FUJICO

技報「創る」
tsukuru

FUJICO Technical Report 2018

No.26

表紙の言葉

tsukuru［創る］

独創的な複合技術で総合エンジニアリング企業を目指す弊社の企業理念をフジコー技報『創る』に物づくりの原点に立ち返り表現してみました。表紙は卓越した技術で制作された作品で飾りました。“独創的な技術開発”という弊社の開発理念をこの作品に託し、メッセージといたします。

久留米絣(くるめかすり)

■解説

江戸後期に井上伝(いのうえでん)によって生み出された久留米絣は、図案づくり、括り(くくり)、染め、織り等、複数の高度な技術の工程を経て生まれる重厚な質感が魅力。江戸時代より筑後川の肥沃な沿岸一帯で綿花が栽培されていたことから、この地で広まりました。木綿の糸を麻で括り、藍染めしてまだら模様を作り、別の染めパターンの糸を縦横に織り合せることで様々な布面が生まれます。

(表紙写真　福岡県提供)

フジコー技報
創る
No.26
2018

目　次

巻頭言
・フジコー技報第２６号によせて
JFE スチール株式会社　代表取締役 副社長　北野　嘉久　1

随想
・フジコー技報第２６号によせて　Speed To Fly（グライダーと私）
公益財団法人　北九州産業学術推進機構
ものづくり革新センター産学連携担当部長
産学連携コーディネータ　牧田　厚雄　3

技術解説
・き裂材の疲労限度特性 ΔK_{th} における特異な材質依存性
九州大学大学院　工学研究院　教授　野口　博司　5

・光触媒技術のバイオ関連応用
東京理科大学　理工学部　応用生物科学科　准教授　中田　一弥　9

・プリンタブル光電変換部分を有する円筒形太陽電池
国立大学法人九州工業大学　生命体工学研究科　教授　早瀬　修二　15

・FAIS の生産性向上を核とした新中期計画と IoT 導入支援について
公益財団法人 北九州産業学術推進機構　産学連携統括センター
ものづくり革新センター長　牛島　雄二
産学連携担当部長　白石　肇
産学連携部長　吉武　聡
事業推進担当部長　森永　康裕　20

技術論文
・熱間圧延用 CPC ロールの開発と現状
山本　厚生、姜　孝京、園田　晃大、永吉　英昭、石井　芳雄、橋本　光生　26

・SiC セラミックス焼結組織に及ぼす材料混錬方法の影響
花田 喜嗣、　肖　陽、　園田　晃大、　姜　孝京、　永吉　英昭　33

・JIS 試験機を用いた多種ガス成分における分解挙動の解析
藤井　恵理子、　坂口　昇平、　裵 銀榮、　姜　孝京　40

・TiO_2 光触媒より生成した活性化中間体の酢酸分解挙動
張　文皓、　樋口　友彦、　原賀 久人、　藤井　恵理子　44

・成膜条件を調整した導電性酸化亜鉛溶射膜の熱電特性
増住　大地、　野村　大志郎、　志賀 真、　姜　孝京、　永吉　英昭　48

新製品・新技術
・小型消臭除菌器「キラ・エアー」（登録商標 kila air）
江藤　武、　裵 銀榮　53

話題
・ものづくり日本大賞特別賞受賞＆叙勲受章
福田　隆三　56

運営組織図
57

事業所・工場所在地
58

tsukuru

FUJICO Technical Report 2018

No.26

2018

CONTENTS

Foreword

Yoshihisa Kitano 1

Memoir

Atsuo Makita 3

Commentary

・Singular Dependency of Material Property in ΔK_{th} of Metal Fatigue Limit in Cracked Specimen

Hiroshi Noguchi 5

・Applications of Photocatalysis in Biology

Kazuya Nakata 9

・Cylindrical Solar Cells with Printable Photo-Conversion Sheet

Shuji Hayase 15

・About FAIS's New Mid-term Plan and IoT Introduction Support

Yuji Ushijima, Tadashi Shiraishi, Satoshi Yoshitake, Yasuhiro Morinaga 20

Technical Paper

・Development and Current Situation of CPC Roll for Hot Rolling

Atsuo Yamamoto, Hyo-Gyoung Kang, Akio Sonoda, Hideaki Nagayoshi, Yoshio Ishii, Mitsuo Hashimoto 26

・Influence of Agitating Method for Raw Material on Sintered Structure of SiC Ceramics

