩擦圧接技術の改善に

よって、当社では板圧延用の大型ワークロールの軸接合も可能となった。なお、製造したワークロールは実際の高圧下環境で問題なく使用され続けていることを付言する。

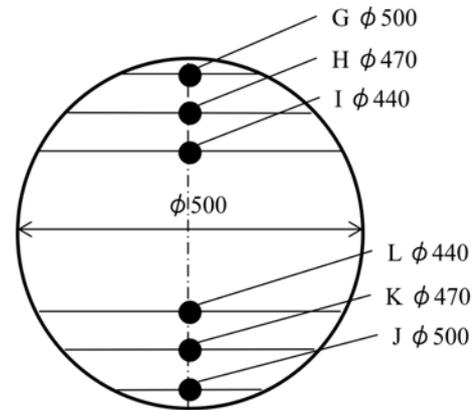


Fig.14 Sampling position of test piece

Table3 Quality and strength of friction welding part

Sample	G	H	I	J	K	L
Result						
Heat treatment temperature	Conventional			Developed		
Collection position (φ mm)	500	470	440	500	470	440
Elongation (%)	6.0	9.8	11.6	11.6	12.4	12.0
0.2% proof stress (MPa)	599	601	596	622	618	624
Tensile strength (MPa)	767	760	758	801	775	785

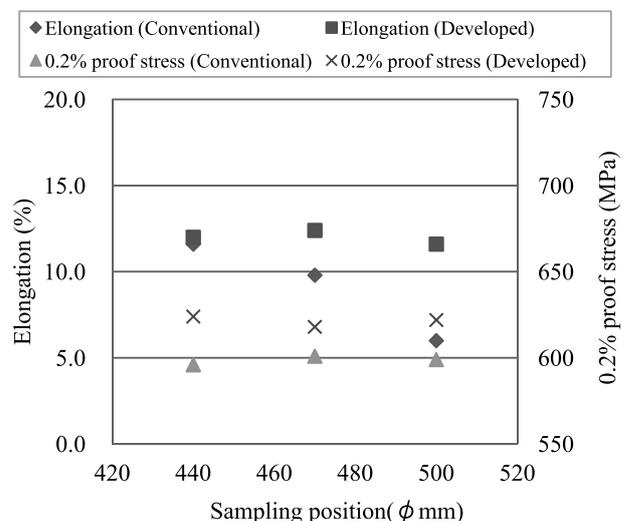


Fig.15 Relations between tensile property and sampling position on heat treatment temperature

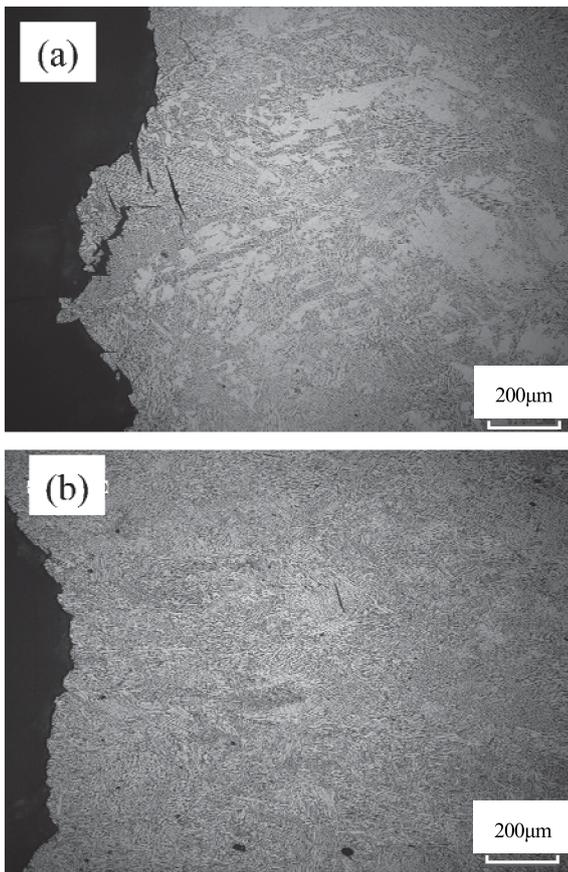


Fig.16 Microstructures of friction welded portion (a) normal temperature and (b) high temperature

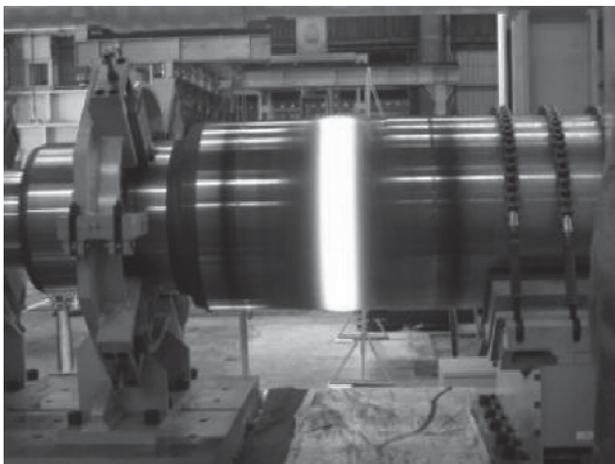


Fig.17 Photo showing friction welding of work roll for hot strip mill

## 5. 結言

これまでに得られた試験結果を要約すると、次の通りである。

- 1) 既に事業としてスタートしていた小径ロール( $\phi$  120mm $\sim$  $\phi$  350mm)の圧接条件を、大径ロール( $\phi$  500mm $\sim$  $\phi$  650mm)の圧接条件へそのまま適用したところ、圧接部外周の延性が低いという問題が発生した。
- 2) 大径摩擦圧接における延性低下の要因を検証したところ、延性の低い破面では帯状の延性破壊領域が確認された。また、このような破面では酸化物と思われる球状の介在物が多数確認された。球状酸化物が発生し凝集した個所では早い段階でポイドが連結しき裂状となることで脆性的に破壊すると考えられる。
- 3) 延性低下の要因である酸化物が発生する原因を調査するため、SCM440 で高温酸化テストを実施した。接合部の表面温度が約 1500 $^{\circ}$ Cまで上昇した場合、圧接部で観察された物と同様の球状酸化物が確認された。また、接合部の表面温度を約 1300 $^{\circ}$ Cまで制御することにより球状酸化物の発生は確認されなかった。
- 4) 高温酸化テストの結果から、圧接部の温度上昇を 1300 $^{\circ}$ C域に制御して大径摩擦圧接テストを行ったところ、圧接部の球状酸化物の発生が抑制され延性の低下を防ぐことができた。
- 5) 摩擦圧接後、熱処理を行った組織を観察するとベイナイトとフェライトの組織が観察された。そこで、より高い温度で熱処理( $\gamma$ 化処理)を行うことで圧接部はより均一な組織を得ることができ、圧接部の延性の低下を防ぐことができた。

## 参考文献

- 1) 大野、芳谷、尾崎：フジコー技報 No.10(2002) 48
- 2) 大野、嵩、尾崎：フジコー技報 No.14(2006) 26
- 3) 木村、園田：フジコー技報 No.21(2013) 53
- 4) 園田、花田、牟、姜、永吉：フジコー技報 No.23(2015) 25

# 技術論文

## SiC セラミックスの大幅適用拡大のための 新 2 段反応焼結法の開発

New Development of Two-Step Reaction Sintering Method  
Enabling Widely Expanded Applications for SiC Ceramics



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

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

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

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

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

### 要 旨

高温構造部材や高摩耗環境部材の耐久性の向上を目的として、耐摩耗性、耐熱衝撃性、耐腐食性に優れ、かつ軽量である炭化ケイ素 (SiC) セラミックスの適用拡大を可能にするため、新しい 2 段反応焼結法を開発した。その特長は、複数部品の一体化による複雑形状製造を可能にする接合技術と、SiC セラミックスへの高い導電性の付与による放電加工での寸法仕上げを可能とする精密加工技術である。この技術確立により従来の製造方法にある製作形状の制約が解消され、SiC セラミックスへの部材置換による大幅な適用拡大が実現でき、保全コストの削減などの様々な課題解決が期待される。本稿では、新しい製造工程の開発までの成果と、その試作品を用いた実装評価から得られた結果を報告する。

### Synopsis:

Silicon Carbide (SiC) has the good characteristics such as low density, superior abrasion resistance, high thermal shock resistance and high corrosion resistance. Therefore, SiC ceramics are expected to be applied widely to increase the durability of various structural facilities, which are used in the severe environment of high temperature and high abrasion hereafter. In order to achieve the purpose, new type two-step reaction sintering method is developed in this study. Various SiC parts can be bonded by this new sintering method and these SiC ceramics products with high electrical conductivity can be precise machined by electric discharge machine (EDM). The developed method can solve the machining problems of products by conventional procedure method so that SiC ceramics applications can expand widely. And low preservation costs will be realized in the future.

### 1. 緒言

製鉄所の熱間圧延工程等の高温鋼材の搬送ローラーや圧延ロール、発電所や焼却施設等の粉末ダストを伴う排気ダクト（特に配管エルボ部）等には、高温構造用部材や高耐摩耗性部材が多用されている。しかし、現在使用されている金属およびセラミックス複合部材（高クロム鋳鉄系、ハイス系、超硬 WC-Co 系等）は、高温雰囲気では使用

状況によって軟化、腐食および熱歪みにより性能が著しく低下する場合があります、1ヶ月～半年毎に交換が必要となっている。このことにより事業者は多大な設備保全コストや設備休止が大きな課題となっているのが現状である。この課題を解決する方法の一つとして、現行の硬化肉盛溶接品からより耐用の優れたセラミックスへの転換による部材の長寿命化が望まれている。当社では、これまで

炭化ケイ素 (SiC) の性能に着目して製造方法の研究を行ってきた<sup>1,2)</sup>。SiC は耐摩耗性、耐熱性に優れると共に、また耐食性、低熱膨張、高熱伝導などの特性を持つ。このように SiC は多くの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され、各所で利用されている<sup>3)</sup>。

しかし、SiC に関わらずセラミックスの場合、金属との接合や形状加工が極めて困難であり、適用はプレス成形可能な形状に限定され、多様な要求形状に対応できていない。それでもセラミックスを適用する場合、一般的に加熱加圧の環境下で製造するため、焼結前後の体積収縮を考慮した成形用モールドを用意して、大量に生産をしなければならない。焼結後の製品寸法公差を満足するには、金型寸法を調整しつつ焼結後の寸法への合わせ込み作業が必要となる。微細な寸法調整は磨き加工が必要となる。そのため、少量品や大型部材の製造は高コストとなり、また表面の研削傷が発生しやすくなる。このように製造時の形状制約のために、適用がなされていない部材は潜在的に多くあると考えられる。

上記背景より当社では、2 段反応焼結法を応用し形状の自由度を高めた製造技術を開発した<sup>4)</sup>。その技術を用いて SiC セラミックスの適用拡大を図った。本稿では、方法確立までの研究結果と、その試作品での実機評価から得られた実績を報告する。

## 2. 研究内容と結果

### 2.1 新規の 2 段反応焼結法

Fig.1 に新しく開発した 2 段反応焼結法による SiC セラミックスの作製工程を示す。一般的に反応焼結法による SiC の作製は、C 粉末をベースに配合したプリフォームに Si 系合金を反応させて SiC 化を行う方法である。

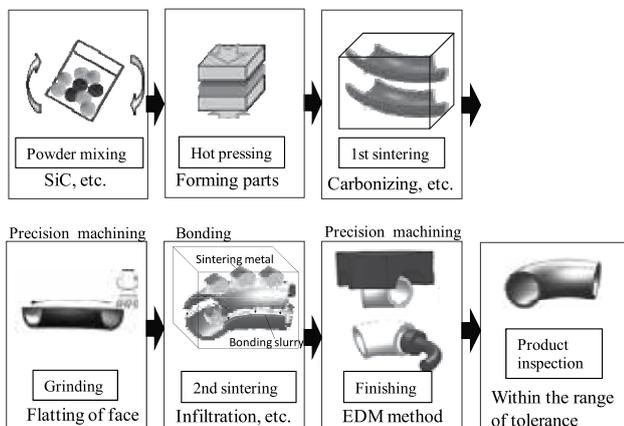


Fig.1 Process of new two-step reaction sintering method to product SiC ceramics

この工程の前段に炭素化および予備反応焼結を行うこと、原料に SiC を使うこと、含浸剤に Fe-Si 合金を使うことを特長として、必要に応じて部品の接合を同時に行い、最終寸法への仕上げは放電加工 (Electric Discharge Machining: EDM) による寸法調整が可能になった新しいプロセスを確立した。

工程順序として、原料粉末の混練、プレス成形、1 次焼結、1 次加工および接合準備、2 次焼結、仕上げ加工とする。1 次焼結はバインダーである樹脂の炭素化、2 次焼結は含浸金属中のケイ素 (Si) と 1 次焼結体内の炭素 (C) との SiC 反応が主目的である。

また、これまでの研究の結果、1 次から 2 次の焼結までの体積変化率は 0.06% 以下と最小化が可能であり、ほとんど歪が発生することがなくニアネットシェイプ焼結法になった。そのため、1 次焼結後に最終寸法に近い形状に加工することで、2 次焼結後の仕上げ加工の時間が削減され加工コストを低減することができる。このことは接合における部品間の歪を解消することとなり、形状の自由度を高めることが可能になった。

さらには、これは 1 次焼結体に対応した専用の加工チップの開発、2 次焼結体に対しては導電性を改善することで放電加工を可能にした。いずれもそれぞれの材質において加工条件の最適化を行うことで、高い精密加工の技術を確立することができた。以下にこれらの研究結果を報告する。

### 2.2 接合技術の確立

接合境界部の組織を部品本体と一体化するために接合補助剤を開発した。成分は焼結後に本体と同組織になるように調整し、Fig.2 のようにスラリー状にして接合部に塗布する。



Fig.2 Slurry of bonding agent

曲がったパイプ状の製品の場合、プレス成形ができない。このような形状では通常液状化材料を流し込むしか手段がなく、加圧成形ができないため気孔率が高い状態の製品とならざるを得ない。そこで接合法を適用することにより、プレス成形と同じような強度を得ることができる。Fig.3 に接合法の模式図とその接合境界部の顕微鏡観察写真を示す。パイプは半円ずつの部品としてあらかじめ作製しておき、2

次焼結時にパイプ状にする。ここで接合状態の基準として、マイクロ組織の調査において、気孔が確認される場合は接合されていないと判断する。ただし、非接合部の健全な場所においても、 $5\mu\text{m}$  以下の気孔が存在することから、接合部での気孔サイズの目標を  $5\mu\text{m}$  以下とした。

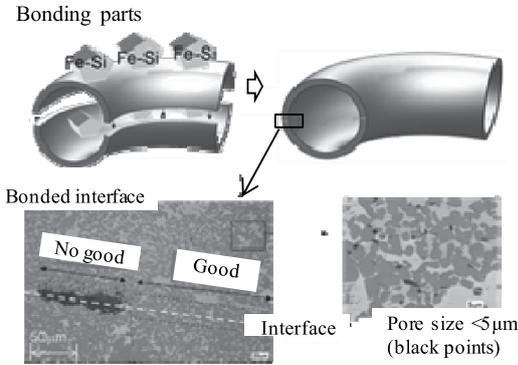


Fig.3 Schematic figure showing bonding process and microstructures of bonding

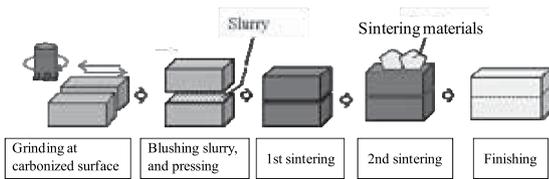


Fig.4 Illustration showing bonding process

小型サンプルの事例としての接合工程を Fig.4 に示す。1 次焼結を終えたサンプルの接合面を開発した SiC 製の加工用チップを用いて平面加工した。加工チップの研究結果は後述するが、加工面粗度は  $Ra\ 2.2\text{mm}$  となった。この面に Fig.2 に示したスラリー状の接合補助剤を塗布し、隙間が生じないように圧着した。その後は再度 1 次焼結工程に戻し、2 次焼結を行い、本体の SiC 化と同時に接合部も SiC 化させた。

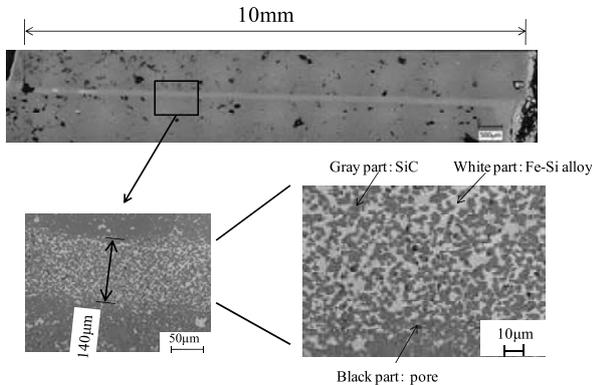


Fig.5 Micrographics showing cross-sectional microstructures of bonding interface

Fig.5 に接合部の断面組織を示す。試験片の幅  $10\text{mm}$  に対して、筋状に見える部分が接合部であ

る。全体的に境目がなく良い状態で接合できていることが確認できた。補助剤塗布部と本体との焼結時の体積変化の違いで含浸不良や亀裂分断が懸念されたが、欠陥はほとんど見られなかった。結果として気孔サイズは  $1\sim 3\mu\text{m}$  となり、目標としていた品質レベルが達成できた。ただし、接合部境界の厚みは  $140\mu\text{m}$  程度であることが確認された。これはスラリーの塗布量に影響されることがわかっている。また、接合面付近の本体の組織と比べて灰色の SiC 粒が占める割合が小さくなった。今後、塗布時条件や補助剤の成分調整により SiC 成長の制御が必要である。

### 2.3 精密加工技術の確立

SiC セラミックスは高硬度であるため、金属加工のような切削加工は難しく、ダイヤモンド砥石を用いた研削加工による方法しか対応できなかった。研削加工は表面に傷が残りやすく、表面に存在する傷が微小予備亀裂の作用を招き、割れの原因となる場合がある。そこで、本研究では、SiC セラミックスに対して放電加工による精密仕上げ加工ができるように検討を行った。目標値として加工精度を  $10\mu\text{m}$  以下とした。

Fig.6 に形彫放電加工機を示す。放電加工はアーク放電によって瞬時にワークを溶かして表面の一部を取り去る加工方法である<sup>5)</sup>。1 秒間に数 10 万回の放電を発生させ、それによって生じる多数の放電痕の累積によって加工が行われる。ごく表面を薄く取り去るため所定の形状になるまでの加工時間は長くなるが、一般切削のように高い負荷を掛けて削る方法とは異なり、ワークへの損傷が少なく導電性の材料であれば、硬度によらず均一な加工が可能である。SiC は半導体としても利用されるように、金属ほどではないが導電性はある。今回は含浸金属に Fe 成分を加えることで導電性を改善し、放電加工性を向上させることに成功した。これにより精密な仕上げ加工が可能になった。



Fig.6 3-axis CNC electric discharge machining center

放電加工には電極が必要である。形彫加工は電極の形状がワークに転写されるため、電極製品の反転した形状となる。微細な放電加工を行うには電極も精密加工を施しておく必要がある。つまり粗い加工

面であれば、製品面も粗くなってしまう。電極の材質には一般的にグラファイト (Gr) や銅 (Cu)、銅タンゲステン (CuW) などを用いられている。電極の加工には Fig.7 に示す高精度 3 次元加工機を用いる。放電加工はアークの放電によりワークだけでなく電極も消耗を伴うため、加工中に電極の寸法が変化する。そのためワークを高い精度で仕上げるには、多くの電極を利用し加工寸法を調整する必要である。さらに今回作製した SiC は独自で開発した材質であるため他の研究実績はなく、最初に電極の材質とワークである SiC の相性を十分に把握しなければならない。そこで、放電加工条件と電極の消耗量やワークの表面粗度、加工時間の条件設定の最適化を行った。



Fig.7 3-axis CNC high-precision machining center

まず、Cu の電極を用いて、形彫放電加工テストを行った。その結果を Fig.8 に示す。電極サイズは 10×20mm とした。印加電流が高いと焼け爛れたような肌になった。徐々に電流値を小さくするにつれて肌は良くなったが点状の異常放電が発生しやすく数点の凹みが生じた。これはアーク放電が集中する際に起こる。電流値が高いと表面上突起している場所や局所的に導電性が高い場所に集中して電流が流れるため、高温になり点状に焦げる。この原因は、SiC の組織に起因することが多く、局所的な気孔の集まりや組織成分の偏りによって生じやすい。それでも条件を調整することで Ra 0.5μm、Ry 9μm の粗度まで抑えることが確認でき、目標としていた加工精度 10μm 以下を達成することができた。

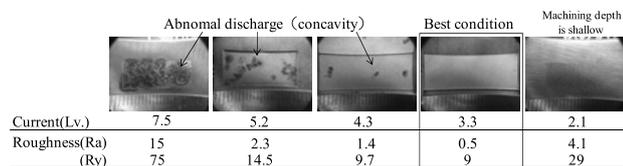


Fig.8 Optimums conditions of electric discharge machining to decrease surface roughness

放電加工では一般的に作業時間短縮のため荒加工と仕上げ加工に分けて行い、それぞれ別の電極材質を使用する。荒加工用としての電極材質は Gr が広く用いられている。Gr は快削性や剛性に優れ、安価である。特に、加工量が多い場合は、電流を大きくす

ることで加工速度を高めることができ、電極の材料コストを抑え加工時間を短縮することができる。その反面、加工面の粗度は大きくなる。また仕上げ加工の電極材質は Cu が主流であり、特に電極の消耗を抑える必要がある場合は Cu-W や Cu-Te などの Cu 合金がワークに合わせて使用されている。

まず、荒加工のための電極材質について検討を行った。材質として Gr と銅グラファイト (Cu-Gr) を選んだ。Gr は粒径が 2~3μm、4~7μm、7μm 以上の 3 種類を用意し、それぞれ Gr(A), Gr(B), Gr(C) とした。Cu-Gr は粒径が 4~7μm を用いた。Cu-Gr は Gr や Cu よりも比較的新しい電極素材であり、Cu と Gr の良い特徴を併せ持つ材料として、近年注目されている。

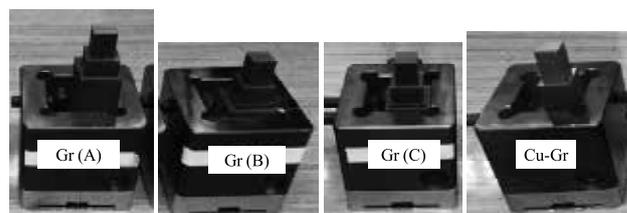


Fig.9 Electrodes of electric discharge machining for roughing work

Fig.9 に調査に使用した電極の形状を示す。凸部が電極でありその端面を放電面とした。先端部は 10×10mm とし、ワーク面を凹状に加工する。放電加工条件は Table 1 に示した。Z 方向は鉛直方向として、ワーク端面から 3.0mm の深さの形彫放電加工を行った。

Table 1 Conditions for electric discharge machining test

Work		Peak current	Jump		
Direction	Depth		Distance	Interval	Speed
Z-axis	3.0mm	17A	6.0mm	0.5s	1.5m/min

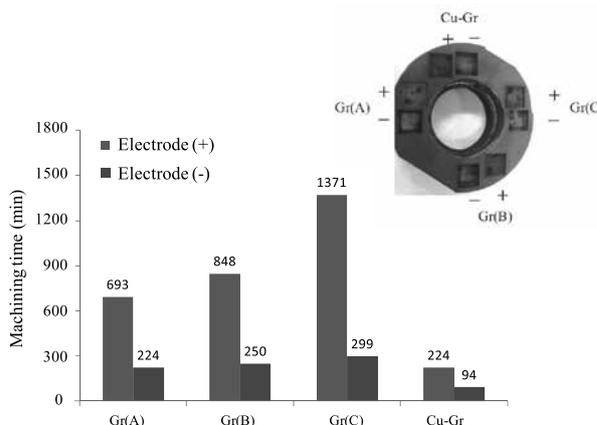


Fig.10 Effect of electrode material on machining time of electric discharge machining

各電極において 3.0mm の深さになるまでの加工所要時間を Fig.10 に示す。Gr の電極では粒径が小さくなるほど加工時間は短くなった。さらに、Cu-Gr では

Gr(A)に対して、1/2 倍以下に減少した。電極が負極 (-) において、加工時間が短縮する傾向であった。電極とワーク間においては、放電中は電圧が掛かっており、通常は電極側に正極 (+) が設定されてある。電極やワークの材質の相性やワークを機械軸に取り付ける場合など、状況に応じて電極の正負を使い分けることで、加工時間の削減につながる場合がある。今回は、電極側を負極 (-) に設定することで、大幅な時間短縮ができることがわかった。

放電加工の所要時間は放電によるワークの溶損状態によって変化する。これは、電極やワークの材質や形状、電極の消耗量、ワークの面粗度などによって、放電の状態が微小な変化を伴う。加工中の変化は累積され、結果として大きな変化となる場合がある。そのため、全体的な所要時間は、実際に加工を実施しないと正確に把握できないのが現状である。したがって、最終の加工寸法は設定が可能であるが、途中の加工量は制御できないことが通常である。さらに放電による単位時間あたりの加工量は切削加工に比べてかなり少ないため、放電加工の所要時間の削減は大きな課題となっている。