Yoshitsugu Hanada, Yang Xiao, Akio Sonoda, Hyo-Gyoung Kang, Hideaki Nagayoshi 33

・Analysis of Decomposition Behavior in Multi-gas Components Using JIS Type Tester

Eriko Fujii, Shohei Sakaguchi, Eunyoung Bae, Hyo-Gyoung Kang 40

・Acetic Acid Decomposition Behaviors of Active Intermediates Produced by TiO_2 Photocatalyst

Wenhao Zhang, Tomohiko Higuchi, Hisato Haraga, Eriko Fujii 44

・Thermoelectric Properties of Conductive Zinc Oxide Sprayed Film with Controlled Deposition Conditions

Daichi Masuzumi, Daishiro Nomura, Makoto Shiga, Hyo-Gyoung Kang, Hideaki Nagayoshi 48

New Products and New Technology

・Kila air

Takeshi Etoh, Eunyoung Bae 53

Topics

・Japan Manufacturing Grand Prize and Conferment of a Decoration

Ryuzo Fukuda 56

Organization 57

Address 58

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

巻　頭　言

フジコー技報第26号によせて

JFE スチール株式会社
代表取締役 副社長

北野　嘉久
Yoshihisa Kitano

このたび四半世紀を超える永きにわたり継続されてきたフジコー技報に寄稿する機会をいただいたことを感謝いたします。

まずは近年の鉄鋼業をとりまく環境について申し述べます。中国経済減速に伴う世界的な鉄鋼過剰設備問題、原料価格の乱高下、地政学リスクの出現、保護貿易主義の台頭と貿易戦争への進展、地球温暖化や自動車の EV 化に対応する技術開発、AI･IoT など新規 IT 技術の急速な発展など大きな環境変化がおきています。このように近年はまさに変動要素の多様性、変動要素出現の突発性、変動振れ幅の大きさ等かつてない変革の時代を迎えています。種の起源を説いたチャールズ・ダーウインが言ったとされる「生き残る種とは、最も強いものではない。最も知的なものでもない。それは、変化に最もよく適応したものである。」という言葉に代表されるように変化に柔軟に対応できる企業が生き残れるものかもしれません。

ところでフジコーさんの歴史を「フジコー60 年史」で振り返ってみます。

まず昭和 30 年から 40 年代にかけて鉄鋼業界における製鋼精錬プロセスが平炉法から転炉法に変化し、鉄鋼生産性の飛躍的増大に伴い製鉄所の製鋼造塊鋳型の補修技術の開発（鋳鉄を溶接補修するという当時の技術的常識を打ち破る画期的補修技術の開発）を行い、またその技術に裏付けられて全国の製鉄所内事業の展開を図られました。まさにフジコーさんの大成長時代です。60 年史には創設者の故山本秀祐社長（当時）の奮闘と努力の様子が克明に記載されており、製鋼技術者出身の自分にとってもそのほとばしる情熱には感銘をうけました。

その後昭和 50 年代に入り鉄鋼業界における製鋼凝固プロセスが造塊法から連続鋳造法へ変化し鋳型が不要になる一大技術変革が起こり、鋳型補修事業の縮小を余儀なくされました。まさに会社の存亡にかかわる危機の時代でありました。しかしながらＣＣ化が飛躍的に進行した昭和 50 年に突入する前からフジコーさんは実に「鋳型修理への甘え」を断ち切り脱・鋳型へ方針転換を実行し始めていました。昭和 50 年の年頭挨拶では山本厚生専務（当時、現会長）は「新しい富士の誕生の年」を宣言され、「これまでの発展ははたして自力によるものであったか」「いまこそ、自力による新技術、新事業での全国制覇を」と社員に訴えられています。すなわち保全業務のみならずユニークな技術を生かすメーカーへの道に踏み出されたわけですが、このときの先見の銘には感服する思いであります。

昭和 50 年代は鋳型補修事業の「苦渋のリストラ」を敢行しながらそれに変わる各種事業開発（溶接・溶射技術、CPC ロール製造技術）に果敢に取り組まれ、現在のフジコーの中核事業が次々と誕生しました。このメーカーへの道のりは決して平坦なものではなく、困難の連続であったようです

が、常に技術改革を断行し見事にメーカーとしての各事業を開花されました。製鋼転炉のOGボイラー補修や焼結機械の補修技術、さらには熱延ワークロールへのCPCロールの適用など確固たる技術を持った事業としてその地位を築き上げられ、現在に至ってもその事業の信頼性は非常に高いものであります。

また、平成に入り鉄鋼業界の量的成長から質的成長への変化に対応してはロール軸の摩擦接合技術や高速溶射技術を活用しての光触媒開発など新規開拓分野でのNo.1企業への変革を果たされつつあります。つねに時代の変化に対して変貌し続けてきたこと、またその変貌を支える技術開発に注力してきたこと、苦しくても研究開発費用を確保して開発を継続する経営判断をしてきたことなど経営トップから一人ひとりの社員まで並々ならぬ努力の数々に敬意を表するとともに、環境変化に適応する製造業の企業経営のあり方としてフジコーさんの歴史は大いに参考になるものであります。

日本の製造業は今後も変化・変動の荒波が押し寄せてくるであろうし、それに対して覚悟を持って経営の変革を成し遂げねばなりません。少子高齢化に伴う国内成長の鈍化、中国経済成長に牽引されてきた世界経済成長の今後の変化、地球温暖化対策やESGに対する技術開発やマネッジメントへの要求の変化等々起き得る変化にはさまざまなことが考えられます。製造業としては変化に適応できる技術開発の継続と事業構造の改革がその存続のキーになることは間違いありません。当社JFEスチールとしても戦略技術開発など全社的に取り組む重点研究開発を継続することはもとより、全社員が世の中の技術を知り、知識を吸収してすばやく開発・導入する意欲が肝要であると思っています。それには経営トップが将来起こりうる変化に対応できる事業方針を明確に打ち出し、それに必要な技術開発の重要性を社員に周知し、開発意欲を盛り上げるべく必要な人と資金を投入することが大切であると考えています。

最後に今後も時代のニーズを捉えた技術開発を継続され、日本製造業の基盤を支え、発展されることを祈念して私の巻頭言とさせていただきます。

【履歴書】

きたの　よしひさ
北野　嘉久
昭和　３３年　２月　２０日生

【学　歴】

昭和５７年	３月	東京工業大学大学院　総合理工学研究科 精密機械システム専攻　修士課程　修了

【略　歴】

昭和５７年	４月	川崎製鉄(株) 入社
平成１８年	４月	JFEスチール(株) 西日本製鉄所 福山地区製鋼部長
平成２１年	４月	東日本製鉄所　工程部長
平成２３年	４月	常務執行役員　西日本製鉄所　副所長
平成２６年	４月	専務執行役員　東日本製鉄所　千葉地区所長
平成３０年	４月	代表取締役副社長

現在に至る

随　想

フジコー技報第26号によせて

Speed To Fly（グライダーと私）

公益財団法人　北九州産業学術推進機構
ものづくり革新センター
産学連携担当部長
（産学連携コーディネータ）
牧田　厚雄
Atsuo　Makita

2012年より現職場でTOTO派遣職員としてコーディネータ（CD）業務を担当しています。フジコーさんとの出会いは2014年の『サポイン事業』からであります。サポインとは経済産業省の大型競争的資金である戦略的基盤技術高度化支援事業のことを言い、川下企業（最終品メーカー，大企業等）をサポートする川上企業（Supporting Industry）の英語からサポインとなっています。

2014年にSiCセラミックス（新規2段反応焼結法）大幅適用拡大がサポインに採択され、担当CDとなりました。事業期間は3年間です。2017年、CPCスリーブ拡管テーマがサポイン採択となり再度私が担当となりました。2回連続サポイン事業採択は快挙とも言えるが、フジコーさんの高い技術力が評価されたと考えています。このようにサポイン事業を通じてフジコーさんとのお付き合いが始まり、今回、永吉センター長より寄稿を依頼された次第です。

さて、格式高く伝統あるtsukuruに何を書いたものかと悩みましたが、ここは良い機会を頂いたと考え、私の趣味のグライダー（滑空機）を紹介させて頂くことにしました。

大学では勧誘がきっかけで航空部に入りましたが、空に魅せられ、在学中に自家用操縦士と教官免許を取得し、現在は九州の学生に操縦を教えています。グライダーをやっていますと言うと、殆どの人がハンググライダー（Hang Glider）ですねと。グライダーは航空法で定義された歴とした航空機（飛行機，回転翼航空機，滑空機，飛行船）の一種類です。ハンググライダーやドローン等は規制が無い訳ではありませんが、航空法上では空中浮遊物的扱いとなります。