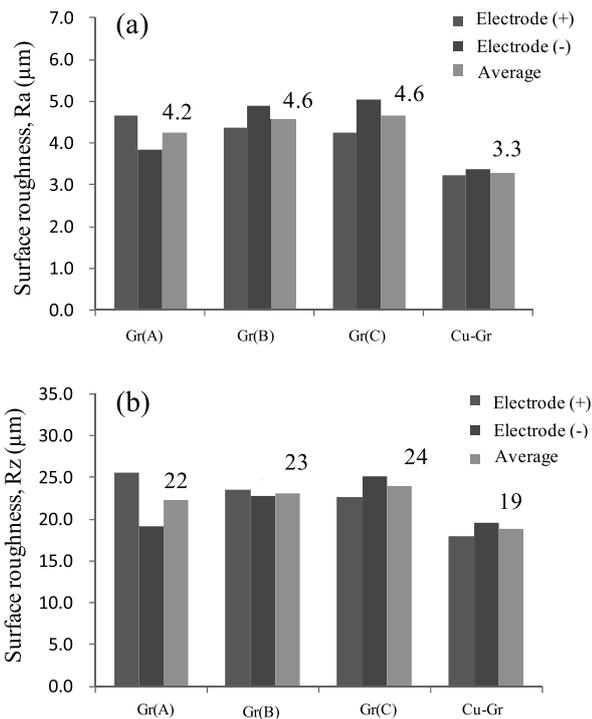


Fig.11 Effect of electrode material on surface roughness for EDM; (a) Ra, (b) Rz

次に、加工後の表面粗度評価として算術平均粗さ (Ra)、十点平均粗さ (Rz) の結果を Fig.11 に示す。いずれの結果においても Gr の粒度に対する粗度への影響は小さく、Cu-Gr が最も小さい結果が得られた。電極の極性については Ra と Rz とともに差は見られなかった。荒加工では表面粗度を Ra 3.3μm まで小さくできることが確認できた。

加工面のプロファイルを示す Fig.12 に示す。いずれの電極においても、大きく凹凸のある所は見られず、全体的に平坦な形状を示していた。ただし細かく見れば、粗度値のとおり Cu-Gr が最も凹凸が小さいことがわかる。これらの結果により、Gr よりも Cu-Gr の方が優れた性能を現したことから、荒加工の材質は Cu-Gr を選定した。

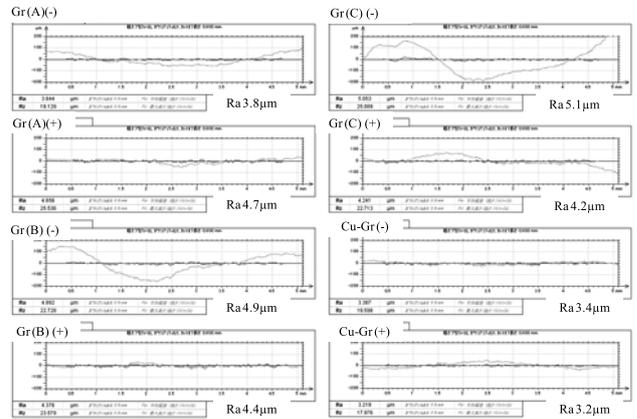


Fig.12 Graph showing surface roughness after EDM with different electrode materials

### 3. 研究の成果

2 節に示したように新しい接合および加工技術が確立できた。これらの技術を駆使することによって、今まで適用できなかった製品を製作することが可能になってきた。その中で、今回は加工用チップ、ガイドローラー、エルボーパイプの例を中心に紹介する。事例を踏まえて、製作検証を行うことで今後の実用化が期待できる。

#### 3.1 SiC 製加工用チップの製作

Fig.13 に開発した SiC 製加工用チップの外観写真を示す。今回新しく開発した 2 段応焼結法では、1 次焼結後に研削加工による形状の変更が可能である。

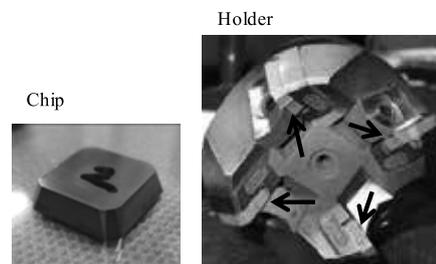


Fig.13 Developed SiC ceramics chips for machining

しかし、従来の超硬製加工用チップを用いた場合は、1 次焼結体に対する損耗が激しく、数 μm オーダーの面粗度への加工は、技術的に困難となっていた。しかも一度の加工で本来の研削能力が大きく低下するため、目標の粗度に仕上げるには多くのチップが必要となり、コストが掛かる状況であった。こ

の原因は、被加工物である 1 次焼結体の中には超硬よりも硬い SiC 粒子が多く混在しているため、刃である超硬の方が摩耗したと言える。

そこで、新しいタイプの SiC 製チップの製作を検討した。まず素材として SiC セラミックスは新 2 段反応焼結法で製造した 50×50×2mm の板材を用いた。SiC 製チップの形状は超硬製と同様にし、概略外寸 10×10×2mm とした。そのチップの形状通りにワイヤー放電加工機によりワイヤーカット法で 4 枚切り抜いた。Fig.13 に示すように、フライス加工用ホルダーに 4 枚のチップを取り付けた。

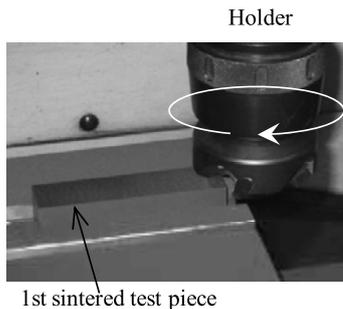


Fig.14 Grinding test of 1st sintered piece using SiC chip

Fig.14 に示すように、30×30×100mm の 1 次焼結後のブロックをバイスに固定した状態で加工テストを行った。加工条件として、主軸回転数 500min<sup>-1</sup>、送り速度 200mm/min、切込み 0.3mm、距離 3000mm とした。加工テスト後は粗度計を用いて表面の粗度とその形状を確認した。

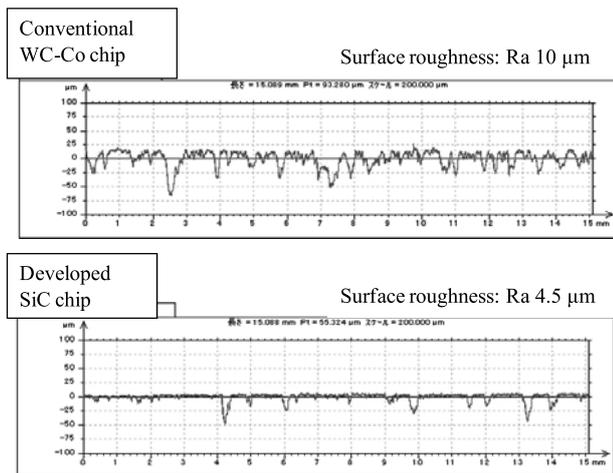


Fig.15 Machined surface profile using WC-Co and SiC chip

相対評価のため、今回新しく開発した SiC 製と超硬製の 2 種類で比較テストを行った。加工後の表面形状のプロファイルを図 15 に示す。プロファイルを見てわかるように、SiC 製の方は超硬製チップの時よりも形状に凹凸が少なく全体的に平滑な面となった。超硬製の平均粗度 Ra は 10μm に対して、SiC 製

チップは Ra が 4.5μm となり、1/2 倍以下に減少させることができた。

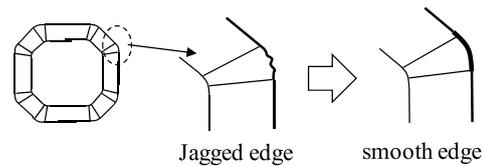


Fig.16 Schematic image showing improvement of chip edge

ただし、SiC 製チップで加工した表面のプロファイルをよく見ると、いくつか深い溝ができていたのがわかった。Fig.16 にチップのエッジにおけるイメージ図を示す。SiC 板から作製するチップはワイヤー放電カットによって切り出しているが、その後の仕上げを行わないまま、加工テストに使用していた。そのため、エッジ部の先端はワイヤーが通った際に生じた凹凸の多い状態であった。その結果、ワークに接触する箇所が局所的であり、4 枚あるチップにおいてそれぞれのエッジの接触角や接触長さが一致しないため、加工中の乱れが生じたと考えられる。ワイヤーカットはワイヤーを電極として、放電による加工である。ワイヤーには引張が掛かっているが、微視的に見るとワイヤーの振れが発生し、粗度が高くなりやすい。解決手段としては、なるべく小径のワイヤーを使うことやカット角を大きくすることで、ある程度は改善できるが、加工原理上カット後の凹凸を完全に解消することは不可能である。

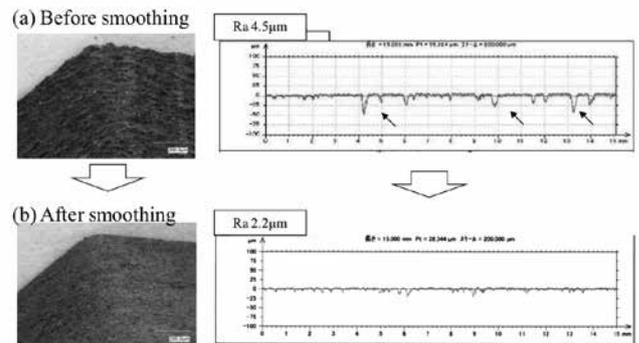


Fig.17 Machined surface roughness using developed SiC chip

エッジ部の弧が滑らかな曲線であるほど、チップとワークの接触状態が一定になることは明白である。そこで、Fig.16 のように滑らかなエッジを得るために、ワイヤーカット後に仕上げ加工として形彫放電加工を行った結果、エッジ部の凹凸を抑えることができた。Fig.17 にエッジ部を平滑に改善したチップとそのチップによる加工後の表面プロファイルを示す。

ワイヤーカット後の Fig.17(a)の状態から、形彫放電加工による仕上げ加工後の Fig.17(b)の状態を比較すると、凹凸のあったエッジ部は非常に滑らかな状態となった。その結果、加工後の表面プロファイル

見ると、深い溝の部分はほとんど見られなくなった。最終的に、改善前の加工面粗度 Ra 4.5 $\mu$ m に比べて改善後の面粗度は Ra 2.2 $\mu$ m となり、1/2 倍以下に低減する効果が確認でき、当初の目標を達成できた。

### 3.2 SiC 製ガイドローラーの製作

Fig.18 に示すガイドローラーは、圧延棒鋼材が圧延スタンドに入る際に、所定のロール溝に挿入させるために圧延材を正しい位置に導くガイドの役目として用いられる。ローラーの形状は圧延スタンド、つまり通過する圧延材のサイズにより変わる。今回、試作品として製作したガイドローラーは約 $\phi$ 60 の大きさで、圧延材との接触面はフラット形状である。加工精度として 1/1000mm レベルの要求公差のある製品であったが、精密加工技術を用いてその公差をクリアし、実機における使用試験が実現できた。

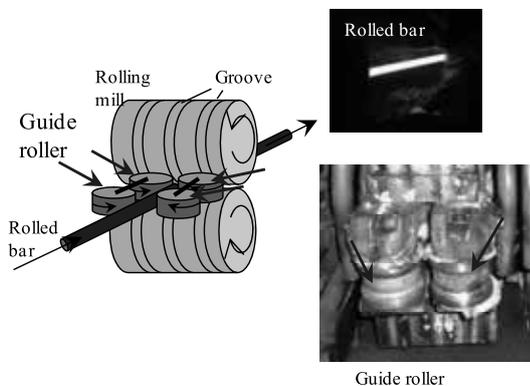


Fig.18 Operating condition of guide roller

Fig.19 に実証試験のために製作した試作品の使用状況を示す。ガイドローラーの設置方法は横並びに2個取り付けられ、これらが対になるよう設置される。圧延材はこれらローラーの間を通過して圧延スタンドへ送り込まれる。

異形棒鋼の製造ラインで SiC 製のガイドローラーの評価を行った結果、当初の目標である圧延材の通過量 10,000ton の連続使用が達成できた。総通過量が 10,160ton となった時点で、一旦設備から取り外し、外観の調査を行った。当初、超硬製と比べて耐衝撃性で懸念があったが、今回は破損することなく使用ができた。ガイドローラーの使用環境では他の圧延設備に比べて圧延材からの衝突は比較的小さいと想定されているが、それでも圧延材が突入する際の衝撃は大きい。その中で SiC 製ローラーが、役割を全うできたことは大きな前進である。SiC は Fig.20 に実証試験後のローラー外観を示す。き裂や大きな欠けは存在していなかった。小さなクレータ状の窪みが見られる箇所とまったく摩耗していない箇所が存在していた。ローラー使用面の平均摩耗量が 40 $\mu$ m であった。引き続き、実証試験を行い、

再現性の確認や通過量を増やすことで従来材との優位性を明らかにする予定である。



Fig.19 Photo showing on-line estimation situation in rolling mill for steel bar



Fig.20 Photo showing roller surface appearance after rolling of 10,160ton

このガイドローラーは使用場所によって、工具鋼材 (SK, SKD) や超硬材 (WC-Co) を使用しているメーカーが多い。特に、超硬材は摩耗量が小さく長寿命材として、初期投資が大きく掛かるものの、幅広くさまざまな部材に使用されている。ただし、耐酸化性や耐熱性の面で課題があり、常に水冷が必要で定期的に微細なクラックの除去が欠かせない。当社が提案している SiC は耐酸化性や耐熱性は超硬よりも優れているが、セラミックス特有の低靱性材料である。つまり物理的な衝撃には超硬よりも劣る。今回、実証試験を行っているガイドローラーに必要な仕様を明確にしなければならない。ガイドローラーには約 1000 $^{\circ}$ C の圧延材が接触する。水冷がなされているとはいえ、数十 m の圧延材が通過し接触するので、ローラーへ熱が伝わる。このため、ローラーは圧延材による加熱と水による冷却が繰り返し行われ、ローラーが受ける熱の衝撃は大きいと考えられる。また、圧延材が接触する角度は設備上ローラー外周の接線方向となっているが、まれに圧延材の先端が曲がった状態が通過し、角度がかなり大きな衝撃が掛かる場合がある。しかし、このように使用される環境はある程度想定されるが、設備の構造上、実際の稼働状態は目視では確認できないため、詳細は把握できない。

ここで、開発した SiC 材と現行の一般ローラー材である超硬材の物性値の比較結果を Table 2 に示す。超硬材の曲げ強度は 1.7GPa であり、SiC の曲げ強度である 0.29GPa の約 6 倍である。耐衝撃性の一つの指標としてみれば、SiC 材に比べて超硬材は非常に優れている。

一方で耐熱衝撃性に対する評価を行うと、温度差使用温度 727K、熱伝達係数 5,000W/m<sup>2</sup>・K と仮定して、今回のガイドローラーサイズに発生する熱応力は、超

硬材は 494MPa で、SiC 材では 69MPa と算出された。したがって、発生応力は SiC の方が約 1/7 倍に低くなるため、高い熱衝撃が生じる環境下では超硬材よりも SiC 材の方が有利であると考えられる。

Table 2 Comparison of physical properties for WC-Co and SiC

	WC-Co	SiC
Bending strength (GPa)	1.7	0.3
Density (g/cm <sup>3</sup> )	15.7	3.1
Hardness (HV)	1,000	2,850
Thermal expansion coefficient (10 <sup>-6</sup> /K)	5.4	4.5
Thermal conductivity (W/m·K)	70	294

また、SiC の比重は超硬の 1/4 倍以下であり、ベアリングへの負荷が軽減されるため、使用寿命は約 68 倍に延ばすことができると算出できた<sup>9)</sup>。さらに高比重の超硬材は、圧延材の通過の際に追従しにくく回転が安定するまで時間が掛かるため、ローラーの表面の亀裂が圧延材に引っ掻き傷を与えやすい。一方、低比重の SiC は圧延材の動きに追従しやすく、そのため傷も入りやすく、グリスアップ量も減らせる利点があると言える。SiC セラミックスの適用により、設備の改善が図られる部材は製鉄所内に多くあると考えられる。

### 3.3 SiC 製エルボーパイプの製作

プラント設備の処理物や使用箇所によって環境は様々であり、ダクトの内部では気体、液体、固体、またはそれらの混合体、さらには高温状態で腐食性ガスが内部を通っている。使用されているダクト材料は鉄基材、FRP 材、セラミックス材などがある。特に、耐摩耗性を必要とする箇所ではセラミックス材が使用され、主にアルミナ材料が用いられている。また耐腐食性が必要とされる場合は FRP 材が用いられている。

開発中の SiC 製パイプは既存材であるアルミナ製パイプより、1.8 倍の耐摩耗性を持つことを確認している<sup>2)</sup>。エルボーパイプは焼却場や化学プラントなど配管の向きを変えるために用いられる部品である。SiC 製との置き換えで耐久性の向上を目指している。また、FRP 材の耐食性は優れているが耐摩耗性が低いため、腐食と摩耗を伴う環境においては、さらなる耐久性の向上のために SiC 材の適用が期待される。

Fig.21 にエルボーパイプの製作手順を示す。最終仕上げはまた途中であるが、プレス成形では難しい形状でも分割部品化と接合技術確立により課題を解決できた。ガイドローラーの場合と同様に製作条件の確立することができた。早々に試作品を完成させ、実証評価を行う予定である。これまで形状の制約で適用が困難であった箇所においても、本研究の成果を応用することで、新しいニーズに対応できると考えられる。

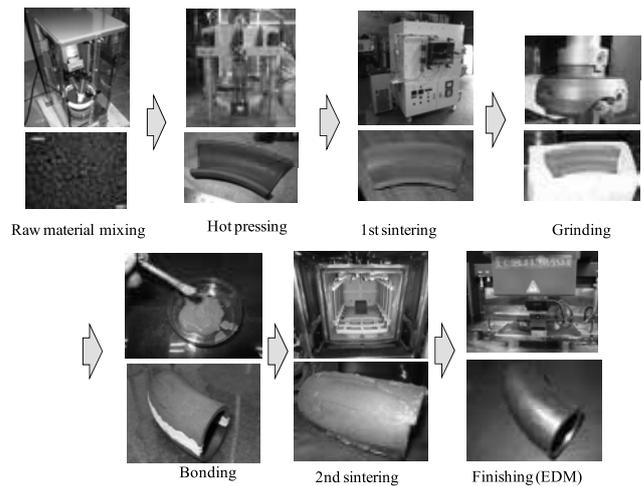


Fig.21 Production procedure of SiC elbow pipe

## 4. 結論

これまでに得られた研究結果を要約すると、次の通りである。

- 1) 接合面の粗度、補助剤の組成、2次焼結の事前処理の最適化を行うことで、気孔サイズを 5 $\mu$ m 以下に抑えることができた。これにより全面の接合が可能になった。
- 2) 電極の材質と形状等の選定及び放電加工条件により、製品形状における寸法精度を 10 $\mu$ m 以下に達成した。また、電極に銅グラファイトを採用することで、グラファイトに比べて 1/2 以下の加工時間の短縮が確認できた。
- 3) 確立した新しい 2 段反応焼結法により、炭化ケイ素製の加工用チップおよびガイドローラーを製作することができた。ガイドローラーにおいては実証評価への投入が実現し、その結果、圧延材通過量 10,000 ton 以上を達成した。今後も継続して通過量を増やす予定である。

## 参考文献

- 1) 花田 喜嗣, 吉永 宏, 藤田 和憲: フジコー技報, 17 (2009), 43-48
- 2) 肖 陽, 花田 喜嗣, 永吉 英昭: フジコー技報, 21 (2013), 26-32
- 3) 日本学術振興会 高温セラミックス材料第124委員会: SiC系セラミックスの新材料 (2001), 3-20
- 4) 特許6132586号: SiC成形体の製造方法
- 5) 三菱電機(株): 図解 放電加工のしくみと100%活用法 (1979), 14-18
- 6) JIS B1518:2013: 転がり軸受-動定格荷重及び定格寿命

# 技術論文

## 粒度分布を調整した二酸化チタンスラリーの作製

### Study on Production of Titanium Dioxide Slurry with Controlled Particle Size Distribution



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

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

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

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

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

#### 要旨

前報において、二酸化チタンスラリーの分散性が成膜速度に影響を与えていることを明らかにした。また、FTO ガラス上において、直径 500nm 未満の粒子は成膜にほとんど寄与していないことが示唆された。

本報では、二酸化チタン粒子の表面電位を変化させることで、二酸化チタンスラリーの粒度分布の調整を試みた。更に、粒度分布を調整した二酸化チタンスラリーを用いて、FTO ガラス上への成膜試験を行うことで、二酸化チタンスラリーの粒度分布が成膜性に与える影響を評価した。

#### Synopsis:

We have confirmed that the dispersibility of titanium dioxide slurry affects the speed of film forming in the previous report. It was also suggested that the particles with a particle size of less than 500 nm hardly contributed to film formation on the FTO (Fluorine doped Tin Oxide) glass. In this report, we have tried to control the particle size distribution of titanium dioxide slurry by changing the surface potential of titanium dioxide particles. Furthermore, by using the titanium dioxide slurry with a controlled particle size distribution, a film formation test on FTO glass was conducted to evaluate the influence of titanium dioxide slurry having different particle size distribution on film formability.

#### 1. はじめに

スラリー液を用いた高速フレイム溶射法により、表面が平滑な透明導電膜付ガラス基板(Fluorine doped tin oxide :以下、FTO と記す)上に二酸化チタン膜が形成出来ることを見出している。しかし、その成膜のメカニズムについては不明な点が多く、品質安定の妨げになっている。

上記の課題を踏まえ、前報において、スラリーに含まれる粒子の分散性が成膜に与える影響を評価した<sup>1)</sup>。その結果、一次粒子径 14nm の二酸化チタン粒子を原料としたスラリーの分散性を高くするほど、FTO 基板への二酸化チタン粒子の付着率が低下したことから、

粒子径 500nm 未満の二次粒子は火炎ガス流れの影響を強く受けるために、成膜にほとんど寄与しないことが示唆された。そのメカニズムを Fig.1 に示す<sup>2)</sup>。

本稿では、二酸化チタン表面の電位を調整することでスラリー中に意図的な凝集体の形成を行い、成膜に寄与しないと考えられる 500nm 未満の微粒子をスラリー中から除去することを試みた。粒子の表面電位を調整した二酸化チタンスラリーと調整していないスラリーをそれぞれ FTO ガラス基板に溶射することで二酸化チタン膜を形成した。膜厚および表面粗さを計測する事で、pH 調整および粒度分布が付着効率にもたらす影響を評価した。

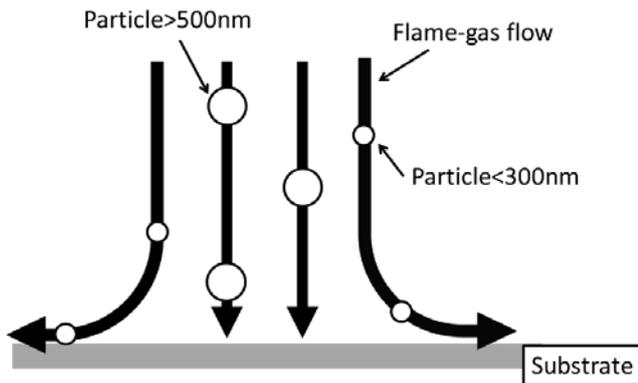


Fig.1 Film forming mechanism of slurry spraying

## 2. 試験方法

### 2.1 二酸化チタンスラリーのゼータ電位測定

二酸化チタン粉体である P90(一次粒子径 14nm、日本アエロジル社)を用いて、純水と混合することで、1wt.%の二酸化チタンスラリーを調製した。ゼータ電位測定時の粒子の沈降を軽減させるために、事前にスラリーを超音波により分散処理した。超音波振動子の出力は 1200W、周波数は 78kHz に設定した。ゼータ電位を計測する直前に二酸化チタンスラリーの pH が 4 から 9 の範囲で 5 点調整した後に、ゼータ電位計測を行った。各 pH で、3 回計測を行った。pH の調整は希釈したアンモニア水を用いた。ゼータ電位は、ゼータサイザーナノ ZSP(マルバーン社)を用いて計測した。

### 2.2 二酸化チタンスラリーの粒度分布測定

スラリー濃度が 1, 3, 5, 10, 20, 30wt.%になるように純水と P90 粉体を混合して、10g のスラリー液を調製した。混合したサンプルをボルテックスミキサーで 10 秒攪拌した後に、レーザー回折式粒度分布計 LS230(ベックマン・コールター社)を用いて、それぞれ、二酸化チタンスラリーの粒度分布を測定した。

更に、スラリー濃度が 1wt.%になるように純水と P90 粉体を混合して、10g のスラリー液を調製した。超音波による分散処理を行った後に、pH 4.2, 6.3, 7.3, 7.9, 8.8 に調整されたスラリー液を作製した後に、スクリー管内で 24 時間放置した。その後に、先述と同様の手順で粒度分布計測を行った。

最後に、溶射成膜試験用に調合したスラリーの粒度分布を計測した。スラリー濃度が 5, 10wt.%になるように純水と P90 粉体を混合して、1000g のスラリー液を調製した。混合後、すぐに pH7.5 に調整したものと、超音波による分散処理を行った後に pH7.5 に調製したスラリーをそれぞれ作製し、粒度分布計測を行った。

### 2.3 溶射法による二酸化チタン膜の形成

高速フレイム溶射装置の構造を Fig.2 に示す。スラリーはバレルの先端に設けた供給口(ティップ部)から投入した。

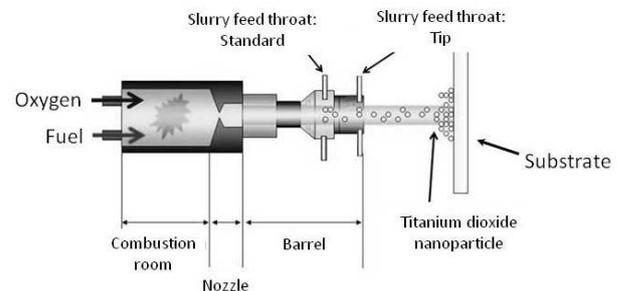


Fig.2 Schematic illustration showing structure of HVOF thermal spray gun

燃焼条件は、酸素および灯油の供給量を全て一定とした。灯油に対して酸素リッチになるように酸素の流量を調整した。二酸化チタン濃度が 5, 10, 15, 20wt.%になるように純水と P90 粉体を混合した。混合のみ行ったスラリーおよび混合・pH 調整後に 24 時間ガラス瓶内で保管したスラリー、混合・超音波による分散処理・pH 調整後に、24 時間ガラス瓶内で保管したスラリーを用いてそれぞれ溶射成膜試験を行った。pH 調整したスラリーについては、pH7.5 に統一した。

厚さ 2.7mm の FTO ガラス基板にスラリーを吹き付けることで二酸化チタン膜を形成した。スラリーは攪拌しながら供給量が一定になるように調整した。各スラリーを 1, 2, 3, 4, 5 回積層することで、膜厚の異なる二酸化チタン膜を作製して評価した。

### 2.4 二酸化チタン膜の評価

積層回数を変更して成膜した二酸化チタン膜の膜厚および表面粗さを測定した。測定は表面粗さ測定器(サーフコム 130A : 東京精密社)を用いて行った。膜厚は成膜部と非成膜部の段差測定により、計測した。サンプル毎に 3 点測定した平均値を膜厚とした。また、表面粗さの測定は日本工業規格(JIS B0601:2001)に準じて行った。粗さは 5 点測定の平均値で表した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 二酸化チタンスラリーのゼータ電位測定

二酸化チタン粉体 P90 と純水を混合したスラリーは pH4.2 と弱酸性であった。これは二酸化チタン合成段階で生成した塩化水素が粒子表面に微量残留していることに起因される。

二酸化チタンスラリーのゼータ電位計測結果を Fig.3 に示す。pH 調整していないスラリー(pH4.2)のゼータ電位は約22mVであり、プラス側に帯電していた。アンモニア水を加えて、pH を高くするほどゼータ電位は低下した結果、pH8 以上の時、マイナス側に帯電した。ゼータ電位の絶対値が 0 に近いスラリーほど、ゼータ電位計測中に粒子の沈降が発生しやすく、計測値のばらつきが大きい信頼性に欠けるものであった。そのため、ゼータ電位が 0 になる等電点の正確な把握は困難であったが、近似線から pH7 前後であると推定した。

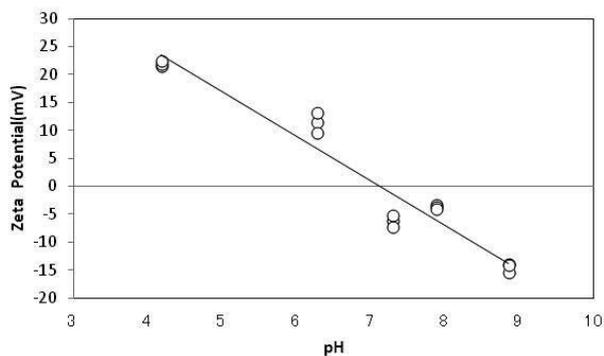


Fig.3 Relation between pH and zeta potential for titanium dioxide slurry

### 3.2 二酸化チタンスラリーの粒度分布測定

濃度 3wt.% と 30wt.% の P90 スラリーの粒度分布測定結果を Fig.4 に示す。約 100nm をピークとする粒子群と約 2000nm をピークとする粒子群が観察された。この粒子群の構成は 1~30wt.% で同一であったが、Fig.4 の a)3wt.% と b)30wt.% の通り、高濃度になるほど、粒子群は大径側にシフトしていた。

Fig.5 にスラリー中に含まれる 500nm 未満の粒子の比率を示す。pH 調整を行わない場合でも、スラリー中に含まれる P90 粉体の割合を高くすることで、溶射成膜に寄与しないと考えられる 500nm 未満の粒子の割合は低減した。しかしながら、30wt.% の高濃度スラリーにおいても、500nm 未満の粒子が 19Vol.% 含まれていた。

分散処理および pH 調整を行った後に 24 時間放置したスラリーの粒度分布測定結果を Fig.6 に示す。pH6.3, pH8.8 のスラリーはアンモニア添加に伴う pH 変化によって、pH 調整前のスラリー(pH4.2)に比べて、分散が進んだ。一方、ゼータ電位測定の結果から、等電点に近く表面電位が低い pH7.3 のスラリーに関しては、凝集が進行した。この現象は DLVO 理論の通り、分散・凝集は粒子表面の電位によって生じる反発力と、分子間引力(ファンデルワールス力)との総和によって、決定されることから説明出来る<sup>3)</sup>。

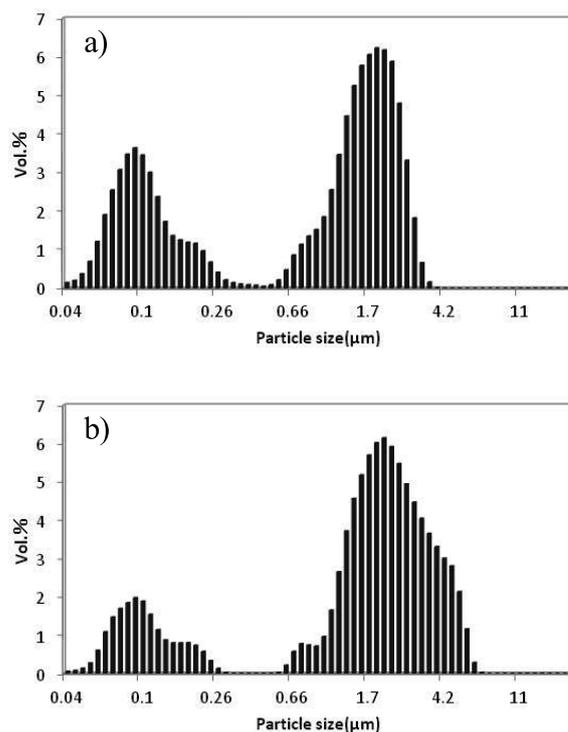


Fig.4 Particle size distribution with difference concentration from a)3wt.% to b)30wt.%

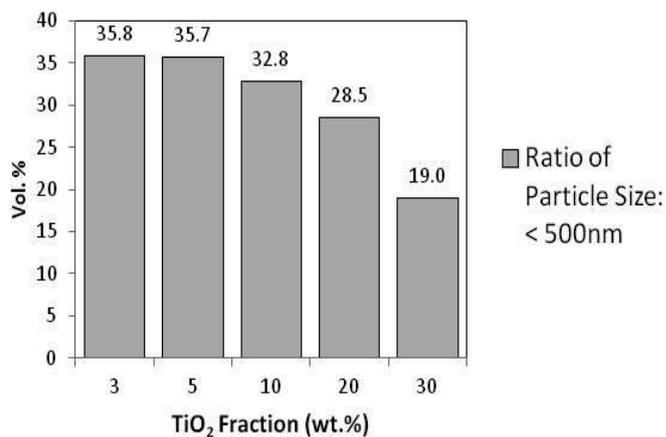


Fig.5 Ratio of particle size less than 500 nm with difference slurry concentration for titanium dioxide

Fig.7 にスラリー中に含まれる 500nm 未満の粒子の比率を示す。Fig.3 に示した通り、表面電位をほとんど帯びていない pH7.3 および pH7.9 のスラリーは凝集が進行した結果、500nm 未満の粒子の割合は 0%であり、溶射成膜に寄与しないと考えられる微粒子を完全に除去出来ていた。

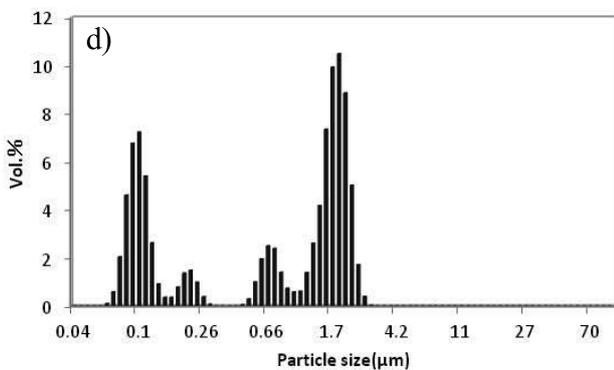
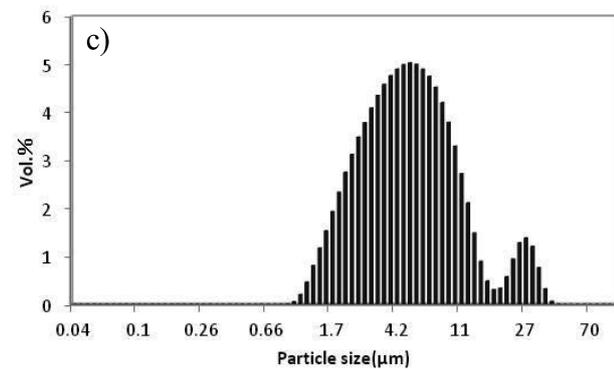
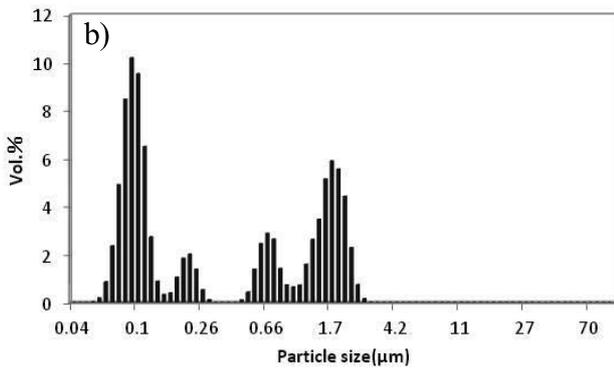
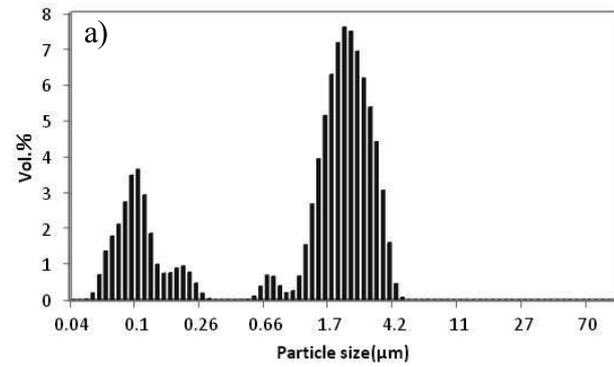


Fig.6 Particle size distribution when pH is changed (a)pH4.2 , (b)PH6.3 , (c)pH7.3 and (d)pH8.8

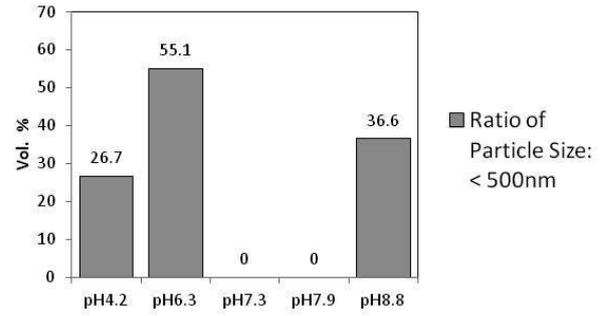


Fig.7 Ratio of particle size less than 500 nm to pH of titanium dioxide

Fig.8 に溶射成膜に使用した P90 スラリーの 10wt.% の粒度分布測定結果を示す。pH 調整前の分散処理の有無において、いずれのスラリーも 500nm 未満のスラリーを含んでいなかった。従って、高濃度、大量作製時においても、低濃度、少量調製での事前試験と同等の粒度分布が得られることが確認出来た。

Fig.9 に作製したスラリーの平均粒子径を示す。スラリーの濃度が高く、また事前に分散処理を行ったほうが、平均粒子径が増大していることから、スラリーの濃度および pH 調整前の分散処理が凝集性に影響を与えていることが分かる。

スラリー中から 500nm 未満の微粒子を無くしたスラリーを用いて、溶射成膜試験を行った。

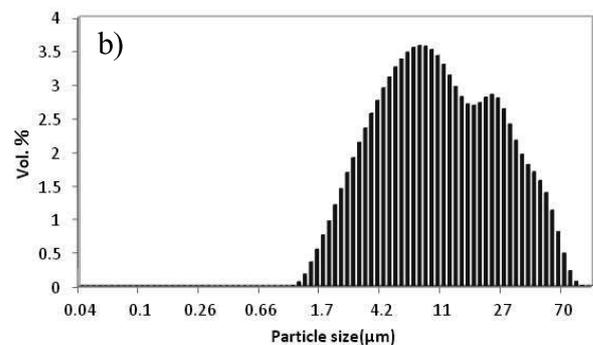
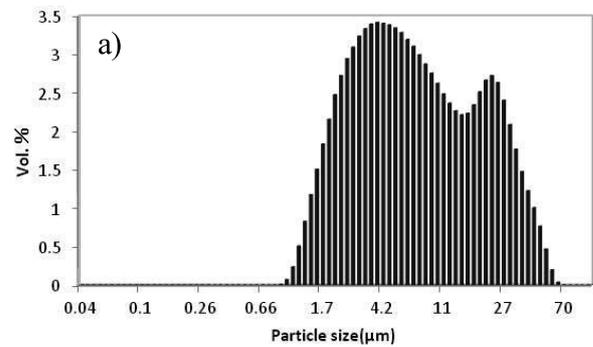


Fig.8 Effect of dispersion in titanium dioxide slurry a)with distributed processing and b)without distributed processing

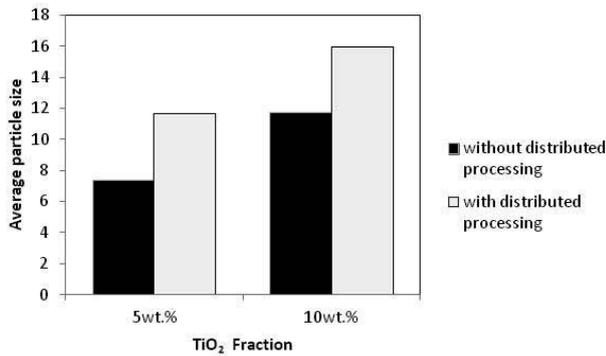


Fig.9 Relation between concentration of titanium dioxide slurry, and average particle size with or without process of dispersion

### 3.3 溶射法による二酸化チタン膜の形成と評価

Fig.10にpH調整を行っていないスラリーを用いた1回の溶射散布毎の膜厚を示す。膜厚は、スラリー濃度に比例して、増大していた。また、膜厚のばらつき(標準偏差)を Fig.10のエラーバーで示しているが、スラリー濃度が高くなるほど、1回の溶射散布毎の膜厚のばらつきが大きくなっており、スラリー濃度5wt.%と20wt.%を比較した時、標準偏差の比率は6.7倍におよんだ。粒度分布調整していないスラリーについて、濃度20wt.%の時、1回の溶射散布で膜厚は2.7 $\mu$ m程度増加した。

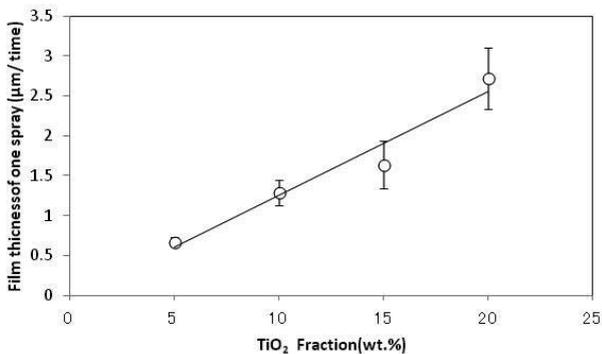


Fig.10 Relation between concentration of titanium dioxide slurry, and film thickness of one time spray without ph control

Fig.11にpH調整を行ったスラリーと行っていないスラリー、つまり粒度分布を調整したスラリーと調整していないスラリーの溶射散布毎の膜厚を示す。スラリー中に含まれるP90の濃度が5および10wt.%の時、pH調整の有無に関わらず、溶射散布毎の膜厚は同等程度を示した。一方、スラリー濃度を15wt.%にした時、pHを7.5に調整したスラリーを用いた溶射膜の膜

厚はpH未調整のスラリーに比べて、5倍程度に増大した。pH調整(粒度分布を調整)した15wt.%のスラリーは1回の溶射散布で膜厚が約10 $\mu$ mに達しており、Fig.10の結果から、pH調整していないスラリーの濃度を高くするだけでは達成できない付着量であることが分かる。従って、スラリーのpH調整による粒度分布コントロールは当初の想定通り、付着量増加に顕著に効果があることが明らかになった。

また、pH7.5に調整したスラリーは付着量の大幅な増加から、積層回数5回以内に膜の剥離が生じた。ここで、事前に分散処理を行っていないスラリーは膜厚15.8 $\mu$ mを上限として剥離が生じたのに対し、分散処理を行ったスラリーは膜厚27.2 $\mu$ mまで成膜出来ていることから、pH調整前の分散処理が粒子間の密着性に寄与していることが示唆された。

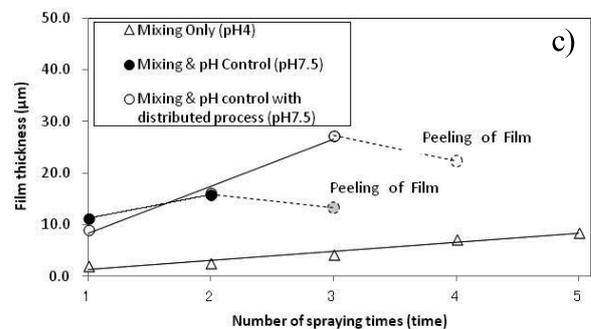
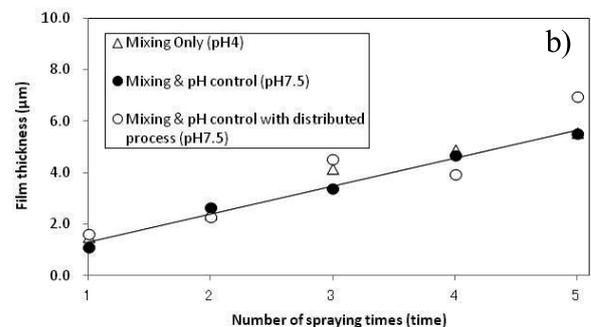
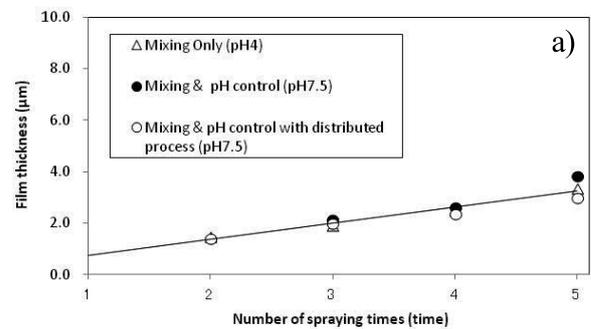


Fig.11 Film thickness when concentration of titanium dioxide slurry is changed (a)5wt.%, (b)10wt.% and, (c)15wt.%

pH 調整前の分散処理が、溶射膜にもたらす影響を考察した。Fig.12 に膜厚と平均表面粗さ Ra の相関を示す。pH を 7.5 に調整して吹きつけた溶射膜は pH を調整していない従来の溶射膜に比べて、同等の膜厚で比較した時、Ra が高くなっていた。一方、表面粗さのばらつき(標準偏差)をエラーバーで示しているが、分散処理を行って pH 調整を行った溶射膜は分散処理を行っていない溶射膜に比べて、表面粗さのばらつきが小さくなっていた。このことから、pH 調整前に分散処理を行うことで、膜がより均一に成膜されることが分かり、この結果、密着性の向上による厚膜形成が可能になったと考えられる。

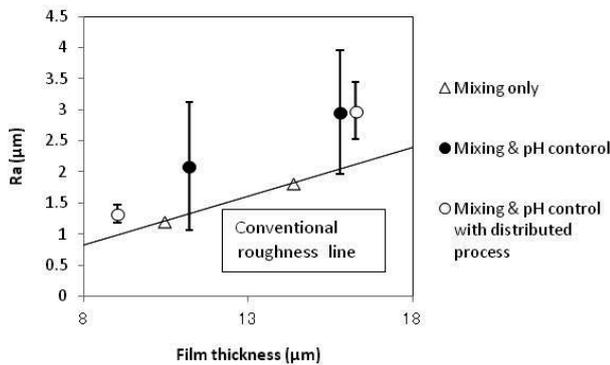


Fig.12 Relation between film thickness and Ra

最後に、P90 の濃度 5 および 10wt.%のスラリーが、粒度分布を調整したにも関わらず、成膜性に寄与していない点について、粒子間距離から考察した。

Woodcock の式より、スラリー中に含まれるナノ粒子の粒子表面間距離  $h(\text{nm})$ は、粒子径  $d_p(\text{nm})$ および粒子濃度  $F(\text{vol.}\%)$ で表すことが出来ることが分かる<sup>3)</sup>。

$$h = d_p \left\{ \sqrt{\left( \frac{1}{3\pi F} + \frac{5}{6} \right) - 1} \right\} \quad [1]$$

Woodcock の式から、スラリー濃度と粒子表面間距離の関係を表したものが、Fig.13 である。Fig.13 においては、P90(14nm)およびアナターゼ型酸化チタン(30nm)の密度を  $3.9\text{g/cm}^3$  として、酸化チタン濃度を vol.% から wt.% に変換した。

Fig.13 から、一次粒子径 14nm の P90 スラリーの表面間距離についてスラリー濃度が 15wt.% の時 12nm に達する。一方、スラリー濃度 10wt.% の時は 17nm、5wt.% の時は 28nm の表面間距離を有する事が確認出来た。

また、微粒子間に働くファンデルワールス力( $F_{vdw}$ )は次式で与えられる<sup>4)</sup>。

$$F_{vdw} = H_A d_p / (12h^2) \quad [2]$$

ここで、 $H_A$  は粒子と溶媒の物質により決まるハマカー一定数( $10^{19} \sim 10^{21} \text{J}$ )である。同式より、粒子間に働くファンデルワールス力は粒子間表面距離の 2 乗に反比例することからスラリー濃度 5, 10, 15wt.% のファンデルワールス力の比はそれぞれ、1 : 2.7 : 5.4 であることが分かる。

粒子表面の電位調整により粒子間の反発力を軽減したスラリーにおいては、ファンデルワールス引力の影響が支配的であることから、スラリーを攪拌しながら溶射ガンに供給する際、10wt.% 以下のスラリーは凝集状態を維持出来ず分散されるのに対し、15wt.% のスラリーはファンデルワールス力の増大により、凝集状態を維持したまま、ガラス基板に吹きつけられていることが予想される。

スラリーに働くファンデルワールス力の調整はスラリーの見かけの粘性で管理することが可能であると考えられ、溶射散布時の付着量増加と膜厚のばらつき低減の両立を図ることで、実用性のあるスラリー調製技術になり得ると考えられる。

また、10wt.% 以下の低濃度スラリーについては付着量を増加させる手法も今後、検証していきたい。

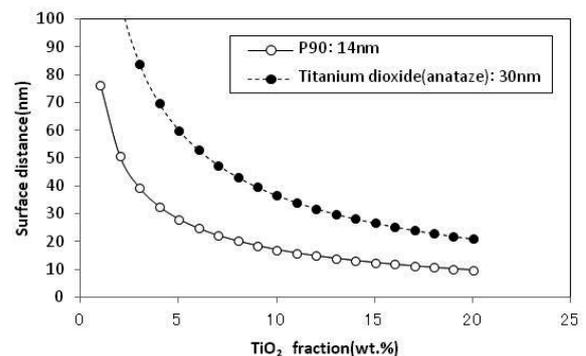


Fig.13 Relation between concentration of titanium dioxide slurry and surface distance

#### 4. まとめ

今回、本稿により得られた結果を要約すると以下の通りである。

- 1) pH7~8 に調整することで粒子径 500nm 未満の微粒子を完全に除去できた。
- 2) 粒度分布調整していない酸化チタンスラリーはその濃度に比例して、膜厚(付着量)は増加した。
- 3) FTO ガラス基板上において、pH を調整した後に 24 時間放置した 15wt.% の P90 粒子スラリーは、pH 調整していない同濃度のスラリーと比べて、成膜速度は 5 倍以上になることを見出した。このことから、スラリー中の粒度分布を調整することで、付着量は顕著に増加することを明らかにした。
- 4) pH 調整前の分散処理が溶射時の均一成膜および粒子間の密着性に寄与した。

## 謝辞

本開発の一部は、九州大学分子・物質合成プラットフォームおよび福岡県工業技術センター化学繊維研究所の設備を利用して実施しました。ご支援頂いた関係者の皆様に深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) 野村 大志郎, 増住 大地, 志賀 真, 永吉 英昭  
: フジコー技報, 23 (2015), 37-41
- 2) 明渡純 : 溶接学会誌, 75 (2006), 8, 29-37
- 3) 神谷秀博, 飯島志行 : 粉碎, 55 (2012), 12-13
- 4) 神谷秀博 : 微粒子工学大系, 1 (2003), 238-240

# 技術論文

## 高活性光触媒材料の開発 Development of High Active Photocatalyst



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

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

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

技術開発センター  
事業化開発室 主任  
杉野 佑太  
Yuta Sugino

### 要 旨

当社は、高速フレイム溶射法によって光触媒( $\text{TiO}_2$ )の成膜技術を確立して以来、光触媒抗菌タイルや空気浄化装置など様々な光触媒機能を付与した製品を開発してきた。溶射された光触媒コーティングは高い有機物分解効果と殺菌効果を示すことがこれまでの報告で知られており、今後の新たな光触媒関連製品の開発への応用が期待できる。光触媒製品の性能は光触媒材料の性能に依存するため、新規高性能光触媒材料の開発を行うことで光触媒商品全般の性能向上を目指した。

本報では、新規光触媒材料とその材料を溶射したアルミ繊維フィルターの光触媒活性を平板流通式方法で評価した。その結果、新規光触媒材料は従来の紫外光型と可視光型光触媒材料と比較して、高活性を持つことが分かった。新材料の光触媒特性としてアセトアルデヒド除去特性について述べる。

### Synopsis:

FUJICO has developed various photocatalyst ( $\text{TiO}_2$ ) products, such as antibacterial tile and air purifier, since we had established the deposition technology of photocatalyst by a high-speed flame spraying method.  $\text{TiO}_2$  coating by thermal spraying showed organic material decomposition and sterilization effect. Therefore, it is expected application to the development of the new photocatalyst related product. And we aimed for a performance enhancement of the overall photocatalyst product by developing new high efficiency photocatalyst materials.