九州では九大，九工大等の6大学を中心に総勢60名ほどの学生が活動しています。日本全体では約600名程度ですので、九州経済は日本全体の約10%と妙に一致するのも不思議な感じがします。

私には、若かりし頃の大失敗があります。練習では訓練生が前席、教官が後席に座り、前後席完全に連動した操縦装置により操縦を教えます。訓練では機長である教官が出発前の確認をするのですが、ある合宿で私はキャノピー（透明アクリル製の操縦席を覆う風防）のロック確認をせず飛び立ってしまいました。結果、着陸最終進入中に風防が開いてしまい、グライダーは真っ逆さまの急降下状態となり、地上に激突しそうになりました。咄嗟に左手を伸ばしてキャノピーを閉めて無事着陸しましたが、一瞬操作が遅ければ、練習生共々今は生きていなかったかもしれません。このように書くとやはりグライダーは危ない乗り物ではとなります。しかし、そうではありません。私が機長の出発前の確認（法律上の義務）を怠っていなければ発生しないインシデントでした。その後、どんな場合でもやるべきことは絶対にショートカットしないを肝に銘じています。基本を疎かにすることは地上では大事に至らなくとも、空では即、死を意味します。私自身はスポーツマンシップに準えてエアマンシップ（安全に対する強い意識と責任感，パイロットらしさ。）を最重要と考えています。

グライダーの最大の醍醐味はクロスカントリー（XC）飛行と言われており、一度の飛行で500kmや1000kmの長距離を飛行し、競技会等ではその平均速度を競います。近年の記録では平均速度200km/h近くが出ています。XC飛行では、動力の無いグライダーは図のように上昇気流を見つけ捉

えて高度を稼ぎ、目的地に向けて前進します。上空では地上の色、地形、雲、風の様子等で上昇気流がどこにあるかを探しながら飛行をします。そして課題は上昇気流を離れて次の上昇気流までの間を何キロの速度で飛ぶかが重要となります。速度が遅すぎると平均速度が上がりません、逆に速度が速すぎるとエンジンの無いグライダーは高度を早く無くして目的地まで到達できません。時速何キロが最適かを絶えず上空で計算しながら飛びます。これをグライダーの世界では『Speed To Fly』と言い、色々な理論が提案されています。最近はGPSやフライトコンピューターを搭載して、最適なSpeed To Flyを提示する計器も開発されています。しかし、最後はパイロットの経験，判断，環境把握が重要となります。私も過去にオーストラリアで500km距離飛行に挑戦したことがあります。その時は460km地点で日没、不時着して達成できませんでした。何時か、また500km飛行に挑戦したいと思います。

九州の学生は久住高原にある公益財団法人日本学生航空連盟の久住滑空場で日頃の訓練飛行を実施しています。私の夢はここ九州（現在まで九州では距離飛行の記録が無い）で、学生達に50kmの距離飛行をまずは達成して貰う事です。飛行ルートは阿蘇上空から別府湾までのコースを想定しています。

最後になりますが、フジコーさんにはより強い上昇気流を捉えつつ最適なSpeed To Flyにより、大きな距離飛行（事業拡大、新規事業）を達成し、世界記録を樹立して欲しいと思います。そして世界に飛び出して頂くことを祈念させて頂きます。

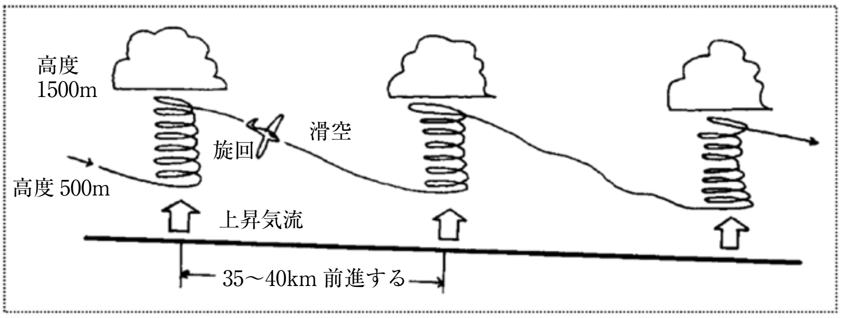


写真　久住滑空場とグライダー

技術解説

き裂材の疲労限度特性 ΔK_{th} における特異な材質依存性

Singular Dependency of Material Property in ΔK_{th} of Metal Fatigue Limit in Cracked Specimen