In this study, the photocatalytic activity of new photocatalyst is evaluated by a flow type method. As a result, we had succeeded in the development of a new type of photocatalyst, therefore, the new developed photocatalyst had high activity in comparison with conventional photocatalyst. The relationship between the properties and the photocatalytic activity of with UV and visible light was also discussed for new photocatalyst powders.

### 1. 緒言

酸化チタンには光が当たることにより、水分や酸素等から酸化力の強いフリーラジカルを発生させる光触媒

作用がある。その光触媒作用を利用して水や空気中の有害物質が分解できるため、水処理や空気浄化、抗菌、脱臭分野に利用されている。

当社は、高速フレイム溶射法によって光触媒(TiO<sub>2</sub>)皮膜を成膜する低温高速溶射技術を確立して以来、空気清浄機(商品名：MaSSC クリーン)や抗菌タイル(商品名：MaSSC シールドタイル)など、様々な光触媒製品を商品化してきた。<sup>1)-5)</sup>

従来から、光触媒空気清浄機は分解負荷が大きい環境で、中間生成物が発生し、独特な匂いが感じられ、光触媒材料の性能向上が要求されている。また、低照度(50 ~ 150 lx)条件に対しても光触媒活用の期待が高まっていることから、それらを解決する十分な光触媒性能を有する新規材料の開発が強く求められている。

そこで、紫外光はもちろん太陽光や蛍光灯を始めとした可視光でも光触媒性能を発現する新しい光触媒材料の開発を実施した。光触媒材料の効果確認や性能は、日本工業規格 JIS R 1701-2 : 2016 「ファインセラミックス—光触媒材料の空気浄化性能試験方法—第2部：アセトアルデヒドの除去性能」を基にして評価した。この JIS 規格は、密閉空間内における流通式の試験方法であり、光触媒材料のアセトアルデヒドの除去性能を知る上では、有効な評価方法である。

本報では、高い触媒活性を有する酸化チタン粉末を開発し、粉末単体の性能試験及びこの粉末を溶射によってコーティングしたアルミ繊維フィルターの性能試験を行った。既存の光触媒材料の分解性能を向上させると共に、低照度における光触媒活性による分解性能について検討を行った。

## 2. 実験評価

### 2.1 材料

使用した材料を Table 1 に示す。PC-A~PC-C は開発した新規光触媒の材料で、PC-D は紫外光型光触媒の従来品、PC-E は可視光型光触媒の従来品を表示した。PC-A、PC-D についてはゼオライト粉末と複合化した材料である。

Table 1 Properties of TiO<sub>2</sub> sample catalysts

Catalyst	TiO <sub>2</sub> type	Surface area(m <sup>2</sup> /g)	Appearance
PC-A <sup>a)</sup>	Rutile	61	Pale yellow powder
PC-B <sup>a)</sup>	Rutile	41.8	Pale yellow powder
PC-C <sup>a)</sup>	Rutile	34.6	Pale yellow powder
PC-D <sup>b)</sup>	Anatase	90	White powder
PC-E <sup>c)</sup>	Rutile	41.8	Pale yellow powder

a) Developed material, b) Conventional material of UV light, and c) Conventional material of visible light

### 2.2 材料の試験片

すりガラスを約 100mm × 約 50mm × 約 2mm にカットしたものを基板とし、光触媒粉体 0.2g を少量の蒸留水に分散させ、ガラス基板上に塗布し、乾燥させた平面状試験片を作製した。

光触媒フィルターは当社独自に空気青樹機用として開発したアルミ繊維フィルターに酸化チタンを溶射して作製した。

### 2.3 評価方法

日本工業規格 JIS R1701 に規定される方法に基づき光触媒の性能の評価を行った。Fig. 1 に評価装置の概略を示す。試験容器は、JIS 法に規定されている装置を用いた。試験片は長さ 約 100 mm、幅 約 50 mm、光源は紫外線蛍光灯(波長 365 nm)で、試験片面での放射照度が 10 W/m<sup>2</sup> となるように準備し、25 °C の環境下、反応ガスの濃度変化量を測定する。可視光 LED ランプ(波長 415 nm)は試験片面での放射照度 20 W/m<sup>2</sup> (低照度：10 W/m<sup>2</sup>) となるように準備した。反応ガスはアセトアルデヒドとし、濃度は 10 ppm とした。アセトアルデヒドは標準ガス(濃度：1000 ppm、ボンベ充填圧力：9.87 MPa、N<sub>2</sub> バランス)を使用した。容量 50L のテドラバッグを用いて空気と混合して濃度 100 ppm のアセトアルデヒドガスを調整し、平衡状態となるまで放置し、希薄濃度で長時間維持供給できるようにした。このようにして作製したガスはエアポンプを用いて供給した。このガスとは別途作製した湿潤空気を 100 ppm ガスと混合し、試験装置に一過性で流速 1L/min で供給した。供給されたアセトアルデヒド濃度が 10 ppm、相対湿度が 50 % となり、安定していることを確認後、紫外線(又は LED ランプ)を所定時間照射した。湿潤空気はエアボンベから供給される空気の一部をバブリングさせて湿度を制御することにより作製した。アセトアルデヒドガスの濃度変化は検知管(株)ガステック気体検知管 No. 92L で、CO<sub>2</sub> の濃度変化は NDIR センサ(非分散型赤外線吸収法)によって確認した。

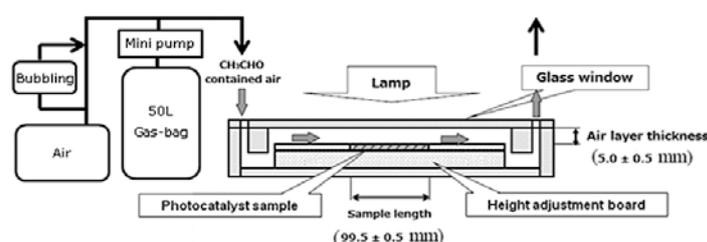


Fig.1 An illustration of the experimental setup for photocatalytic decomposition of CH<sub>3</sub>CHO using a flow type reactor under UV or visible light irradiation

## 3. 結果と考察

### 3.1 紫外光照射下における光触媒活性

ガラス基板上に塗布した光触媒材料とアルミ繊維フィルターに溶射コーティングした光触媒材料でのアセトアルデヒドの分解性能評価試験の結果を Fig.2 と Fig.3 に示す。Fig.2 より、新しく開発した光触媒は従来材(PC-D)より約2倍の高い分解性能が確認

できた。アセトアルデヒドの分解性能は従来材光触媒 PC-D を含めて、4 種類の光触媒中で PC-C が一番高い性能を得られた。CO<sub>2</sub> 生成量では PC-A が最も高い性能を示した。

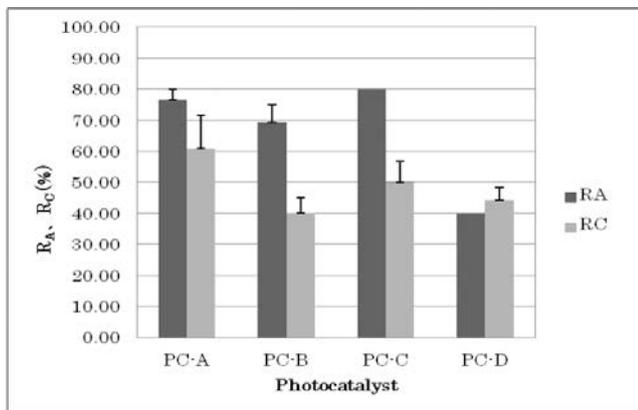


Fig. 2 Degradation of CH<sub>3</sub>CHO and production of CO<sub>2</sub> on various catalysts under black light illumination.

R<sub>A</sub> : Removal of CH<sub>3</sub>CHO, R<sub>C</sub> : CO<sub>2</sub> conversion

光触媒材料を溶射コーティングしたアルミ繊維フィルターのアセトアルデヒドの分解試験結果 (Fig. 3)、ガラス基板上に塗布した材料の分解性能面での差はないが、PC-A 材の方が PC-C 材より高い分解能力が確認できた。この結果から、溶射による熱及び衝撃が加わっても光触媒の性能は維持されることが確認できた。

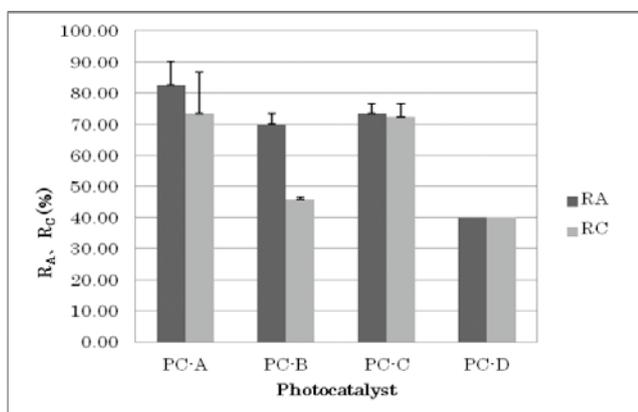


Fig. 3 Degradation of CH<sub>3</sub>CHO and production of CO<sub>2</sub> on the photocatalyst coated aluminum filter under black light illumination. R<sub>A</sub> : Removal of CH<sub>3</sub>CHO, R<sub>C</sub> : CO<sub>2</sub> conversion

### 3.2 可視光照射下における光触媒活性

今回新しく開発した光触媒を用いて可視光照射下における光触媒活性の評価を行った。ガラス基板上に塗布した光触媒材のアセトアルデヒドガス分解試験結果を Fig. 4 に示す。従来品の可視光型光触媒材料 (PC-E) より開発品が 3 倍ほど高い分解性能を示すことが分かった。3 種類の新規開発品の光触媒は全て、可視光照射下 (415 nm LED 2mW/cm<sup>2</sup>) の条件に対して高い分解

特性を示すことが確認された。CO<sub>2</sub> 生成量は PC-A 材の方が最も高い光触媒活性を示した。

Fig. 4 の結果から、3 種類の光触媒材がほぼ同等のアセトアルデヒド分解性能を示したため、光強度を落として (415 nm LED 1mW/cm<sup>2</sup>) 光触媒性能を比較した。その結果を Fig. 5 に示す。低照度 (光強度) の影響により 3 種類すべてアセトアルデヒドの分解性能は低下しているが、そのなかでも PC-A 材の方が最も高い傾向を示した。

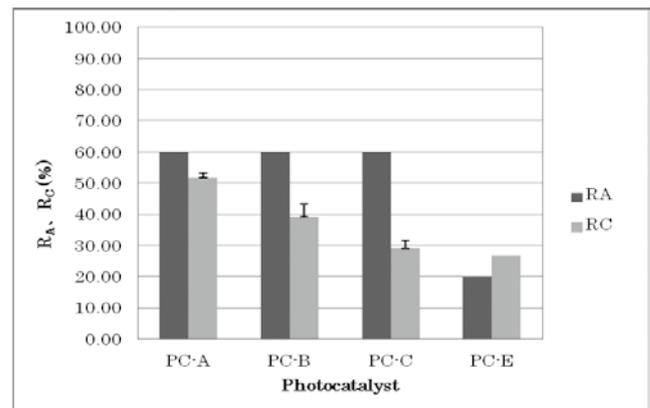


Fig. 4 Degradation of CH<sub>3</sub>CHO and production of CO<sub>2</sub> on various catalysts under visible light illumination. R<sub>A</sub> : Removal of CH<sub>3</sub>CHO, R<sub>C</sub> : CO<sub>2</sub> conversion, Light source : 415 nm LED 2mW/cm<sup>2</sup>

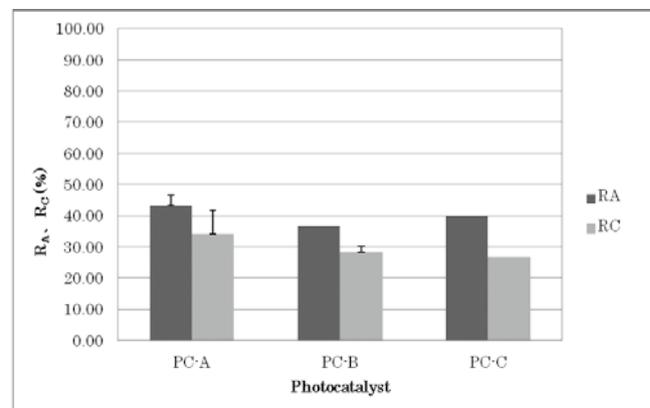


Fig. 5 Degradation of CH<sub>3</sub>CHO and production of CO<sub>2</sub> on various catalysts under visible light illumination. R<sub>A</sub> : Removal of CH<sub>3</sub>CHO, R<sub>C</sub> : CO<sub>2</sub> conversion, Light source : 415 nm LED 1mW/cm<sup>2</sup>

### 3.3 分解性能に及ぼすゼオライト添加の影響

大きな比表面積を持つゼオライト多孔質体と光触媒を複合化することにより、気相中の希薄な有機物を高効率に吸着、分解することが期待できる。ゼオライトを添加し、複合化した光触媒 (PC-A 材と PC-D 材) の分解特性について調べた。

ゼオライトの添加有無による紫外線でのアセトアルデヒドの分解試験結果を Fig. 6 に示す。光触媒材のみよりゼオライトと複合化した光触媒材のアセトアルデ

ヒドの除去率は向上する結果から (PC-D の場合 1.5 倍向上)、ゼオライトの添加による効果が確認された。PC-A 材の場合、低照度 ( $0.5 \text{ mW/cm}^2$ ) での分解試験を行った結果、アセトアルデヒドの除去率は 1.2 倍に向上することが分かった (データ未掲載)。

ゼオライトが低濃度のアセトアルデヒドを高効率に吸着し、高い光触媒活性を示したものと考えられる。有機物の吸着濃縮に優れたゼオライト吸着材と光触媒の複合化によって、光触媒分解活性が向上し、かつ、吸着材の性能が長時間継続することが期待できる。そして、今回試験対象のすべての光触媒材で性能向上が確認できた。

ゼオライトと複合化した光触媒をアルミ繊維フィルターに溶射コーティングして、アセトアルデヒド分解特性を調査した結果 (Fig. 7)、ガラス基板上に塗布した分解性能と同様の結果が得られた。これらの材料はすべて溶射による性能変化が無かったので、MaSSC クリーンを含む様々な分野での応用が期待される。

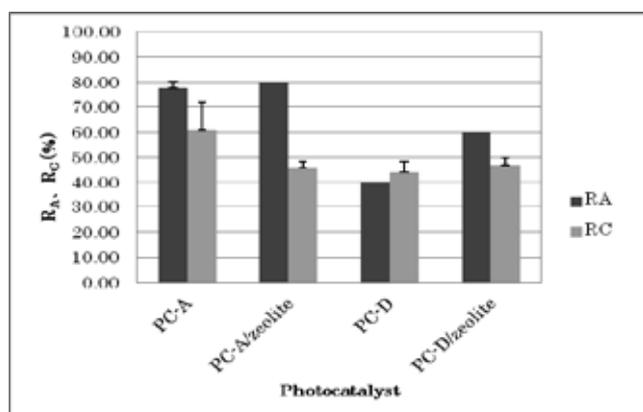


Fig.6 Degradation of  $\text{CH}_3\text{CHO}$  and production of  $\text{CO}_2$  on the zeolite-supported  $\text{TiO}_2$  photocatalyst under black light illumination.  $R_A$  : Removal of  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $R_C$  :  $\text{CO}_2$  conversion

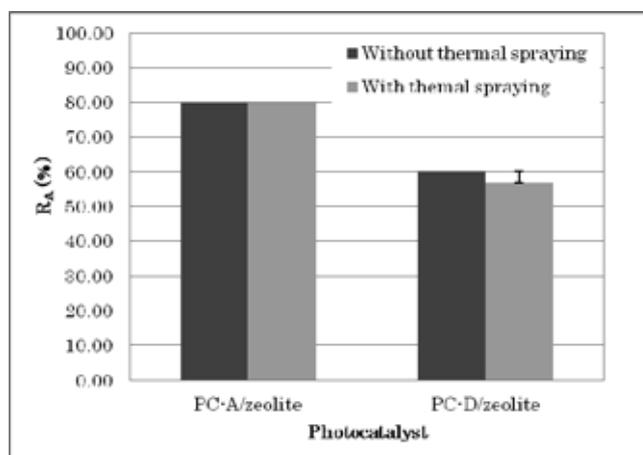


Fig.7 Removal percentage of  $\text{CH}_3\text{CHO}$  on the zeolite-supported  $\text{TiO}_2$  photocatalyst with or without thermal spraying under black light illumination.  $R_A$  : Removal of  $\text{CH}_3\text{CHO}$

#### 4. まとめ

今回新しく開発した光触媒材料のアセトアルデヒド除去特性について評価した結果、以下の結論が得られた。

- 1) 紫外光型光触媒材料は、ガラス基板とアルミ繊維フィルターにコーティングしたものを光触媒活性について評価した結果、従来使用した材料と比べて新開発の3種類の光触媒材料は非常に高い光触媒分解活性を示した。その中で、PC-A材の分解能力がもっとも高いことが確認でき、従来の光触媒材料より約2倍以上の分解活性を持っていることが確認できた。
- 2) 可視光型光触媒材料は、紫外光型光触媒材料の結果と同様に従来使用した材料より新規開発した3種類の光触媒材料の方が高い分解活性を發揮した。その中でも、PC-A材の分解能力がもっとも高いことが確認でき、従来光触媒材料と比較して約3倍以上の分解活性を示した。
- 3) ゼオライトを添加した光触媒複合材料は、従来の紫外光型光触媒材料に比べて分解活性が約1.5倍以上高いことが確認できた。PC-A材の光触媒についてもゼオライトを添加した光触媒複合材料の性能は約1.2倍以上高い結果を示した。

現在、空気清浄機を含めた当社の光触媒関連の製品を対象にPC-A材の応用を行っており、更なる光触媒材料の性能向上によって、製品性能を向上させ、他社品との完全差別化及び応用分野拡大を行っていく。

#### 参考文献

- 1) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 梅田陽平, 山崎健之: フジコー技報 17 (2009) 49
- 2) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 梅田陽平: フジコー技報 16 (2008) 54
- 3) 樋口友彦, 原賀久人: フジコー技報 15 (2007) 68
- 4) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 裴銀榮, 山本清司: フジコー技報 19 (2011) 49
- 5) 焼山なつみ, 山本清司, 裴銀榮, 樋口友彦: フジコー技報 23 (2015) 31

# 技術論文

## 数値流体解析を通じた光触媒性能最適化技術

### Optimization Technology of Photocatalytic Performance through Computational Fluid Dynamics



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

技術開発センター  
事業化開発室 主任  
高畠 伽央里  
Kaori Takabatake

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

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

#### 要旨

本研究を含む一連の研究は、室内環境中のガス状汚染物質濃度をパッシブに制御する技術として光触媒反応に着目し、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を担持させた建築材料の性能評価法を確立すると共に、室内汚染物質濃度の低減性能を数値的に精度良く定量評価するための数値モデル開発に取り組むものである。本報では、既報<sup>1,2)</sup>で報告した照度効果をモデルパラメータとして組み込んだ修正 Langmuir-Hinshelwood 型光触媒反応モデル(L-H 型モデル)を3次元の実大スケールモデルを対象とした数値解析に適用した場合の濃度低減予測・評価に与える影響を検討した。特に、20Lの小形チャンバーを用いた実験を基に修正 L-H 型モデルのパラメータ同定した結果を、実大スケールにスケールアップして適用した場合の濃度予測結果に与える影響、光触媒反応効果を組み込んだ建材の設置位置を変化させた場合の検討、更には面積効果の検討結果を報告する。

#### Synopsis:

In the previous reports, kinetic studies were carried out on the photocatalytic oxidation of toluene in the gas phase over photocatalyst bound building material with a small 20L test chamber, and computational fluid dynamics (CFD) simulations were also carried out on the same boundary conditions that were used in the experiments. In this study, building materials in the form of ceramic tiles with bound  $\text{TiO}_2$  as photocatalyst were prepared with the thermal spraying technique without using any binder and used as photocatalytic building materials. The kinetic equation for toluene photo-oxidation over  $\text{TiO}_2$  coated building material could be expressed by the Langmuir-Hinshelwood type kinetics. The kinetic parameters for the surface reaction were first determined by using experimental results and then optimized by using the corresponding CFD simulations for considering non-uniformity distributions of toluene on photocatalyst bound building materials. These kinetic parameters were identified as a function of the illumination intensity. Also, a CFD based numerical simulation method integrated with a Langmuir-Hinshelwood type model was applied to the analysis of toluene concentration distributions in a real-scale room model. The reduction performance of toluene concentration in the PCO process was parametrically analyzed as a function of the layout of the  $\text{TiO}_2$  coated building materials.

#### 1. 序論

光触媒反応によるガス状汚染物質の酸化分解効果に関する研究は非常に多くの蓄積を有しており、既に一部は実用化レベルにある<sup>3,4)</sup>。通常の光触媒反応は紫外

線より短波長の光で励起するが、近年、ルチル型の結晶構造を有する酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を採用することで可視光範囲での応答を担保する建材も市場流通しており、特に室内空気環境中における汚染物質濃度のパッシブ

制御に関する一手法として期待されている<sup>5)</sup>。

本報を含む一連の研究は、光触媒反応を期待して酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を担持させた建築材料の実験的な性能評価法を確立すると共に、トルエンを対象とした室内濃度の低減性能を数値的に定量評価するための普遍的な数理モデル開発に取り組むものである。既報では実験精度を担保するために小形の20Lチャンバーを用いて実施した濃度低減性能実験結果ならびに対応する数値解析結果を報告している<sup>1,2)</sup>。特に、建材表面照度を段階的に変化させた基礎実験を行うことで、光触媒建材による濃度低減性能と建材表面照度の関係を定量的に評価すると共に、Langmuir-Hinshelwood型光触媒反応モデル(L-Hモデル)に照度パラメータを組み込んだ修正モデルを提案し、そのモデルパラメータ同定を実施した結果までを報告した<sup>2)</sup>。一般に、小形チャンバーを用いた実験によるモデルパラメータ同定では、建材表面に形成される濃度境界層の影響を陽に考慮することが出来ず、完全混合系などの大胆な仮定を導入してマスバランス式より概算する手法がとられる。既報の特徴は、このパラメータ同定の際に実験結果に加えてCFD解析を併用することで、境界層の形成を加味した上で普遍的なモデルパラメータを同定した点にある。

本報では、修正L-Hモデル、ならびに小形チャンバー実験とCFD解析を併用して同定したモデルパラメータを用い、解析対象空間をスケールアップし、実大スケールモデルでの濃度低減性能予測を実施する。対象空間をスケールアップし、現実的な建材設置条件にて修正L-Hモデルによる濃度場予測を行うことで、本研究で対象とした光触媒担持建材を実際の建物空間に適用した場合に期待される濃度低減効果や設計上の最適配置問題に関して、基礎的な検討を行う。

## 2. 照度効果を組み込んだ光触媒反応モデル

筆者らの研究グループは酸化チタンを担持させた建築材料表面での酸化分解反応、所謂、光触媒反応の数理モデルとして、L-Hモデルを採用し、照度の影響を考慮した修正L-Hモデルを提案した上で、実験と計算を併用したパラメータ同定手法を併せて提案してきた<sup>1,2)</sup>。本報では除染対象汚染物質として室内空気中のガス状トルエンに着目し、建材表面での物理吸着と光触媒反応の分離の導入によりL-Hモデルを更に修正・汎用化する。

本節では既往研究<sup>1,2)</sup>で述べた物理吸着と照度変化を考慮した修正L-H型光触媒反応モデルの概要を示す。

一般に、Langmuir-Hinshelwood型モデルで記述した光触媒反応モデルは式(1)で示される。

$$r = \frac{kKC}{1+KC} \quad (1)$$

ここで、 $r$ は単位面積当たりの反応速度 [kg/m<sup>2</sup>s]、 $k$ は単位面積当たりの反応速度定数[kg/m<sup>2</sup>s]、 $K$ は吸着平衡定数[m<sup>3</sup>/kg]、 $C$ は室内の汚染物質濃度(本報ではトル

エンを対象)[kg/m<sup>3</sup>]を示す。

ここで建材表面での物理吸着と光触媒反応を分離したモデル化を行うため、その第一段階として照度0 lxを仮定することで光触媒反応現象の存在しない単純な物理吸着現象のみに着目したモデル化を行う。照度0 lxの条件下における、建材表面に対するトルエンの物理吸着現象に関して、光触媒反応は存在せず、物理吸着のみが支配現象となる。本研究における光触媒建材は、多孔質体であるため、建材内部への濃度拡散の影響を受けており、建材表面において瞬時に吸着平衡になることなく、一定量の物理吸着現象が続くことが実験的に示されている。このため、建材表面への吸着フラックスと建材内部への拡散抵抗フラックスが平衡状態にあると仮定すると、物理吸着についても、Langmuir型吸着等温式で記述すれば、式(1)の反応速度定数 $k$ ならびに吸着平衡定数 $K$ とは異なる吸着平衡定数 $K_1$ を用いて式(2)が導出される。

$$r_{ads} = \frac{bK_1C}{1+K_1C} \quad (2)$$

ここで、 $b$ は物理吸着成分のみに着目した反応速度定数[kg/m<sup>2</sup>s]を示す。

更に、D.F.Ollisらの先行研究<sup>6)</sup>を参考に、式(1)中の反応速度定数 $k$ を照度変化(即ち光量子束密度の変化)に伴う光触媒反応と直接関連するパラメータと見なせば、反応速度定数 $k$ と光量子束密度 $I$ (light intensity or photon flux density)の線形関係が仮定でき、光量子束密度 $I$ をモデルパラメータとして組み込んだ修正L-H型光触媒反応モデルが式(3)として導出できる。また、1983年にはThimijanらは蛍光灯を対象とした場合に光量子束密度と照度の間に良い線形成が確認できることを報告しているが<sup>7)</sup>、本報を含む一連の小型チャンバー実験で使用した光源(本研究では蛍光灯を使用)の分光スペクトル分布を詳細に計測した結果においても、光量子束密度(380nmから413nmの波長域帯)と照度に良好な線形関係が確認されている<sup>2)</sup>。そのため、照度 $E$ をパラメータとしたモデル化も式(3)として示す<sup>注1)</sup>。

$$r_{pco} = a_1I \frac{K_2C}{1+K_2C} = aE \frac{K_2C}{1+K_2C} \quad (3)$$

ここで、 $a_1$ は比例定数[kg/photons]、 $I$ は光量子束密度[photons/m<sup>2</sup>s]、 $a$ は単位照度あたりの反応速度定数[kg/m<sup>2</sup>s lx]、 $E$ は照度[lx]、吸着平衡定数 $K_2$ [m<sup>3</sup>/kg]を示す。

さらに光触媒建材表面では物理吸着と光触媒反応が同時に作用すると想定した上で、両者の反応速度が線形和で表現できると仮定すると式(4)が導出される。

$$r = aE \frac{K_2C}{1+K_2C} + b \frac{K_1C}{1+K_1C} \quad (4)$$

式(4)では光触媒反応項(右辺第一項)と物理吸着項(右辺第二項)で同じ参照濃度 $C$ を用いているが、これは第一次近似として物理吸着と光触媒反応が同時に生じるとの仮定を導入したことによる。更に建材の表面吸着性能をマクロスコピックに表現すれば、光触媒反

応の有無における吸着平衡定数  $K_1$  と  $K_2$  は単純に複合建材表面での物理吸着性能を示す同一値  $K$  として扱うことに一定の合理性があり<sup>2)</sup>、結果として修正型反応モデルとして式(5)が導かれる。

$$r = (aE + b) \frac{KC}{1 + KC} \quad (5)$$

これらのパラメータは既報で報告<sup>1,2)</sup>されており、本報でも  $a = 2.46 \times 10^{-13}$  [kg/m<sup>2</sup> s lx],  $b = 2.99 \times 10^{-11}$  [kg/m<sup>2</sup> s],  $K = 1.16 \times 10^6$  [m<sup>3</sup>/kg]を採用している。

また、本研究では数値流体解析に光触媒反応を組み込む手法として、この式(5)で表される光触媒反応モデルを建材表面にのみ与え、トルエン濃度の移流・拡散方程式の壁面境界条件として組み込むことで計算を実施している。

空間のある点におけるトルエン濃度を  $C$  とすると、トルエン濃度の移流・拡散方程式は式(6)で示される。

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \frac{\partial U_j \bar{C}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \left( D + \frac{\nu_t}{\sigma_t} \right) \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_j} \right) + S_{PCO} \quad (6)$$

$$S_{PCO} = \frac{\partial}{\partial n} (-r) = -(a'E + b') \frac{K\bar{C}}{1 + K\bar{C}} \Big|_{n=\Delta y_1} \quad (7)$$

式(6)は RANS モデルによる解析を前提とし、アンサンブル平均された方程式系を示す。ここで、オーバーバー(  $\bar{\quad}$  )はアンサンブル平均値を、 $D$  はトルエンの分子拡散係数[m<sup>2</sup>/s]、 $U_j$  は風速[m/s]を、 $\nu_t$  は渦動粘性係数[m<sup>2</sup>/s]、 $\sigma_t$  は乱流シュミット数[-]、 $S_{PCO}$  は物理吸着と光触媒反応によるトルエン濃度の低減効果を再現する Source Term [kg/m<sup>3</sup> s]を示す。 $n$  は建材表面の法線方向成分を示す。

この時、本研究では壁面に接する第一セル(ここでは低 Re 型モデルによる解析を前提として粘性底層内を想定)に Source Term  $S_{PCO}$  を光触媒反応によるトルエン濃度低減量を表す項として与えることで光触媒反応をモデル化する。モデル化の概要図を Fig. 1 に示す。

式(7)は、修正 L-H 型モデルである式(5)を Source Term として、表面反応と粘性底層内の仮想空間( $y^+ < 1$ )での体積反応としてモデル化しており、 $a'$  は単位体積当たりの反応速度定数[kg/m<sup>3</sup> s lx]を示し、 $a' = a / y_1$  ( $y_1$  は壁面第一セルの法線方向高さ:0.0002 [m])、 $b'$  は単位体積当たりの反応速度定数[kg/m<sup>3</sup> s]を示し  $b' = b / y_1$  である。

### 3. 実大スケールモデルの数値解析概要

6 畳程度の一般的な実大スケールモデルを想定した上で、光触媒建材の設置位置を変化させた条件で数値解析を実施する。解析対象空間は 3.50m×3.29m×2.40m の 3 次元空間であるが、一部隣室との窓面を想定している。流れ場は定常を仮定するため、建材設置位置を変化させることは建材表面の流れ場性状を相対的に変化させることを意味し、面積効果の検討も含む。

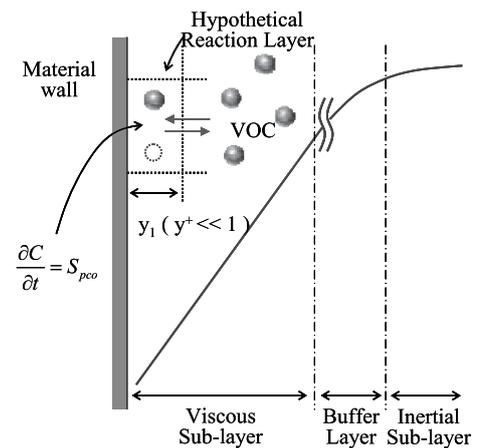


Fig. 1 Conceptual diagram of photocatalytic reaction modeling in CFD

Table 1 Illuminance simulation

Algorithm	Radiosity method
Meshes	928 (32×29)
Material Properties	Pyrex glass (Transmittance : 100%) SUS304 (Reflectance : 90%) Target PCO material ( Reflectance : 30%)

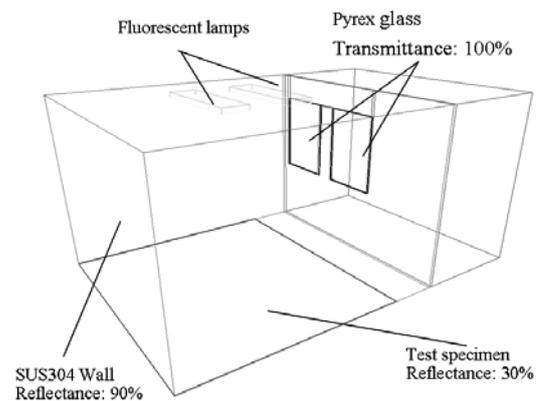


Fig. 2 Outline drawing of illuminance simulation in Case 3

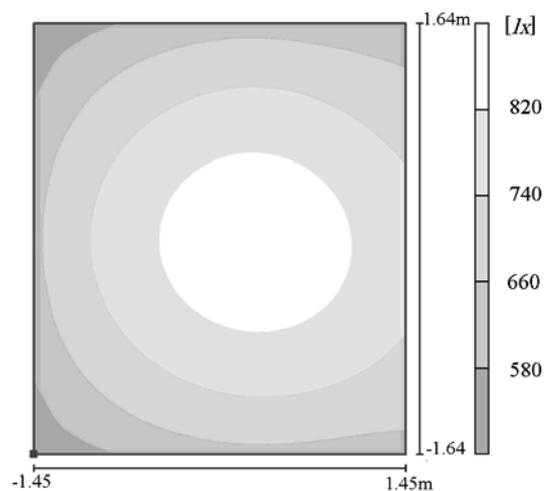


Fig. 3 Result on the floor surface of illuminance simulation in Case 3

### 3.1 照度分布解析の概要

修正 L-H 型光触媒反応モデルは、建材表面照度  $E$  をパラメータとして陽にモデル化しており、入力条件として建材表面上の照度分布を把握する必要がある。そのため、Radiosity 法をベースとした照度分布解析ソフト(DIALux ver4.12)を用いて天井面に蛍光灯が設定された条件で、実大スケールモデルを対象とした光触媒建材表面の照度分布の計算を行った。Fig. 2 に照度分布解析のためにモデル化した解析空間の概要を示す。

本報での実大スケールモデルは実在する大形チャンバーを想定しており、光源はチャンバー内の天井面に設置された蛍光灯のみである。大形チャンバーは室内に設置されており、加えてチャンバー外部からの光については遮光を行っているため、チャンバー内には影響がないように配慮されている。しかしながら、チャンバー内と前室の間にはガラス面で仕切られた部分もあり、この影響を再現するために、照度解析の場合のみ、ガラス面を介した隣接空間も再現した。反射率及び透過率などの壁面境界条件は、Table 1 に纏めて示している。

ガラス面については、透過率 100%を想定し、チャンバー内のステンレス面については反射率90%を設定した。対して、光触媒建材については光の吸収等を考慮して反射率を 30%として計算を実施した。

照度分布解析は 3 次元的に実施しており、全ての壁

面表面上の照度分布を解析しているが、ここでは結果の一例として、後述 Case 3 に相当する床面に光触媒建材を設置し、その他の壁面はステンレスとした境界条件で解析した場合の床面上の照度分布解析結果を Fig. 3 に示す。この時、床面上では最大照度 871 lx、最小照度 516 lx となり、平均照度は 729 lx となった。

### 3.2 流れ場ならびに濃度場解析の概要

CFD 解析における実大スケールモデルの概要を Fig. 4 に示す。CFD 解析ケースでは隣室は再現していない。流れ場解析の他、光触媒建材の設置位置を変化させた場合の濃度場解析を実施する。本報での実大スケールモデルは実在する大形チャンバーを想定したため、給気口が壁面中央付近に、排気口が対向壁の床面に沿って設置されており、多少、一般的な居室とは流れ場条件が異なるものである。

本解析では、定常・等温を仮定し、湿度は考慮していない。乱流モデルとして低レイノルズ数型  $k-\epsilon$  モデル(Abe-Kondoh-Nagano model)を用いることで、壁面上に形成される境界層粘性底層までを解像する<sup>8)</sup>。計算条件ならびに境界条件を Table 2 に纏めて示す。解析空間は非構造格子(壁面近傍は 3 層以上のプリズムメッシュ、その他室空間はテトラメッシュを配置)にて分割し、約 25m<sup>3</sup> の容積に対して総メッシュ数は約 160 万に設定した。

対象汚染物質として、トルエンを対象とする。不均一濃度場の形成を意図して、床面での定常的なポイント発生を想定した。

解析結果は給気口及びトルエンの発生面が含まれる  $y=1.37$  の  $z-x$  平面:Plane (b)、サンプリング箇所の濃度比較が可能な  $x=1.75$  の  $y-z$  断面:Plane (a)及び  $z=0.60$  の  $x-y$  平面:Plane (c)の 3 断面で表示する(Fig. 4 参照)。また、トルエンの発生量は完全混合濃度が 260  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  となるよう設定した。

### 3.3 解析ケース

本報では、20L 小形チャンバー実験で同定したモデルパラメータを用いて 3 次元の実大スケールモデルでの濃度低減性能予測を行い、実際の環境設計への貢献を意図した光触媒建材の最適配置に関して基礎的な検討を行う。

Table 2 CFD simulation condition

Geometry	3.50m(x) × 3.29 m(y) × 2.40m(z)
Meshes	1,613,799 (tetra & prism)
Turbulence Model	Low Re type $k-\epsilon$ model (Abe-Kondoh-Nagano Model)
Scheme	Convection term: QUICK
Inflow Boundary	Area: $\phi_r = 0.07$ m $U_{in, Ave.} = 1.07$ m/s
Outflow Boundary	$TI=10\%$ , $l_{in}=0.07/7$ m, $C_{\mu}=0.09$ , $k_{in}=3/2 \times (U_{in} \times 0.1)^2$ , $\epsilon_{in}=C_{\mu}^{3/4} \times k_{in}^{3/2} / l_{in}$
Wall Treatment	Area: 0.50 m(y) × 0.66 m(z) $U_{out}, k_{out}, \epsilon_{out}$ : Gradient zero
Contaminant	Velocity: No slip Contaminant concentration: $\partial C / \partial x = 0$
	Passive contaminant

Table 3 Concentration analysis results of basic case (Case 1~Case 3)

Case	$C_p$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$C_a$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$C_b$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$C_c$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$C_d$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$C_v$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$\eta$ [-]
1	260	260	520	325	227	274	0.00
2	260	256	515	319	223	269	0.02
3	260	236	490	289	205	247	0.09

そのため、光触媒建材を設置せず、床面のポイントソースよりトルエンが定常発生する基本条件：Case 1 を設定した上で、床面のみ建材を設置して(光触媒効果を組み込まず)、物理吸着効果のみを再現した条件：Case 2、物理吸着に加えて光触媒反応を修正 L-H 型モデルで再現した条件：Case 3 を設定した。光触媒建材の設置面以外の壁面は濃度の勾配ゼロ条件を課し、吸着等を見捨てた。

#### 4. 数値解析結果

##### 4.1 流れ場解析結果

定常流れ場解析結果を Fig. 5 に示す。壁面中央に設置された給気口から供給された噴流がそのまま直進し、対向壁まで到達する様子が確認できる。吹出噴流の到達域で相対的に高い風速となるものの、その他大部分の領域は 0.1 m/s 以下の低風速となった。対向壁に衝突

した噴流が壁面に沿ってチャンバー内を循環する様子も確認できる。また、汚染源付近では風速が 0.05 m/s 以下となる。

##### 4.2 基本ケースの濃度場解析結果と濃度低減性能

基本ケース Case 1 から Case 3 の濃度分布解析結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 の結果は Case 1 の完全混合濃度  $C_p$  で無次元化でしている。また、室内の代表的な 4 点におけるトルエン濃度の解析結果を Table 3 に示す。Point (A) は排気口付近  $(x, y, z) = (0m, 0.43m, 0.60m)$ 、Point (B) は汚染源付近  $(x, y, z) = (1.75m, 0.43m, 0.60m)$ 、Point (C) は室下部  $(x, y, z) = (1.75m, 2.50m, 0.60m)$ 、Point (D) は室上部  $(x, y, z) = (1.75m, 2.50m, 1.5m)$  であり、Fig. 4 にその位置を示しており、各点における濃度を  $C_a$ 、 $C_b$ 、 $C_c$ 、 $C_d$  で示す。 $C_v$  は空間平均濃度であり、チャンバー内全体の平均濃度を示している。

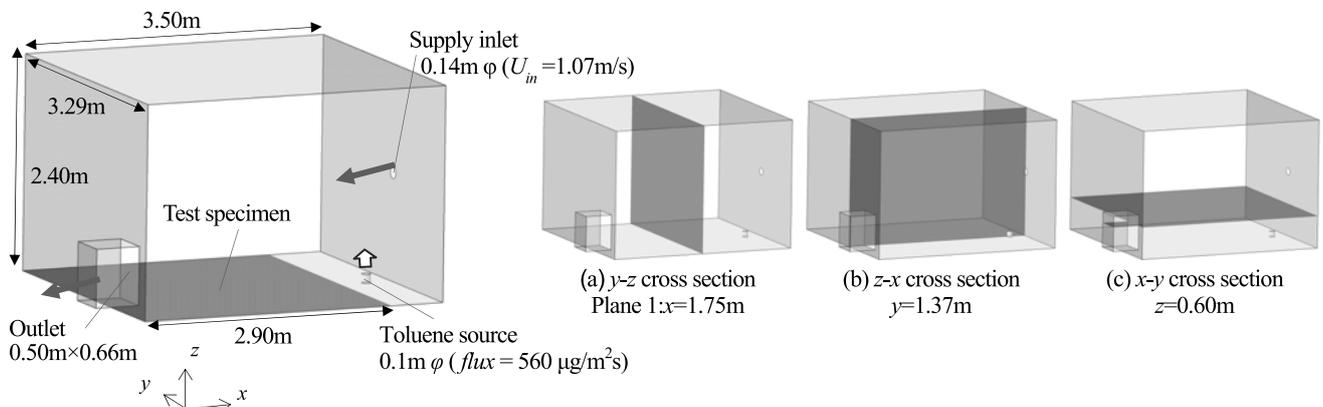


Fig. 4 Outline of real scale model for CFD and display section of analysis result

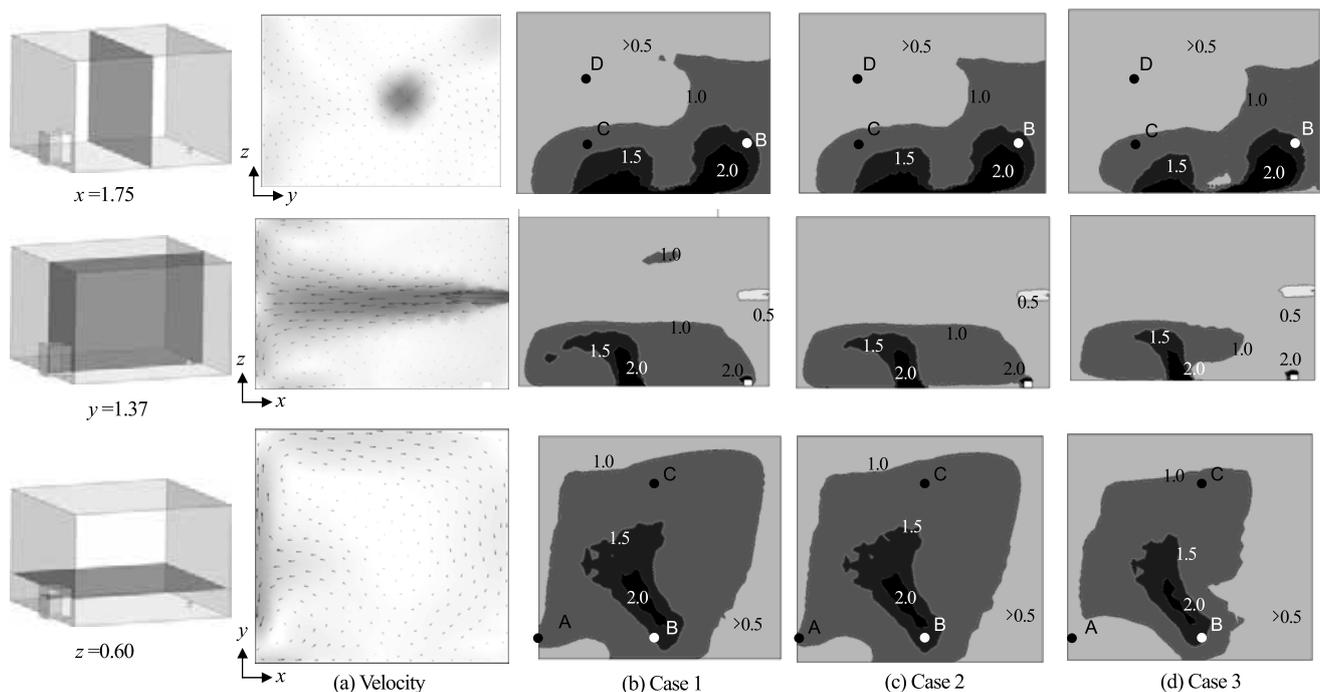


Fig. 5 Results of flow field analysis and results of analysis of dimensionless toluene concentration distribution in each cross section (Case 1 ~ Case 3)

トルエン濃度低減率  $\eta$  [-] の算出には以下の式(8)を用いた。

$$\eta = \frac{C_p - C_a}{C_p} \quad (8)$$

ここで、 $C_p$  は完全混合濃度 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]、 $C_a$  は排気濃度 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] を示す。

建材を設置しない Case 1 において、排気濃度  $C_a$  は  $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$  となり完全混合濃度と一致しており、数値解析上の質量バランスは正しく担保されている。床面に建材を設置して(光照射せず)物理吸着性能のみを再現した Case 2 では、 $C_a$  が  $256 \mu\text{g}/\text{m}^3$  となり濃度低減がほとんど見られない結果となった。モデル内の照度分布解析を実施し、床面照度情報を修正 L-H 型モデルに組み込んで光触媒反応効果を再現した Case 3 では排気濃度が  $236 \mu\text{g}/\text{m}^3$  となり、基本ケースである Case 1 と比較した場合の濃度低減率  $\eta$  は 0.09 となった。各 Point における濃度に関しては、全ての解析ケースにおいて (B) > (C) > (A) > (D) となり、汚染源に近い位置ほど濃度が高い結果となった。また、実大スケールモデルの空間平均濃度  $C_p$  に着目すれば、Case 1 では完全混合濃度よりも高い濃度となっており、換気効率の悪い流れ場が形成されている結果が示された。また、Case 1 から Case 3 では空間平均濃度に一定の差違が確認できる。

しかしながら、Fig. 5 の無次元濃度分布解析結果に着目すれば、 $x=1.75$  断面および  $y=1.37$  断面の濃度分布を見ても、Case 1 から Case 3 の濃度分布解析結果に有意な差違は見られず、対象建材の物理吸着性能ならびに光触媒反応効果は非常に限定的であることが分かる。本解析条件は、汚染源であるトルエン発生源の近傍である床面に濃度低減性能を有する建材を設置するという条件であるにもかかわらず、モデル内に複雑な流れ場が形成されており、対応して濃度分布も複雑となり、発生トルエンが効率的に建材表面に輸送されていないことも、濃度低減性能が非常に低く評価された一因と云える。

20L 小形チャンパー実験では、建材負荷率  $L=2.2$ (照度 600 lx) の条件で光触媒反応による濃度低減率  $\eta$  が 0.50 から 0.90 程度と非常に高い性能を示していたが<sup>2)</sup>、対象空間スケールを変更し、建材負荷率を  $L=0.35$  に変更した条件では、室内トルエン濃度の低減効果は微小な結果となった。

#### 4.3 建材設置位置を変化させたパラメトリック解析

その上で、光触媒建材の設置位置が濃度低減性能に与える影響を検討する目的で、Fig. 6 に示す Case 4 から Case 6 の条件を設定した。Case 1 から Case 6 の全ケースで同一の定常流れ場を用いており、トルエン発生位置も同一条件である。なお、建材反応面積に関しては  $9.5265\text{m}^2$  とし、全てのケースで統一している。Case 3 から Case 6 の建材負荷率は  $L=0.35 [\text{m}^2/\text{m}^3]$  である。

Table 4 Analysis results of surface illuminance of building materials in each case [lx]

Case	Maximum	Minimum	Average
3	871	516	729
4	787	489	664
5	796	381	646
6	659	441	601

また、光触媒建材の設置面積を増やした条件として、Case 3、Case 4 ならびに Case 6 の建材設置面積を組み合わせた Case 7 も設定した。この場合、Case 7 の建材負荷率は  $L=1.05 [\text{m}^2/\text{m}^3]$  となる。

Case 3~Case 6 の光触媒建材表面の照度分布解析結果を Table 4 に示す。天井面に光源となる蛍光灯が設置されているため、その対向面となる床に建材設置を仮定した Case 3 では平均照度 729 lx と、他の解析ケースと比べ相対的に高い値を示した。Case 4、Case 5 はともに側面に建材を設置した解析ケースであり、平均照度はそれぞれ 664 lx、646 lx とほぼ等しい値を示した。しかしながら Case 5 における最小値は 381 lx となり、Case 4 の最小値 489 lx と比べて 100 lx 程度の差が見られ、建材表面における照度分布の大きい解析ケースとなった。Case 6 は光源と同一平面上に建材を設置した解析ケースであるが、床面(この場合はステンレス)からの反射の影響もあり、平均照度は 601 lx となった。

Case 3~Case 6 の代表点におけるトルエン濃度の測定結果を Table 5 に示す(Case 3 の結果は Table 3 にも示しているが比較のために再掲した)。側面下部に建材を設置した Case 4 では排気濃度が  $244 \mu\text{g}/\text{m}^3$  となり濃度低減率  $\eta$  は 0.06 となった。また側面上部に建材を設置した Case 5 は排気濃度が  $245 \mu\text{g}/\text{m}^3$  となり濃度低減率  $\eta$  は 0.06、天井に建材を設置した Case 6 は排気濃度が  $245 \mu\text{g}/\text{m}^3$  となり濃度低減率  $\eta$  は 0.05 となった。これらを比較すれば、汚染源に近い位置に建材を設置した条件ほど、濃度低減効果が相対的に高く評価される結果となったが、前述したとおり、本解析での建材負荷率  $L$  が  $0.35 [\text{m}^2/\text{m}^3]$  と小さく、各解析ケース間での濃度低減率  $\eta$  の差違が最大でも 0.04 と、有意な差とは云えない結論となった。

Case 1 の完全混合濃度で無次元化したトルエン濃度分布解析結果を Fig. 7 に示す。各解析ケースにおいて特に特徴的な差違は確認できないが、例えば、 $x=1.75$  断面で比較すると、右側面において Case 4 および Case 5 では無次元濃度 1 以下になる部分が見られる他、 $y=1.37$  断面で比較すると、Case 3 では床面に建材を設置している影響もあり、下方に存在する無次元濃度 1 以上の領域が他のケースに比べて多少減少する傾向が見られる。