九州大学大学院
工学研究院
教授

工学博士　野口　博司
Hiroshi Noguchi

1．はじめに

事故の原因の 80%は、金属疲労であるといわれている[1)]。金属疲労に対する限界強さは、平滑材では疲労限度とよばれ、重要な材料定数の一つである。その疲労限度は、1 結晶粒程度（10μm-100μm）の発生した疲労き裂が伝ぱ後停留できる限界の応力（MPa の次元をもつ）に対応していることが多い[2)]。一方、Compact Tension 試験片を用いた長いき裂の疲労き裂伝ぱ特性は、き裂先端近傍の弾性特異場の強さを表す応力拡大係数の幅 ΔK が駆動力として用いられ、疲労き裂伝ぱがするかどうかの敷居値として、ΔK_{th} という材料定数（$\mathrm{MPa}\sqrt{\mathrm{m}}$ の次元をもつ）が用いられる[3)]。以上から、ある材料を種々の形状で繰返し荷重で用いる場合の疲労安全限界は、種々の寸法のき裂を持つ部材の ΔK_{th} で評価できることがわかる。そこで、本解析記事においては、ΔK_{th} に及ぼす材質依存性について述べる。

2．疲労き裂伝ぱメカニズム

安定的に伝ぱしている疲労き裂の先端では、鈍化と再鋭化が連続的かつ相似的に繰返されている [4)]。図 1 に疲労き裂の開閉口過程の走査型電子顕微鏡 SEM 写真を示す [4)]。1～4 はき裂閉口過程であり、5、6 はき裂開口過程である。き裂先端前方では、き裂面の上下に多数のすべりのこん跡が見られる。このことから、すべりはき裂の開閉口時に交互に作動したことがわかる。図 2 に疲労き裂の伝ぱモデルを示す[4)]。図中の転位記号の横に付した英数記号は、荷重サイクルにおける位置を意味する。(c) のように、負荷過程でき裂先端から転位が射出され、き裂は開口する。やがて、転位は加工硬化（または転位の逆応力）によって、その運動を阻止され、そして阻止された転位の逆応力によって転位の発生も止まる。そこで、(d) のようにもう一方のすべり系 b が作動し始めるが、こちらもまた同様な経過をたどり、最大応力ではもはや新たな転位は発生しなくなる。除荷過程では、(e) のようにまず b の近くのすべり面で転位が発生し、すべりを起こす。その後、き裂面は接触し、転位の発生は止まり、き裂の上側のすべり面に転位が発生し、作動するようになる。以後、順次番号順に転位が作動し、き裂は 1 サイクル中に、繰返し塑性変形によって生じた自由表面だけ進展する。