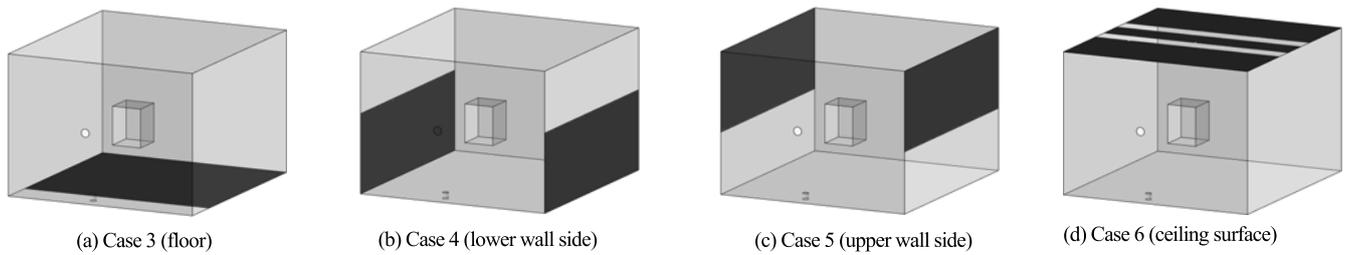


Fig. 6 Installation of building materials for each case in parametric analysis

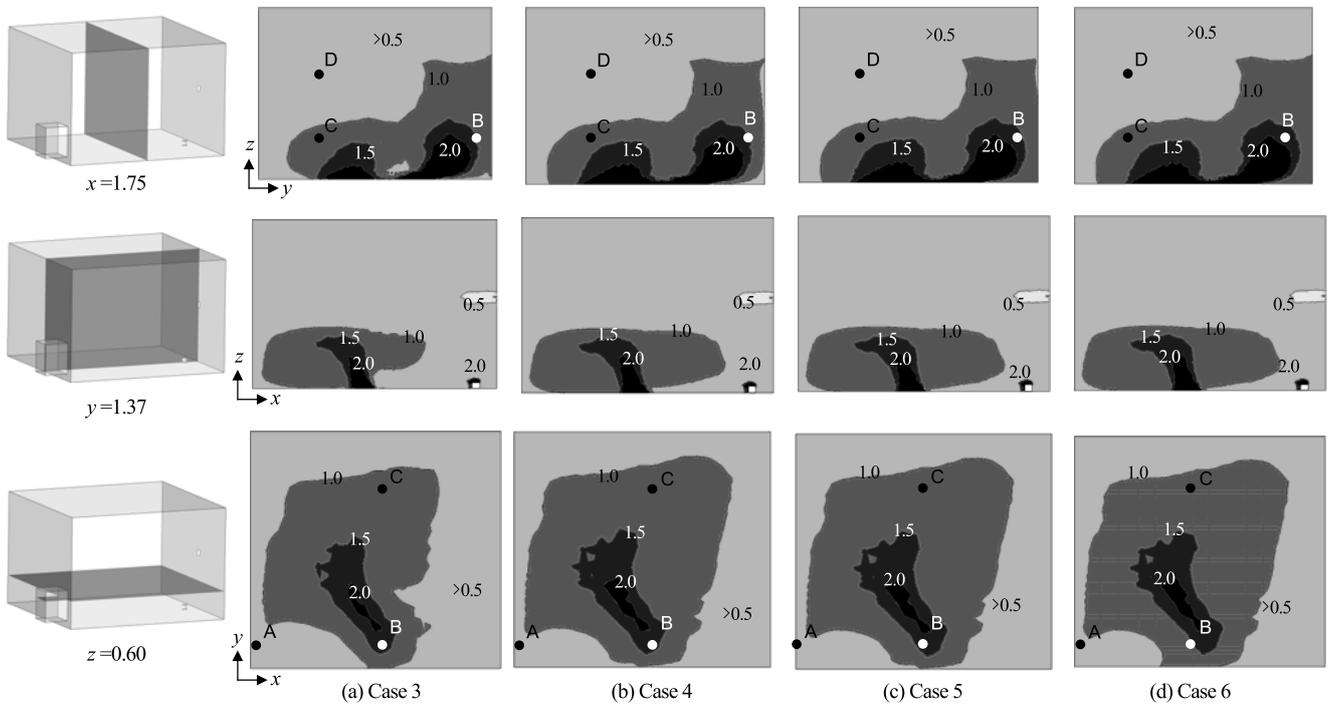


Fig. 7 Results of analysis of dimensionless toluene concentration distribution in each cross section (Case 3~Case 6)

Table 5 Concentration analysis results of changing installation position of building materials (Case 3~Case 7)

Case	$C_p$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$C_a$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$C_b$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$C_c$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$C_d$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$C_v$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$\eta$ [-]
3	260	236	490	289	205	247	0.09
4	260	244	501	307	209	255	0.06
5	260	245	503	308	208	256	0.06
6	260	246	503	308	205	256	0.05
7	260	230	480	281	190	235	0.12

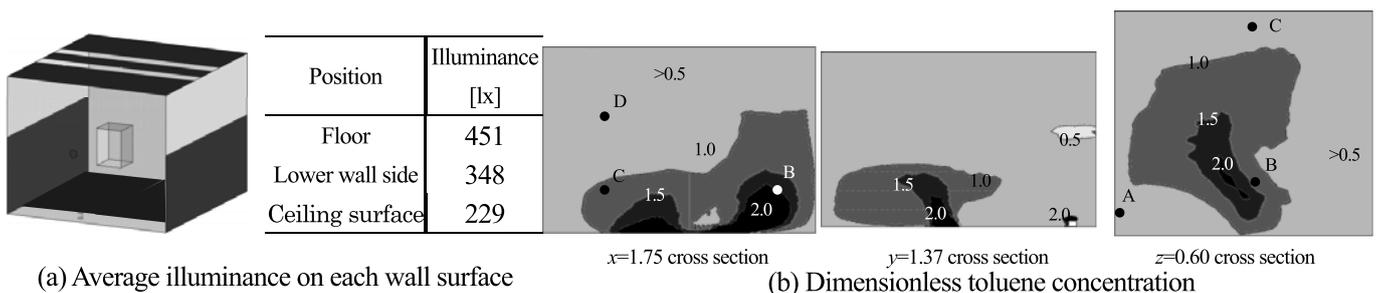


Fig. 8 Analysis results of Case 7

#### 4.4 建材設置面積を増加した場合の濃度場解析結果と濃度低減性能

光触媒建材を床面、側面下部、天井面に設置し建材設置面積を増加させ、建材負荷率 $L=1.05$ としたCase 7の濃度分布解析結果をFig. 8(b)に示し、室内各点の濃度値とトルエン濃度低減率を整理してTable 5に合わせて示す。例えばCase 4(Fig. 6)と比較して、Case 7では建材負荷率が単純に3倍になっているが濃度低減率 $\eta$ は2倍にしか増加していない。この主因は建材表面の照度分布にある。Fig. 8(a)に各壁面に光触媒建材を設置した場合の各壁面の平均照度分布解析結果を示す。本解析では光触媒建材の反射率を30%に設定したため、ステンレス面(反射率90%)が減少すると光源から見た形態係数が小さい壁面で照度が低く評価される。この結果は、例えばCase 6で天井面のみに光触媒を設置した場合の対象壁面の照度解析結果(Table 4)と比較すれば、平均照度の値が2倍以上異なる。そのため、照度 $E$ の減少に伴い、式(4)で記述される修正L-H型モデルで計算される反応量が小さくなり、建材負荷率の増加分ほど全体の濃度低減効果が上昇しないとの結果になっている。

#### 5. まとめ

大形チャンバーでは建材負荷率が $L=0.35$ と相対的に小さい条件となり、濃度低減性能が非常に小さく評価され、床面に建材を設置した条件での建材の物理吸着及び光触媒反応による濃度低減率は0.09であった。また、建材設置面積を増加させ、建材負荷率を $L=1.05$ にした場合、低減率は0.12であった。光触媒建材が増加したことにより光の反射が抑えられ、建材表面の照度が低くなった影響が、建材表面での反応量を低下させ、建材負荷率の増加分ほど濃度低減効果が増加しない結果を示した。

#### 6. 今後の展望

実環境において十分な低減性能が発揮できる光触媒製品の開発を行うことが、高精度のモデリングを行う上でも重要である。また、本研究ではトルエンを対象とした反応モデルを導出したが、温度パラメータの組み込みや他のガス種に適用可能な光触媒反応モデルへ改良することにより適用範囲の拡張が可能である。加えて既往研究で実施された試験系を基に反応モデルパラメータの同定が可能であり、CFD解析を活用することで高精度に実空間への適応が期待できる。

#### 謝辞

本報は著者の学位論文の一部を引用したものであり、九州大学の伊藤一秀教授を始め研究にご支援頂いた方々に感謝を致します。

注

1) 蛍光灯を使用した場合、光量子束密度と照度の間に良い線形性を示すものの、光源にLED等を用いた場合は光量子束密度と照度の関係性も変化すると考えられ、光量子束密度と照度の間に線形関係を仮定した導出した(5)式の適用範囲は限定的である。

#### 参考文献

- 1) Eunsu Lim, 山本清司, 住吉栄作, 山口貴大, 伊藤一秀: 光触媒反応の数理モデル化と室内汚染物質濃度低減性能の数値予測 第1報 光触媒反応モデルの提案と20Lチャンバーによる基礎実験: 空気調和衛生工学会論文集, No.224, pp19-27, 2015.11
- 2) 住吉栄作, 山口貴大, 山本清司, Eunsu Lim, 伊藤一秀: 光触媒反応による室内汚染物質濃度低減性能の数理モデル化と数値予測 第2報 照度を変化させた基礎実験と修正Langmuir-Hinshelwood型光酸化分解反応モデルの提案: 空気調和衛生工学会論文集, No.229, pp.35-45, 2016.4
- 3) Hashimoto, K. Irie, H. and Fujishima, A.: TiO<sub>2</sub> Photocatalysis A Historical Overview and Future Prospects, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, No. 12, pp. 8269-8285, 2005.8
- 4) Yang, R. et al.: A mass transfer based method for measuring the reaction coefficients of a photocatalyst, Atmospheric Environment, Vol.41, pp. 1221-1229, 2007.2
- 5) Einaga, H. Tokura, J. Teraoka, Y. Ito, K. Kinetic Analysis for TiO<sub>2</sub>-Catalyzed Heterogeneous Photocatalytic Oxidation Processes for Ethylene using Computational Fluid Dynamics, Chemical Engineering Journal, 263, pp325-335, 2015
- 6) Ollis, D. E.: Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: An illuminating approach, Journal of Physical Chemistry, B, 109, pp.2439-2444, 2005.1
- 7) Thimijan, R.W. Heins, R.D.: Photometric, radiometric, and quantum light units of measure: a review of procedures for interconversion, HortScience, Vol. 18, No.6, pp.818-822, 1983
- 8) Abe K., Kondoh T., and Nagano Y., A new turbulence model for predicting fluid flow and heat transfer in separating and reattaching flows-I. Flow field calculations, Int. J. Heat Mass. Tran., 37 (1), 139-151, 1994

# 技 術 論 文

## 医療現場における環境実態調査及び光触媒タイルの抗菌性能評価 Actual Environmental Survey on Medical Field and Evaluation of Antibacterial Performance for Photocatalyst (TiO<sub>2</sub>) Tile



技術開発センター  
事業化開発室 主任  
高島 加央里  
Kaori Takabatake

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

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

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

### 要 旨

当社は、高速フレーム溶射法によって光触媒(TiO<sub>2</sub>)の成膜技術を確立して以来、抗菌建材及び空気浄化装置等、光触媒機能を付与した様々な製品を開発してきた。光触媒は殺菌効果を示すことが知られており、免疫力が低下した患者が多い医療介護関連施設においては光触媒製品の活用が期待されている。そこで本研究では、医療現場における光触媒タイルの性能評価を目的とし、慢性期病院内の床面における付着菌数の測定を実施した。その結果、病院内の光触媒タイル非施工場所に比べて、施工場所における床面の付着菌数が有意に少ない結果が得られ、実環境における光触媒タイルの抗菌効果を確認できた。また、同病院内における空気中の浮遊菌数及び床面の汚染度(ATP)を測定し、環境調査を実施した。その結果、病院内における浮遊菌数は基準値以下であり、空気中の清浄度が保たれていることが確認できた。

### Synopsis:

FUJICO has developed various photocatalyst (TiO<sub>2</sub>) products such as antibacterial building materials and air purifiers, since we had established the deposition technology of photocatalyst by using the high velocity oxygen fuel thermal spraying method. Photocatalyst are known to have bactericidal effects, and photocatalyst products are expected to be utilized by hospitals and nursing care facilities where many patients have decreased immunity. In this study, we measured the number of bacteria on the surface of the floor in the chronic care hospital for the purpose of evaluation the performance of photocatalyst tiles in the medical field. As a result, we found that the number of bacteria on the surface of the floor in the place with photocatalyst tiles was less than that in the place without photocatalyst tiles. The antibacterial effect of the photocatalyst tile in the real environment was confirmed. In addition, the number of airborne bacteria in the air at the hospital and the pollution degree (ATP) of the floor surface were measured, and the environmental situation in the hospital was evaluated. As a result, it was confirmed that the number of airborne bacteria in the hospital is less than the reference value, and the cleanliness in the air is kept.

## 1. 緒言

当社は、高速フレイム溶射法によって光触媒(TiO<sub>2</sub>)を成膜する溶射技術を確立して以来、抗菌建材(商品名: MaSSC シールドタイル)、空気浄化装置(商品名: MaSSC クリーン)等、様々な光触媒製品を開発してきた<sup>1)</sup>。光触媒は紫外光及び可視光等の光が当たることにより、高い酸化力を持つ活性酸素が生じ、接触する有害物質を分解する性能を持つ。そのため、光触媒は様々な場所において、抗菌、脱臭、水処理等への応用が展開されており、その中でも医療介護関連施設においては、感染抑制の対策としての利用が期待されている。現在、医療介護関連施設では、病原体の伝搬を抑制するために、様々な対策が必要とされている。特に、免疫力が低い入院患者及び介護施設利用者が多い施設では、日和見感染の発症リスクが高いため、環境整備による感染抑制の対策が非常に重要とされている<sup>2)</sup>。

本研究では、免疫力が低い高齢入院患者の多い慢性期病院に光触媒タイルを施工し、施工場所及び非施工場所における床面の付着菌数を比較することにより、光触媒タイルの抗菌性能の実証評価を実施した。また、同病院内における環境調査のため、空気中の浮遊菌数及び床面の汚染度(ATP)の評価を実施した。

## 2. 病院における光触媒タイルの性能評価

### 2.1 目的

病院内に光触媒タイルを施工し実環境における抗菌性能を評価する。また、年間3回の調査を実施し光触媒タイル抗菌性能の季節変動による影響を明確にする。

### 2.2 概要

#### 2.2.1 調査日時

調査の実施は春、夏、冬の年間3回とした。第1回調査は平成28年4月11、12、13日、第2回調査は平成28年7月19、20、21日、第3回調査は平成29年2月7、8、9日の連続した3日間で実施した。また、外的影響を除くために、朝の定期清掃前である午前8時30分から10時の間に全てのサンプリングを完了した。

#### 2.2.2 調査場所

対象病院の3~6階における病室、ナースセンター、廊下、トイレにて実施した。病室は入口付近、廊下及びトイレは中央付近における床面をサンプリング箇所とした。また、第2回調査以降からはナースセンター及び廊下におけるシンク下の測定も実施した。各測定検体数に関して、第1回調査では光触媒タイル施工場所は11検体、非施工場所は10検体とし、第2、3回調査では光触媒タイル施工場所及び非施工場所は各15検体とした。また、対象病院の3~6階の内、光触媒タイルが部分的に施工されているフロアは3、5、6階であり、4階の施工はされていない。例として、光触媒タイルが部分的に施工されている5階の見取り図及び光触媒タイル施工場所及び非施工場所を Fig.1 に示す。

### 2.2.3 調査方法

分析対象とする菌種は、一般細菌、大腸菌、黄色ブドウ球菌とした。測定方法を下記に示す。初めに、測定対象である各床面から検体をサンプリングした。サンプリング方法は、スワブ(ふきふきチェックII、栄研化学)拭き取り法を適用し、サンプリング範囲は100cm<sup>2</sup>(10cm×10cm)とし、専用の滅菌済検査枠(ふきとり検査枠、アズワン)を使用した。廊下におけるサンプリング時の写真を Fig.2 に示す。次に、サンプリング完了後の菌液を社内にて培養した。各菌種に対して培養時に使用した選択培地を Table 1 に示す。培養は35℃設定のインキュベーター内において、大腸菌は24時間、一般細菌及び黄色ブドウ球菌は48時間実施した。培養後は、培地表面に生育した菌数(コロニー数)を計測し、光触媒タイル施工場所及び非施工場所における検出菌数を比較した。また、統計学的評価として、対応のないt検定により有意水準5%未満を有意差ありとした。

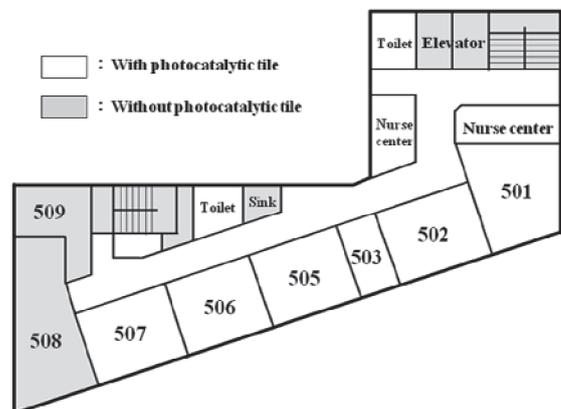


Fig.1 5th floor map showing photocatalyst tile area

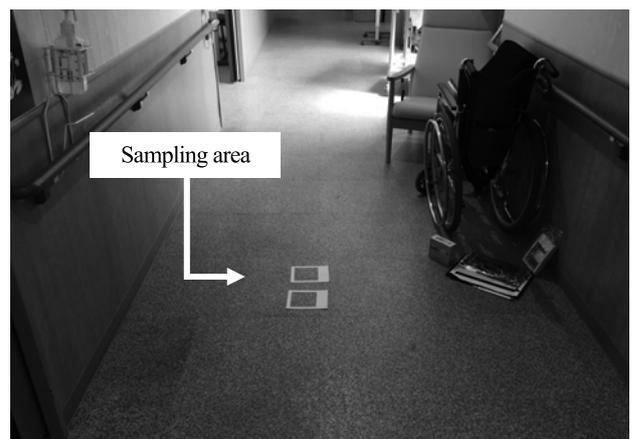


Fig.2 Picture showing sampling area in the corridor

Table 1 Types of agar medium for each kind of bacteria

Analysis object	Types of agar medium
General bacteria	Tryptic Soy Agar
<i>E. coli</i>	XM-G Agar
<i>S. aureus</i>	Mannitol salt Agar with Egg Yolk

## 2.3 結果及び考察

### 2.3.1 一般細菌

第1～3回調査における光触媒タイル施工場所及び非施工場所の平均一般細菌数の測定結果を Table 2 及び Fig.3 に示す。測定結果から統計学的評価を行い光触媒タイル有無における一般細菌数の差を検討した。評価には対応のない t 検定を用い、有意水準 5%未満を有意差ありとした。全調査において、光触媒タイル非施工場所より施工場所の平均一般細菌数の方が少ない結果が得られた。しかし、一般細菌数に有意な差 ( $p < 0.05$ ) が確認できたのは第2回(夏期)調査時のみであった。この原因として、季節による床面の汚染度の差が考えられる。第2回調査時は夏期であり菌が繁殖しやすい時期であったため、床面に付着菌が多く存在しており光触媒タイル施工場所における一般細菌数の減少幅が大きくなり、抗菌性能が大きく表れたと推測できる。対して、第1、3回調査時は比較的菌が繁殖しにくい時期である。特に、第3回調査時は冬期のため湿度が低く、乾燥により環境中の菌が生存しにくいと考えられる。よって、第1、3回調査では元の菌数が少なかったため、光触媒タイル施工場所及び非施工場所における一般細菌数の差が表れにくくなったと考える。

Table 2 Measurement results of general bacterial count of 3 times surveys

Survey times	Mean $\pm$ SD [ $\log_{10}(\text{cfu}/\text{cm}^2)$ ]		p
	Test	Control	
1st	0.23 $\pm$ 0.58	0.62 $\pm$ 0.69	0.185
2nd	0.73 $\pm$ 0.45	1.23 $\pm$ 0.70	0.0288
3rd	0.21 $\pm$ 0.29	0.24 $\pm$ 0.49	0.849
Avg.	0.41 $\pm$ 0.50	0.71 $\pm$ 0.75	0.0355

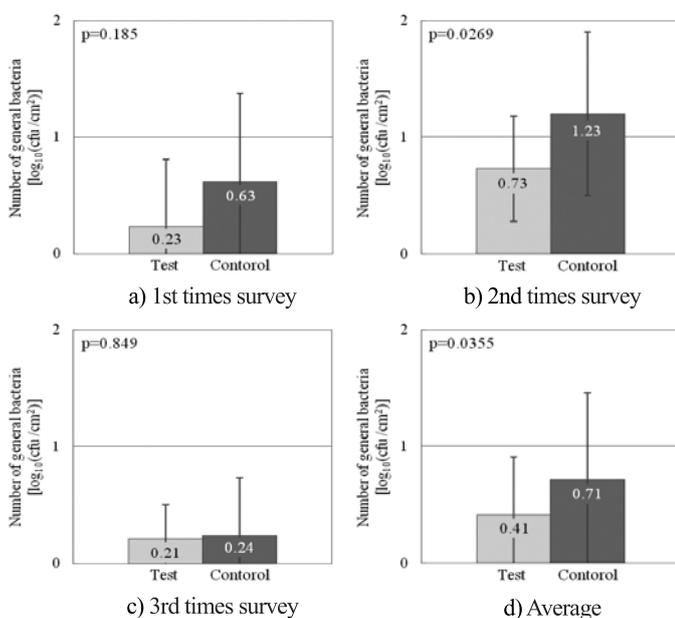


Fig.3 Measurement results of general bacterial count of 3 times surveys

### 2.3.2 大腸菌

第1～3回調査における光触媒タイル施工場所及び非施工場所の大腸菌の検出箇所数を Table 3 に、光触媒タイル施工場所及び非施工場所の平均大腸菌数の測定結果を Table 4 及び Fig.4 にそれぞれ示す。全調査における大腸菌の合計検出数は、光触媒タイル施工場所では0箇所、非施工場所では3箇所であり一般細菌、黄色ブドウ球菌と比較して少ない傾向が確認された。この原因は、大腸菌がグラム陰性菌であり、薄いペプチドグリカン層で覆われているため、温湿度因子及び物理的因子に弱く、一般環境で生存しにくいと考えられる。また、大腸菌は乾燥に弱いため、第3回調査の冬期では全ての測定箇所において検出されなかったと推測される。

Table 3 Detection results of *E. coli* of 3 times surveys

Survey times	Detectors / Samples	
	Test	Control
1st	0 / 11	1 / 10
2nd	0 / 15	2 / 15
3rd	0 / 15	0 / 15
Total	0 / 41	3 / 40

Table 4 Measurement results of *E. coli* count of 3 times surveys

Survey times	Mean $\pm$ SD [ $\log_{10}(\text{cfu}/\text{cm}^2)$ ]		p
	Test	Control	
1st	N.D.	1.51	—
2nd	N.D.	1.57 $\pm$ 0.67	—
3rd	N.D.	N.D.	—
Avg.	N.D.	1.55 $\pm$ 0.48	—

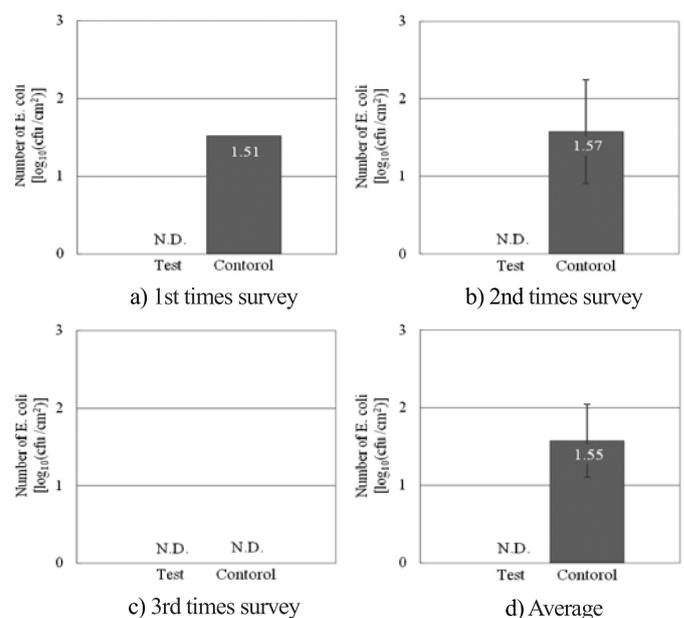


Fig.4 Measurement results of *E. coli* count of 3 times surveys

### 2.3.3 黄色ブドウ球菌

第1～3回調査における光触媒タイル施工場所及び非施工場所の黄色ブドウ球菌の検出箇所数を Table 5 に、光触媒タイル施工場所及び非施工場所の平均黄色ブドウ球菌数の測定結果を Table 6 及び Fig.5 にそれぞれ示す。全調査における黄色ブドウ球菌の合計検出数は、光触媒タイル施工場所では18箇所、非施工場所では19箇所であり、大腸菌と比較して多い傾向が確認された。この原因は、黄色ブドウ球菌がグラム陽性菌であり、一般環境で生存しやすいためと考えられる。また、調査全体の結果において、光触媒タイル非施工場所より施工場所の平均黄色ブドウ球菌数の方が少ない結果が得られた(有意差なし( $p>0.05$ ))。

Table 5 Detection results of *S.aureus* of 3 times surveys

Survey times	Detectors / Samples	
	Test	Control
1st	5 / 11	5 / 10
2nd	5 / 15	10 / 15
3rd	8 / 15	4 / 15
Total	18 / 41	19 / 40

Table 6 Measurement results of *S.aureus* count of 3 times surveys

Survey times	Mean $\pm$ SD [ $\log_{10}(\text{cfu}/\text{cm}^2)$ ]		p
	Test	Control	
1st	0.02 $\pm$ 0.30	-0.34 $\pm$ 0.32	—
2nd	-0.18 $\pm$ 0.48	0.04 $\pm$ 0.27	—
3rd	-0.36 $\pm$ 0.35	0.02 $\pm$ 0.80	—
Avg.	-0.20 $\pm$ 0.39	-0.06 $\pm$ 0.44	—

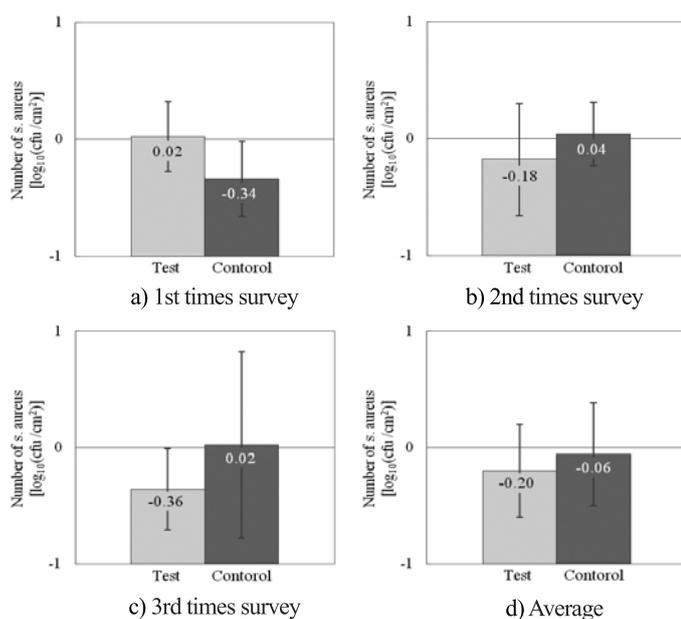


Fig.5 Measurement results of *S.aureus* count of 3 times surveys

### 2.4 結論

本研究では、第1の目的として、病院内に施工した光触媒タイルの実環境における抗菌性能を評価した。結果より、光触媒タイル施工場所では非施工場所と比較して全調査における平均一般細菌数が有意に少ない( $p<0.05$ )結果が得られ、光触媒タイルの抗菌性能が確認できた。第2の目的として、年間3回の調査を実施し光触媒タイル抗菌性能の季節変動による影響を明確にした。結果より、光触媒タイル有無における菌数の差は、床面の汚染度から影響を受けることが分かった。床面の汚染度が比較的高い夏期においては、光触媒タイル有無における性能の差が表れやすいと推測される。

### 3. 病院における環境実態調査

#### 3.1 目的

病院内における空気中の浮遊菌数、床面の汚染度(ATP)を評価し、病院内の環境状況を把握する。

#### 3.2 概要

##### 3.2.1 調査日時

調査の実施は、窓開放による換気が少ない夏期とした。換気がされている条件下では外的影響が生じるため、病院内の浮遊菌測定が困難となるためである。調査は平成28年7月19、20、21日の連続した3日間で実施した。また、浮遊菌測定は、午前10時から12時の間に、汚染度(ATP)測定は、外的影響を除くために、朝の定期清掃前である午前8時30分から10時の間に全てのサンプリングを完了した。

##### 3.2.2 調査場所

浮遊菌測定は、対象病院の3～6階における病室、廊下、トイレにて実施した。病室、廊下、トイレは中央付近をサンプリング箇所とした。汚染度(ATP)測定は、対象病院の3～6階における病室、ナースセンター、廊下、トイレにて実施した。病室は入口付近、廊下及びトイレは中央付近における床面をサンプリング箇所とした。また、ナースセンター及び廊下におけるシンク下の測定も実施した。各測定検体数に関して、浮遊菌測定は16検体、汚染度(ATP)測定は15検体とした。

#### 3.2.3 調査方法

##### 1) 浮遊菌測定

分析対象とする菌種は、一般細菌、真菌類とした。測定方法を下記に示す。初めに、エアサンプラー(MBS-1000、ミドリ安全)を使用し、培地上に室内空気を500L捕集することにより、浮遊菌をサンプリングした。次に、サンプリング完了後の培地を社内にて培養した。各菌種に対して培養時に使用した選択培地を Table 7 に示す。一般細菌の培養は35°C設定のインキュベーター内で48時間行い、真菌類の培養は25°C設定の室内で120時間行った。培養後は、培地表面に生育した菌数(コロニー数)を計測し、浮遊菌数を評価した。

Table 7 Types of agar medium for each kind of bacteria

Analysis object	Types of agar medium
General bacteria	Tryptic Soy Agar
Fungus	Chloramphenicol added
	Potato Dextrose Agar

2) 汚染度 (ATP) 測定

初めに、測定対象である各床面から検体をサンプリングした。サンプリング方法は、スワブ(ATP 測定用試薬 UXL100、スリーエムジャパン)拭き取り法を適用し、サンプリング範囲は 100 cm<sup>2</sup> (10 cm×10 cm)とし、専用の滅菌済検査枠(ふきとり検査枠、アズワン)を使用した。次に、サンプリング完了後のスワブを ATP 測定器(ATP 測定器ルミノメーターUNG3、スリーエムジャパン)を使用し、ATP 値を測定した。

3.3 結果及び考察

3.3.1 浮遊菌測定

各測定場所における一般細菌及び真菌類の平均浮遊菌数の結果を Table 8 及び Fig.6 に示す。結果より、各測定場所において同程度の浮遊菌数が得られた。日本建築学会が定めた一般病室における浮遊微生物の維持管理基準値は 500 cfu/m<sup>3</sup>(2.7 log<sub>10</sub>(cfu/m<sup>3</sup>))である<sup>3)</sup>。また、NO.2 Commission of European Communities Indoor Pollution Unit. が定めた居住空間における真菌類の評価基準値は 200 cfu/m<sup>3</sup>(2.3 log<sub>10</sub>(cfu/m<sup>3</sup>))である<sup>4)</sup>。従って、本研究において得られた病院内における一般細菌及び真菌類の浮遊菌数は基準値以下であることが分かった。これらの結果より、病院内の病室、廊下、トイレは同程度の室内清浄度の傾向があることが分かり、通常時では汚染発生源となる場所はないことが推測される。

Table 8 Measurement results of general bacterial count and fungus count

Measurement area	Mean ± SD [log <sub>10</sub> (cfu/m <sup>3</sup> )]	
	General bacteria	Fungus
Hospital room	2.17 ± 0.36	1.77 ± 0.15
Corridor	2.09 ± 0.32	1.74 ± 0.24
Toilet	2.42 ± 0.07	1.69 ± 0.10

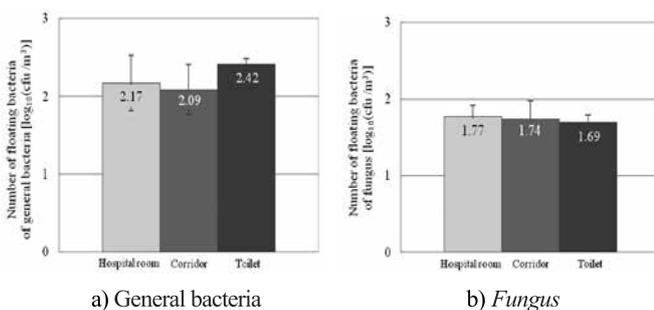


Fig.6 Measurement results of general bacterial count and fungus count

3.3.2 汚染度 (ATP) 測定

各測定場所における床面の平均 ATP 値の結果を Table 9 及び Fig.7 に、水周り箇所及びその他の箇所における床面の平均 ATP 値の結果を Table 10 及び Fig.8 にそれぞれ示す。結果より、病室の ATP 値が廊下及びトイレと比較して高い傾向を示した。この原因は、病室のサンプリング箇所が入口付近であったため、人の出入りによる汚染と推測する。また、水周り(シンク下)の ATP 値がその他の場所と比較して高い傾向が得られた。実環境において、ATP 値は細菌汚染量を必ずしも反映していないとされており、有機物汚染の指標として活用できる<sup>5)</sup>。よって、この結果からは、病院内の床面においては、水周りの有機物汚染が特に高いことが分かった。また、有機物汚染の高い水周りでは菌の増殖が多いと考えられる。前項の結果より、菌の増殖が高い条件では、光触媒タイル有無における菌数の差が大きく、抗菌性能の差が確認されやすいことが分かった。よって、水周りでは光触媒タイル有無における抗菌性能の差が表れやすいと推測される。

Table 9 Measurement results of ATP value

Measurement area	Mean ± SD [RLU/100cm <sup>2</sup> ]
Hospital room	1104 ± 1038
Corridor	461 ± 175
Toilet	416 ± 143

Table 10 Measurement results of ATP value

Measurement area	Mean ± SD [RLU/100cm <sup>2</sup> ]
Under sink	2288 ± 815
Others	819 ± 840

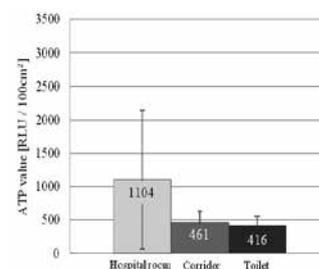


Fig.7 Measurement results of ATP value

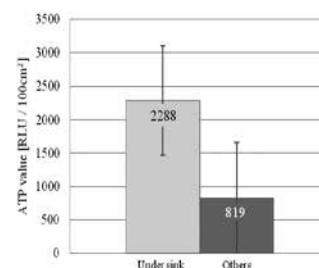


Fig.8 Measurement results of ATP value

### 3.4 結論

本研究では、病院内における環境調査を実施した。まず、病院内の清浄度を評価した結果、浮遊菌測定結果より、測定場所における一般細菌及び真菌類の浮遊菌数が基準値以下であり、高い清浄度が保持されていることが分かった。次に、病院内の床面を評価した結果、汚染度(ATP)測定結果より、通行頻度の高い病室入口及び水跳ねが多く高湿度な水周りにおいて有機物汚染が高いことが分かった。また、汚染度(ATP)測定結果より、特に菌の増殖が多い水周りでは、光触媒タイル有無における菌数の差が大きく、抗菌性能の差が表れやすいと推測される。

### 謝辞

本研究を進めるにあたり、調査にご協力いただいた病院関係者の方々に感謝致します。

### 参考文献

- 1) 永吉英昭：世界トップの高殺菌、消臭機能を有した光触媒高機能浄化製品の開発，フジコー技報 No.23, 20-24, 2015
- 2) 鷺尾昌一，藤島正敏：高齢者の MRSA 感染，日本老年医学会雑誌 37(10), 759-762, 2000
- 3) 横山真太郎ら：病院の微生物，日本建築学会環境基準 AIJES-A0002-2013 微生物による室内空気汚染に関する設計・維持管理規準・同解説，48-52, 2013
- 4) 柏貴浩ら：H-58 空気調和環境下における病院の真菌実態調査に関する研究その 4，学術講演会論文集 平成 16 年(3), 1975-1978, 2004
- 5) 柴田洋文ら：ATP 拭き取り調査による院内環境表面のモニタリング，日本環境感染学会誌 29(6), 417-423, 2014

## 新 製 品

## 新 技 術

## 摩擦接合法への完全移行、品質向上と安定供給を実現

## 1. はじめに

昨今、省エネルギーや品質向上の観点から低温・高圧下での圧延を行う傾向が強まり、圧延ロール胴部の耐摩耗性・高強度化とロール軸部の高強度化のニーズが高まっています。

当社が独自に開発した CPC 法による圧延ロールは、ロール胴部の耐摩耗性・高強度化並びに軸部の高強度性が評価され、ご採用いただいております。

当社の圧延ロールは胴部と軸部を狭開先溶接(以下、NGW)法で軸継ぎ・組立していました。軸部強度の更なる改善と、生産性向上を目的とし、摩擦接合法による軸継ぎプロセスの量産化体制を整えましたので、以下にご紹介します。

## 2. 胴部と軸部の軸継ぎ・組立によるメリット

軸継ぎ・組立方式導入前の従来方式は、CPC 法により胴部と軸部を一体に連続鋳造した長尺の部材から軸部を機械加工にて削り出しており、製造歩留りが悪く、納期、コスト面で課題が残っておりました。

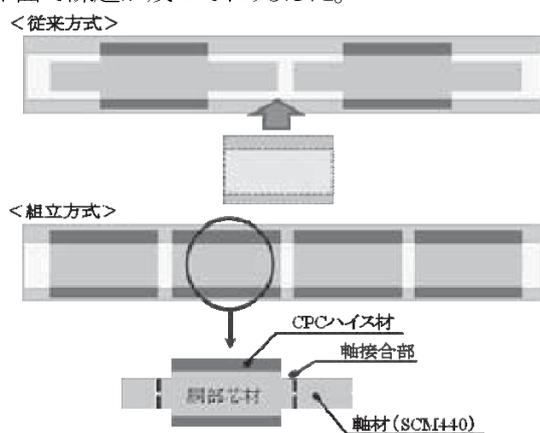


図1 組立方式の概要

この課題を克服するため、図1に示すようにCPC法にて一体に連続鋳造した長尺の部材から胴部だけを取り出し、その後、軸部材を軸継ぎ・組立方式を2004年に開発し実用化しました。これにより、従来方式では軸部であった部分まで胴部として採取・利用することができ、長尺部材から採取できる胴部本数が2倍になり、大幅な歩留り改善と生産性向上を実現いたしました。

そして軸継ぎ・組立方法として、溶接技術(NGW法:狭開先溶接法)を開発し、軸部強度を確保しました。(特許第4423470号)

この軸継ぎ組立方式は他の製造方法のロールと比べ、コストパフォーマンスの面で優れ、お客様の好評を得て多数ご採用いただきました。

表1はコストパフォーマンスの一例を示しており、原単位にて20%以上の削減を実現しております。

表1 組立方式のコストメリット分析

	パフォーマンス	価格	原単位
他プロセス	1	1	1
CPC(従来)	1.2	1.2	1
CPC(組立)	1.2	1	0.8

## 3. 摩擦接合法の概要

近年、お客様の軸部のさらなる高強度化のニーズに対応するため、NGW法より軸部の機械的強度を一層高め、信頼性の高い摩擦接合法を研究開発し(特許第5756889号)、2014年に実用化しました。

NGW法と摩擦接合法の概略図を図2に示します。NGW法では中心部に胴部と軸部の芯合わせのための未接合部が残り、さらに溶接することで熱影響部が発生します。

摩擦接合法では未接合部が完全に無くなり、さらに熱影響部が発生しないため、均一な組織を有し強度改善が実現できました。

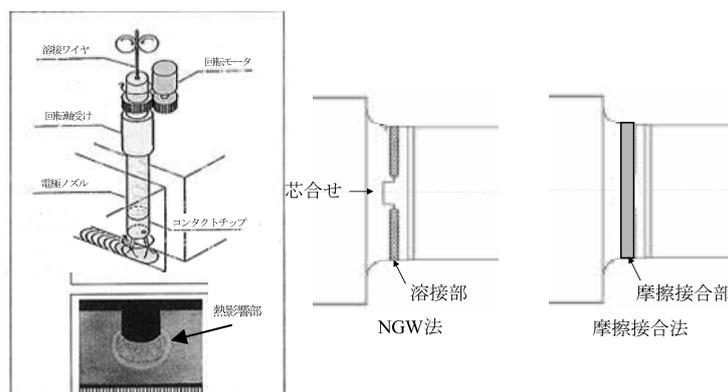


図2 NGW法と摩擦接合法の概略図

図3に摩擦接合法の工程を示し、接合する金属素材を高速で摺り合わせ、その時に発生する摩擦熱によって金属素材を軟化させると同時にアプセット圧力を加え金属素材同士を固相接合します。

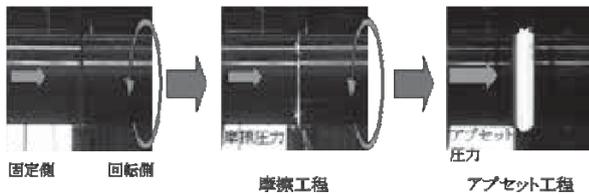


図3 摩擦接合法の工程

#### 4. 摩擦接合法の品質向上の実現

図4に摩擦接合法とNGW法で接合した軸部の引張試験の結果を示します。NGW法の引張強度よりも、摩擦接合法の引張強度の方が高くなっており、引張強度改善を実現しました。

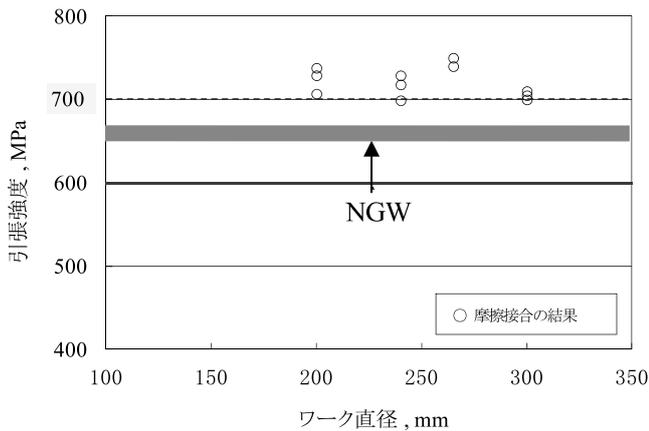


図4 引張強度試験の結果

図5に摩擦接合法とNGW法で接合した軸部の回転曲げ疲労試験の結果を示します。NGW法の疲労限よりも、摩擦接合法の疲労限の方が高くなっており、疲労限改善を実現しました。

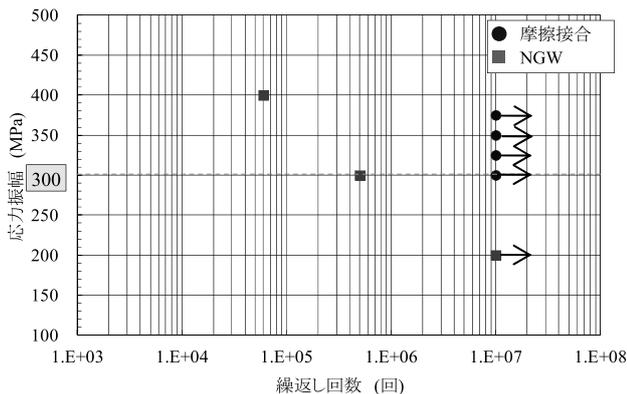


図5 回転曲げ疲労試験の結果

以上の結果から、摩擦接合法は軸部に要求される機械的物性値がNGW法より大幅に改善されており一層の高強度化を実現しました。

製造品質については接合欠陥の抑制に成功し、100%近い合格率を達成、NGW法での不良発生率の3分の1に減少、品質向上を実現しました。

#### 5. 摩擦接合法の量産化

これまでの研究成果をベースに2014年に摩擦接合機を自社で設計・製作し、山陽工場に据付けました。

製造能力は、異径棒鋼圧延ロールにおいてロール1本の左右両方の軸継ぎ・組み立てに要する時間は、NGW法では約7時間、摩擦接合法では約3.5時間となり、接合に要する時間が50%短縮され、製造能力が2倍になりました。

表2に示す様に3年間でNGW法から摩擦接合法に徐々に切り替え、安定した生産ができるようになり、2017年8月より全数摩擦接合方式で軸継ぎ・組立方式に完全に移行いたしました。

表2 生産比率の推移

	摩擦接合法	NGW法
2013年度	0%	100%
2014年度	32%	68%
2015年度	73%	27%
2016年度	83%	17%
2017年度(8月時点)	100%	0%

表3に摩擦接合法の製造可能範囲を示します。

摩擦接合機の軸継ぎ組立て能力は、異径棒鋼、棒鋼、線材、形鋼向けの圧延ロール全般に適用でき、NGW法では対応できなかったサイズも軸継ぎ組立可能となりました。詳細についてはお客様と打合せのうえ、仕様を決めさせていただきます。

表3 摩擦接合法における製造可能範囲

	設備能力		施工実績		(参考)NGW 施工範囲
	最小	最大	最小	最大	
製品胴径 (mm)	φ250	φ940	φ257	φ840	250~650
製品軸径 (mm)	φ120	φ620	φ130	φ620	120~380
製品軸長 (mm)	280	2,900	280	1,625	806

#### 6. むすび

今回ご紹介した摩擦接合法は従来のNGW法より一層の強度を有し、十分にお客様のニーズに対応できるものと考えております。さらに、製造能力が倍増し、安定供給を実現しました。今後は鋼板用熱間圧延ロールへの適用を視野に入れた技術開発を進めてまいります。

問い合わせ先 製品事業本部 ロール拡販部 担当:坂田 太志 TEL:093-871-3724 FAX:093-884-0009
製品事業部 山陽工場 担当:芳谷 和政、山本 夏輝 TEL:0865-44-5151 FAX:0865-44-5154

# 新 製 品      新 技 術

## 安全性に配慮した火気レス切断方法の提案

### 1. 目的

近年、製鉄所内では「火気」に起因する災害が多発傾向にあり、その改善策として「火気を伴わない（以下、火気レス）」作業方法が求められています。

今回紹介する金属切断作業は「高所作業」となり、通常以上に地上に火の粉を落下させない安全配慮が必要です。

### 2. 提案内容

従来の「ガス切断」(写真 1) を、火気を伴わず切断できる「金属切断 丸ノコ」(写真 2) を推奨します。



写真 1 ガス切断



写真 2 金属切断 丸ノコ

### 3. 評価

従来のガス切断、提案の金属切断用丸ノコ以外に、切断用工具のシェーバーソー (写真 3)、ニプラー (写真 4)、グラインダー薄刃 (写真 5) を用いて切断比較試験を行い評価しました。評価結果を表 1 に示します。  
 切断片 1 : 鉄板 厚さ 8mm 長さ 500mm (試験 1)  
 切断片 2 : 鉄板 厚さ 14mm 長さ 500mm (試験 2)



写真 3 シェーバーソー



写真 4 ニプラー



写真 5 クラインダー薄刃

評価結果、金属切断 丸ノコによる切断法が最適で、且つ切断対象物の熱変形が少なく、後工程時間の短縮にも繋がります。

表 1 切断比較試験結果

No	工具・工法	切断試験1.	切断試験2.	切断時間	切断面	直線度	変形	作業性	安全性	総合評価
①	ガス切断	1分	2分	○	×	△	×	○	×	×
②	シェーバーソー	6分	14分	×	○	×	○	×	△	×
③	ニプラー	4分	×	×	○	×	○	×	△	×
④	グラインダー薄刃	3分	6分	×	○	△	○	×	×	×
⑤	金属切断丸ノコ	1分	3分	○	○	○	○	○	○	○

問い合わせ先  
 鉄鋼事業本部 福山事業所  
 担当 : 松山 成志 ・ 菅波 敦之  
 TEL : 094-941-0924  
 FAX : 084-941-0937

## 高所屋外工事における新規安全足場の提案

### 1. 目的

製鉄所の物流において、「屋外 橋形クレーン」は原料輸送船から原料を製鉄所へ引き入れる要となるクレーンであります。(図 1) その多くは設置後 50 年を経過し、減肉・亀裂などの不具合により老朽更新を余儀なくされています。高所作業での足場確保となる従来方式はガーター下部へ「吊足場」(図 2) を設置するものだが、その設置時には高所ゆえに墜転落の危険性が高く、また足場設置後の作業スペースには狭小問題が顕在していました。

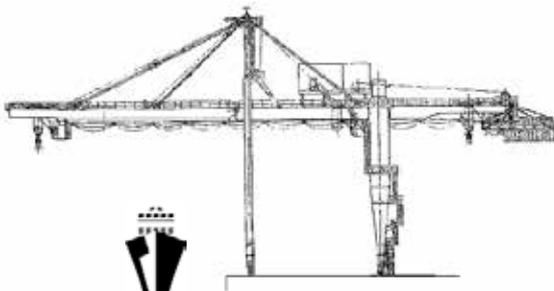


図 1 屋外 橋形クレーン

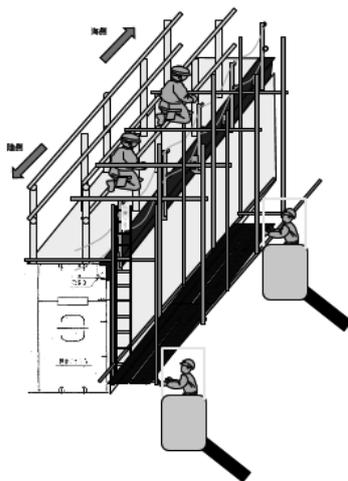


図 2 吊足場

上記状況を改善すべく、より安全で且つ広大作業スペースを生む「安全足場」を提案します。

### 2. 提案内容

予め地上にて鋼製のデッキを組立て、そのユニットデッキ (図 3) を移動式クレーンを用い設置します。

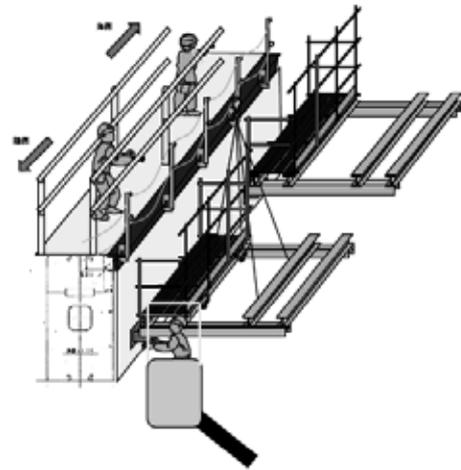


図 3 ユニットデッキ

### 3. 評価

安全作業性の向上

- ・高所作業時間の 80%短縮 (10 日 ⇒ 2 日)
- ・作業スペースの 155%増床 (54 m<sup>2</sup> ⇒ 84 m<sup>2</sup>)
- ・不安定な足場からの解放  
(墜転落リスク低減・足場強度向上)

問い合わせ先

鉄鋼事業本部 福山事業所  
担当：松山 成志・菅波 敦之

TEL：094-941-0924

FAX：084-941-0937

## 新 製 品

## 新 技 術

## 高性能光触媒製品 「MaSSC」 第 6 報 業務用 MaSSC クリーン 「MC-B301 型」 新発売

### 1. 空気清浄機 MaSSC クリーンの新商品紹介

#### 1-1 「MaSSC クリーン MC-B301 型」の概要

多量の汗をかくスポーツジム、ヨガスタジオの消臭や、ホテルの客室掃除における各部屋の消臭でご愛用いただいている空気清浄機「MC-T3 型」の後継機として、この度、新製品「MC-B301 型」が新たなラインナップとして加わりました。

「MC-B301 型」は、多数の人が利用する施設等を運営する事業者様が利用者様に対し快適な空間の提供ができるよう、商品開発しました。現在の機種と比べ「MC-B301 型」は光触媒フィルターを多く使用した構造になっており、これまでのラインナップのハイエンド機として、強力な消臭性能を備えています。また、底面には移動が容易に行えるようキャスターを設けており、広い部屋内で設置場所を変えながらの消臭や、複数の部屋を移動しての消臭に適しています。「MC-B301 型」の外観を図 1 に示します。



図 1 B301 外観

注①MaSSC の語源は、「Material with Strong Sterilization Capability : 強い殺菌能力を発揮する材料」の略称で商標登録済みです。

②「MC-B301 型」は、現在は一般ユーザー様への

販売予定はございません。

#### 1-2 MaSSC クリーン 「MC-B301 型」の仕様

「MC-B301 型」は現在発売中の機種と同様、アルミニウム繊維製フィルターに光触媒を溶射したフジコー独自のフィルター（光触媒フィルター）を用いて消臭しています。

表 1 に仕様を示します。

表 1 MaSSC クリーン 「MC-B301 型」の仕様

型名	MC-B301MS型	
用途例	ホテル、ヨガスタジオ	
適用広さ	約 17 畳(28 m <sup>2</sup> )	
フィルター	光触媒フィルター	アルに製
	プレフィルター	HEPAフィルター
風量	1.5 ~ 5.4 m <sup>3</sup> /min	
運転音	26 ~ 50 dB	
外形寸法	W 536mm × D 375mm × H 775mm	
電源	370 ~ 410 W	
電気代/連続1日あたり (定格、@22円/kWhとして)	195 円/日 (5,850 円/月)	
本体重量	46 kg	

汗の臭いとなるアセトアルデヒドの分解能力は「MC-T101 型」に比べ「MC-B301 型」は 2 倍以上となっています。図 2 にアセトアルデヒド分解試験結果を示します。

また、集塵フィルターとして「HEPA フィルター」を使用しているため、集塵能力も微細な埃が 99.9%除去されるまでの時間が現在の機種と比べ約 1/3 に短縮されており、PM2.5 の除去性能も備えています。

図 3 に集塵試験結果を示します。

注③「MC-T101 型」は、広い範囲の消臭・除菌・VOC 分解を行う高性能モデルです。個人宅はもちろん、病院、介護施設、学校、飲食店、オフィス等にもご利用頂けます。

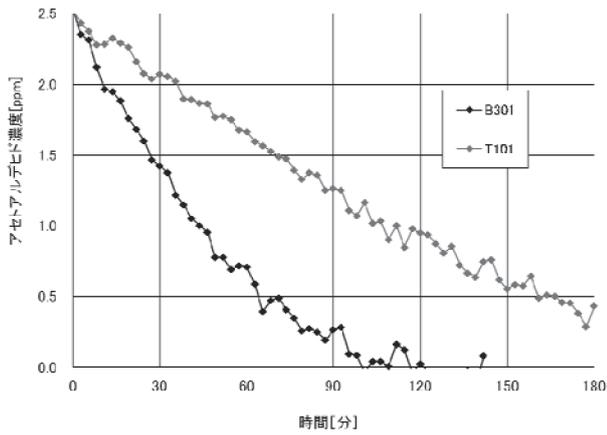


図2 アセトアルデヒド分解試験

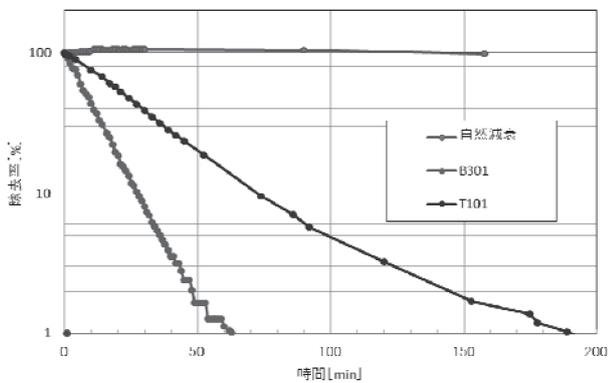


図3 集塵試験

## 2. 溶射 (MaSSC) の特長

従来の一般的な光触媒は、光触媒を接着剤(バインダー)と混ぜてコーティングしていましたが、光触媒が接着剤に埋もれてしまい、光触媒反応する量が限られ消臭効果は満足とはいえません。図4にイメージ図を示します。

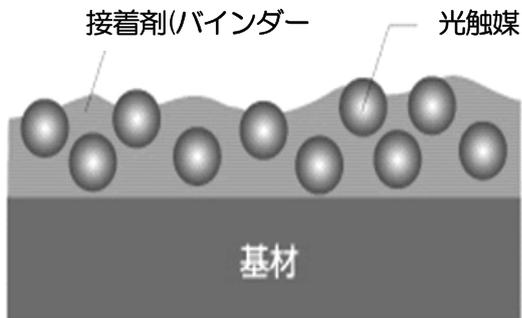


図4 一般的な光触媒コーティング

当社独自の低温溶射技術によるコーティングは、接着剤無しで光触媒の性能を落とすことなく基材の表面を高密度な光触媒で被覆出来るので、光触媒反応がアップし、消臭効果を格段に発揮します。図5にイメージ図を示します。

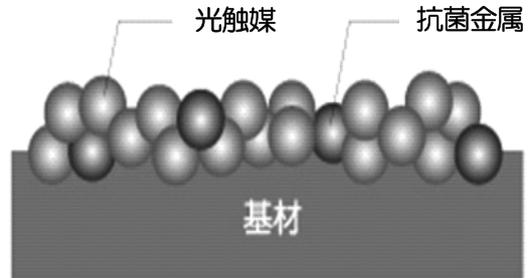


図5 低温溶射技術による光触媒コーティング

## 3. 最後に

当社の MaSSC 技術が認められ、お客様の MaSSC クリーンへのリピートオーダーが増えています。

また MaSSC の事業領域が広がりつつあり、現状の技術に満足することなくお客様の様々なニーズにお応え出来るよう、絶え間ない技術革新と商品開発を進めています。

引き続き MaSSC 商品をご愛顧賜りますよう、宜しくお願いいたします。

問い合わせ先

株式会社フジユー

技術開発センター

担当：高巢 圭介

TEL 093-871-0761

FAX 093-882-0522

株式会社マスクフジユー

担当：梅田 陽平

TEL 093-513-2450

FAX 093-513-2453

## 新 製 品

## 新 技 術

## ダクト排気用脱臭装置「MC-A型」

## 1. はじめに

弊社独自の光触媒技術を用いて開発した空気清浄・脱臭製品は、様々な現場の臭気対策に活用されています。

その中で、最近開発したダクト排気用「MC-A型」脱臭装置の事例を紹介します。

「MC-A型」は図1に示すようにチャンバ型の構造で、排気設備中のダクトに設置して脱臭する装置で、既設の排気ダクトあるいは新設する排気ダクトに据付けます。

屋内設置も可能ですが、屋外に設置するとメンテナンスが容易になり、屋外設置を推奨します。

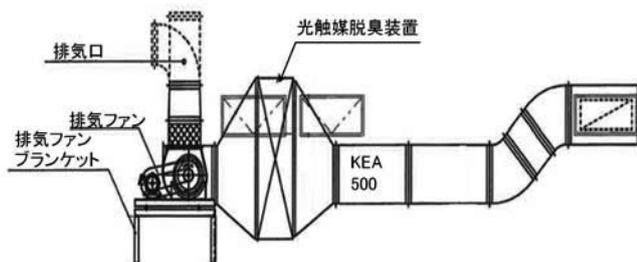


図1 ダクト排気用「MC-A型」設置図

## 2. ダクト排気用脱臭装置「MC-A型」の特徴

従来一般的な脱臭器は、活性炭などの脱臭剤を用いて臭い物質を吸着・捕集する方式ですが、吸着・捕集方式では装置が大型化して設置に制限を受けます。また、脱臭剤が、吸着飽和状態になるとそのまま臭い物質が大気に放出して拡散される可能性や、吸着性能劣化による脱臭剤の交換費用が高くなるなどの問題があります。

「MC-A型」は、抗菌金属と吸着剤をブレンドした光触媒をアルミ繊維に溶射しフィルター加工した光触媒フィルターを内蔵しています。

ファンにより強制吸引された煙などに含まれる臭い物質（油の焦げた臭い、有機化合物など）は、光触媒フィルターの吸着剤に吸着されると共に、フィルター通過中に光触媒で分解されます。

プレフィルターはガラス繊維をフィルター加工したもので、排気中の油分や煤などを付着させ、油分等の付着による光触媒フィルターの性能劣化を防ぎます。

アルミ繊維やガラス繊維は耐熱性・防炎性に優れています。

図2に「MC-A型」の構造を示します。

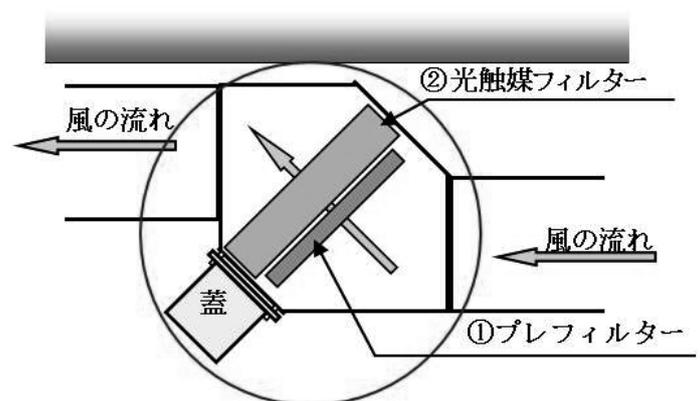


図2 「MC-A型」構造図

「MC-A型」は、設置後に「①プレフィルターの交換」と「②光触媒フィルターの再生・交換」のメンテナンス費用が発生しますが、その費用は活性炭など脱臭剤の交換費用と比較して大幅に削減できます。

## 3. 使用実績例

厨房から発生した油臭対策が必要なファストフード店において、屋外設置の排気ダクトに「MC-A型」を設置しました。

設置状況を図3に示します。

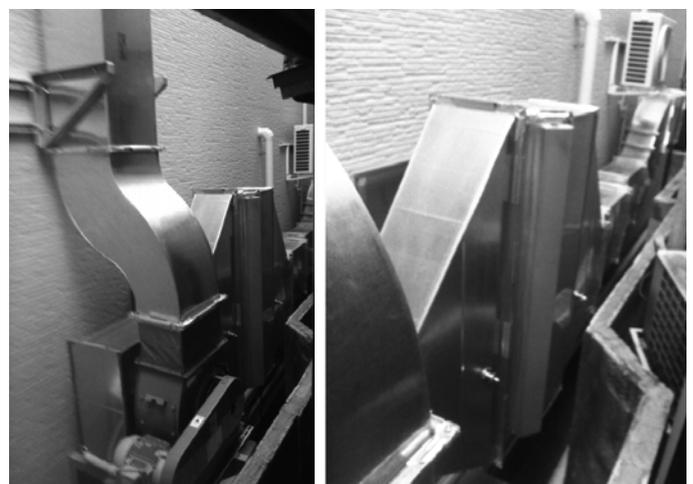


図3 MC-A型の設置状況写真

設置後の臭い値の変化を表1に表します。

ダクト入口の臭いが排気出口で減っているのが分かります。

敷地境界大気の臭いは、ファストフード店の隣が寿司屋ですので、寿司店の酢などの臭いの影響がありますが、明らかに臭いが減少しています。

「MC-A型」を定期的にメンテナンスした結果、敷地境界での異臭が無い状態を維持できていることが確認できました。

表1 排気ダクト中・敷地境界大気の臭い濃度測定

測定時間	臭気センサー指示値		
	入口	出口	敷地境界大気
8:55	900	480	
9:25	520~1020	340~645	125
10:30	660~1180		313(すし臭)
11:00	660~1180		480(すし臭)
11:35	650~850		350(すし臭)
12:35	850~1050	540	

### 3.1 製品仕様

ファストフード店に設置した「MC-A型」の仕様を表2に示します。

表2 「MC-A型」の仕様

使用に適した業種	飲食店様
臭質	加熱調理で生じる臭い
想定臭気指数	31
脱臭性能	悪臭防止法：臭気強度2.5以下
主なスペック	
処理風量 (m <sup>3</sup> /分)	40
形式名	MC-A
寸法 (W×D×Hmm)	400 × 400 × 1400
重量 (kg)	25
材質	ダクト：亜鉛メッキ鋼板(防錆塗装) プレフィルター：ガラス繊維 光触媒フィルター：アルミ繊維
操作条件(圧力損失(Pa))	250
電源(V)	100
消費電力(kW)	0.45
設置条件	
設置場所	屋内・屋外
必要スペース(mm)	1000 × 1000 × 2000
フィルター交換・メンテナンス	
プレフィルター	2~3ヶ月に一度交換(*標準目安) *ユーザー様 or 提携業者取替
光触媒フィルター	6ヶ月に一度交換・再生(*標準目安) *提携業者取替・再生

\*標準目安：使用状況により変動します。

### 4. 今後の応用分野

ファストフード店の排気ダクトに「MC-A型」を設置した例を紹介しましたが、ダクトを利用した空調システムへの展開も可能です。

空調設備への設置のイメージを図4に示します。

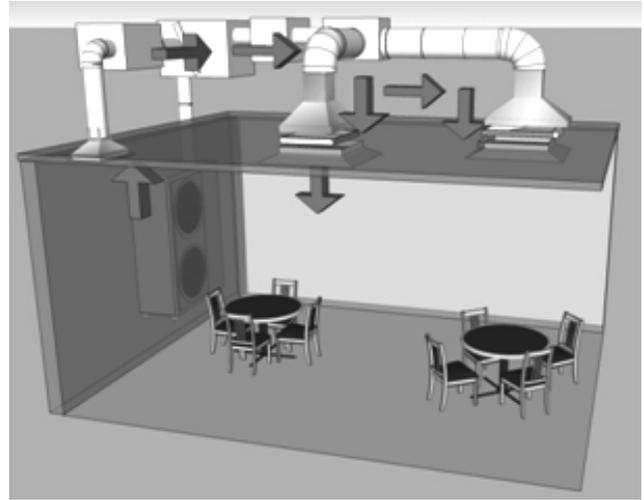


図4 空調設備への設置イメージ図

空調環境下での臭い対策に困っている施設、例えば病院、介護施設、学校、オフィス等に活用できます。光触媒フィルターによる除菌効果も期待できます。

「MC-A型」のご採用をご検討くださいますよう、お願いいたします。

問い合わせ先  
技術開発センター  
担当：牟 用煥  
TEL 093-871-0761  
FAX 093-882-0522

株式会社マスクフジコー  
担当：入内嶋 一憲  
TEL 03-3537-2450  
FAX 03-5541-8300

# 話 題

## 平成 29 年度知的財産権制度活用優良企業等表彰 知財功労賞 経済産業大臣表彰 受賞

平成 29 年 4 月 18 日 山本会長が表彰式典に出席、表彰状を授与されました

### 1. 知財功労賞について

経済産業省 特許庁では、毎年 4 月 18 日「発明の日」(我が国初の特許制度である「専売特許条例」の公布(明治 18 年 4 月 18 日)を記念)に、制度を有効に活用し円滑な運営・発展に貢献のあった企業等に対して「知的財産権制度活用優良企業等表彰」として、経済産業大臣表彰及び特許庁長官表彰を行っています。

この度、特許制度を特に有効に活用した企業として(株)フジコーが経済産業大臣表彰を受賞し、4 月 18 日、山本会長が表彰式に参列、元経済産業省中川政務官より表彰状が授与されました。



### 2. 受賞のポイント

(株)フジコーが受賞した主なポイントは次の通りです。

■経営層の知財意識は高く、新規事業の立ち上げに伴い、2011 年に技術開発センター内に「知財法務班」

を組織して社内の知財体制を強化した点。

■創業以来技術や特許取得を重視し、鉄鋼事業は金属の表面処理技術や接合技術などで世界最高レベルの技術を持ち、多数の特許を取得。近年開発した摩擦接合技術を用い、海外への鉄鋼事業進出を見据えて世界各国へ特許出願している点。

■基盤技術である金属表面処理技術で培った高い溶射技術を用いて、大学などと連携して光触媒を製品基材に溶射成膜させることに取り組み、超高機能ハイブリッド光触媒を開発。特許出願とともに商品化して、新たな環境事業をスタートさせている点。

平成29年度 知的財産権制度活用優良企業等表彰

知財功労賞 経済産業大臣表彰

---

特許活用優良企業

**株式会社フジコー** 代表取締役会長 山本 厚生

会社概要 <http://www.fujico.co.jp/>

所在地 福岡県北九州市戸畑区中野西2-18-12

設立 1952年4月

資本金 100百万円

従業員 790人

事業内容 複合金属製品(ロール製品等)・環境プラント向け製品の製造・販売・研修、操業関連作業、光触媒製品の製造・販売等

---

受賞のポイント

- 経営層の知財意識は高く、新規事業の立ち上げに伴い、2011年に技術開発センター内に「知財法務班」を組織して社内の知財体制を強化。毎週開催される「研究進捗状況報告会」に知財法務班も参加してアイデアの企画を行い、毎週先行調査・他社特許動向をウォッチングして開発担当者へ提供。また、自社の事例を用いたオリジナルの知財テキストを作成して社内知財教育を実施。
- 創業以来技術や特許取得を重視し、基幹事業の鉄鋼事業はロール製造技術、金属表面処理技術、接合技術などで世界最高レベルの技術を開発して多数の特許を取得。近年開発した自社技術を生かし、新たに海外への鉄鋼事業進出を見据えて、世界各国(米国・欧州・ロシア・中国・韓国・インド)へ特許を出願。
- 基盤技術である金属表面処理技術で培った高い溶射技術を用いて、大学などと連携して光触媒を製品基材に溶射成膜させることに取り組み、異業種新分野となるライフサイエンス商品の超高機能ハイブリッド光触媒を開発。多数の特許を取得して商品化し、新たな環境事業(新事業)をスタートさせている。近年では、JAXAとの有人宇宙船内の殺菌・消臭に向けた共同プロジェクトや、農産物等での臭いインフルエンザ対策としての利用が期待されている。

代表的なロール製品  
環境対応型大型ワークロール

超高機能ハイブリッド光触媒搭載  
空気清浄機(MAC-T101)

宇宙空間殺菌  
任務完了

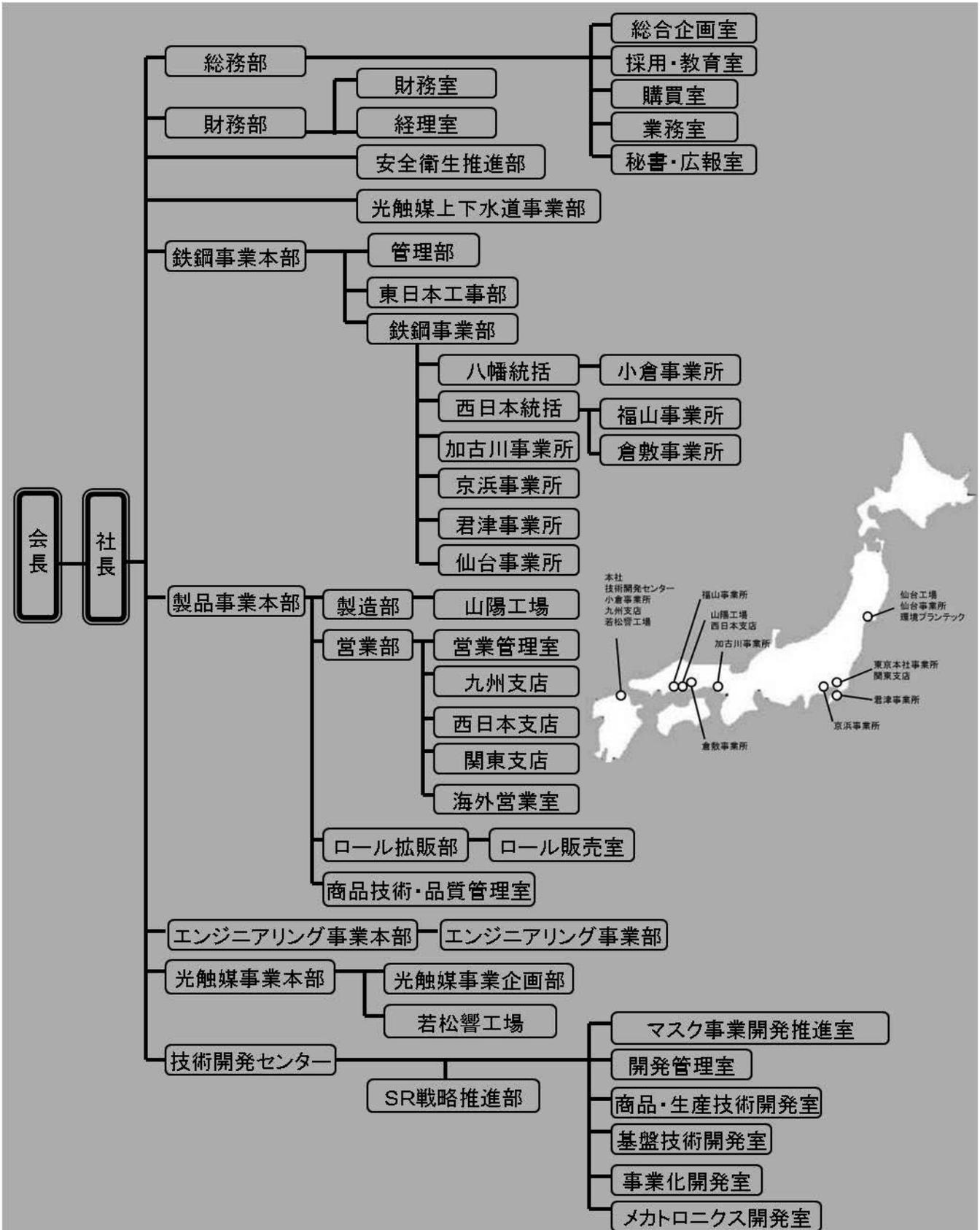
JAXAの宇宙ステーション「きぼう」の殺菌・消臭・臭い防止のための光触媒を開発。【きぼう】実験棟でマウス12匹を長期飼育。全数初めて無事繁殖した。

問い合わせ先

技術開発センター 開発管理室  
担当：知財・法務班 福田 隆三  
TEL 093-871-0761  
FAX 093-882-0522

# FUJICO 運営組織図

平成29年10月1日現在



# FUJICO 事業所・工場所在地

平成 29 年 10 月 1 日現在

## □本 社

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

## □東京本社事務所

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

## □技術開発センター

〒804-0054 福岡県北九州市戸畑区牧山新町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

### □若松響工場

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

## ■事業所

### □仙台事業所

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

### □君津事業所

〒299-1141 千葉県君津市君津1番地  
新日鐵住金(株)君津製鐵所構内  
☎ 0439-52-0497 FAX 0439-52-0498

### □京浜事業所

〒210-0868 神奈川県川崎市川崎区扇島1-1  
JFE スチール(株)東日本製鐵所 京浜地区構内  
☎ 044-288-5565 FAX 044-288-5563

### □加古川事業所

〒675-0137 兵庫県加古川市金沢町1番地  
(株)神戸製鋼所加古川製鐵所構内  
☎ 079-435-0393 FAX 079-435-9641

### □倉敷事業所

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

### □福山事業所

〒721-0931 広島県福山市鋼管町1番地  
JFE スチール(株)西日本製鐵所  
福山地区構内  
☎ 084-941-0924 FAX 084-941-0937

### □小倉事業所

〒803-0803 福岡県北九州市小倉北区許斐町1番地  
新日鐵住金(株)八幡製鐵所  
小倉地区構内  
☎ 093-561-2081 FAX 093-561-2083

## ■営業部・支店

### □九州支店

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

### □西日本支店 (山陽)

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

### □西日本支店 (関西)

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

### □西日本支店 (中部地区)

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

### □関東支店 (含海外営業室)

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

## ■関連会社

### □株式会社 アソートフジ

〒983-0001 宮城県仙台市宮城野区港1丁目6-1  
JFE スチール(株)仙台製造所構内  
☎ 022-786-1451 FAX 022-786-1451

### □株式会社 フジケア

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

### □株式会社 マスクフジコー

〒802-0077 福岡県北九州市小倉北区馬借1丁目5-18  
ランドスペース馬借2F  
☎ 093-513-2450 FAX 093-513-2453

フジコー技報—tsukuru No.25 平成29年12月 1 日

---

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

---



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



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