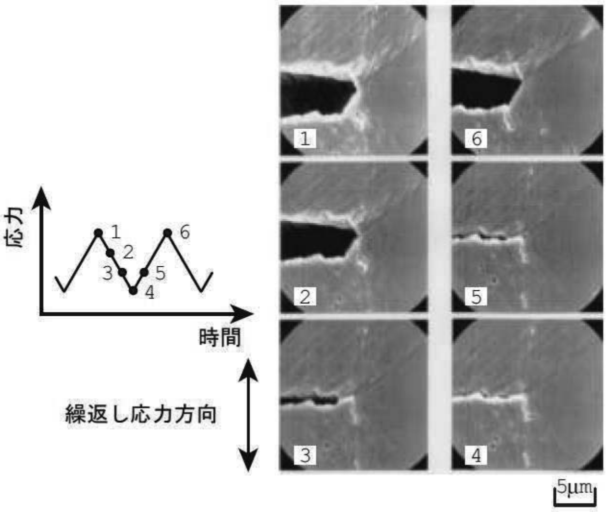


図１　疲労き裂の一サイクル中の開閉口と伝ぱ

つまり、疲労き裂伝ぱは、塑性変形の繰返しによって起こる。疲労限度は、繰返し塑性変形が消失する状態に対応する。

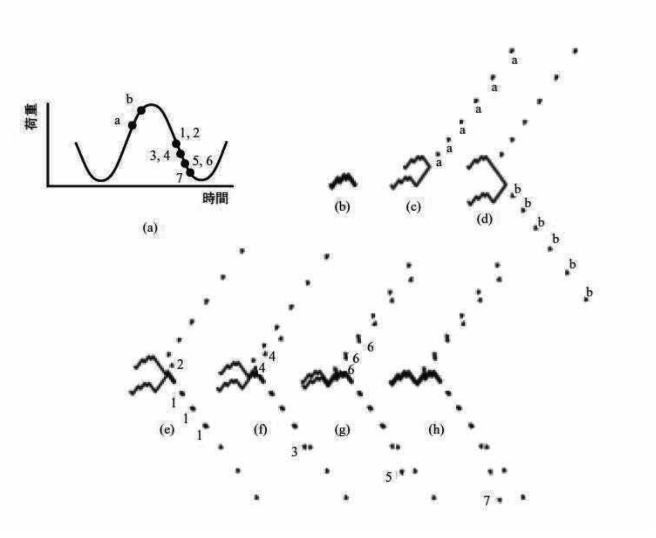


図２　疲労き裂伝ぱのミクロ力学モデル

３．Dugdale モデルを用いた疲労き裂伝ぱシミュレーション結果

第二章のメカニズムにもとづいて、疲労き裂伝ぱシミュレーションを行った結果を示す。疲労き裂伝ぱの本質は塑性変形の繰返しであり、Dugdale モデルでは、その塑性変形を棒要素で弾性体に付加することによって、表現する。図 3、4 に、Dugdale モデルを用いた疲労き裂伝ぱシミュレーションの概略を示す[5]。計算は、最大応力$\sigma_{\infty,\max}$、最小応力$\sigma_{\infty,\min}$、疲労き裂開口応力$\sigma_{\infty,\mathrm{op}}$で順次計算し、き裂伝ぱ量 Δc を、そしてき裂先端後方に残留させる塑性変形を決定している。

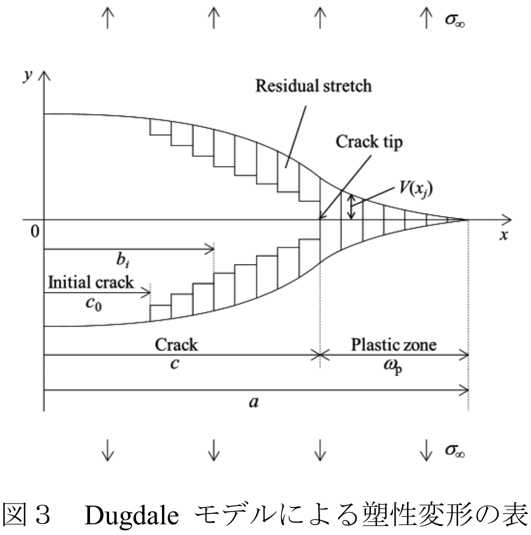


図３　Dugdale モデルによる塑性変形の表現

有効応力拡大係数幅 ΔK_{eff} は、以下で計算している[5]。　ここで、N:繰返し数、c_0:初期き裂長さ、c:今のき裂長さ、Cとmは材料定数である。

$$\Delta K_{\mathrm{eff}} = (\sigma_{\infty,\max} - \sigma_{\infty,\mathrm{op}}) \cdot \sqrt{\pi \cdot c} \tag{1}$$

そして、伝ぱ速度は、下記の修正パリス則[3]を用いている。

$$\frac{dc}{dN} = C \cdot \left(\Delta K_{\mathrm{eff}}\right)^m \tag{2}$$

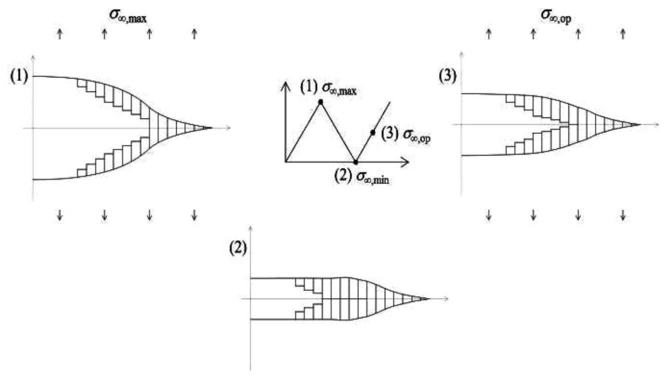


図４　Dugdale モデルによる一サイクル中の塑性変形解析

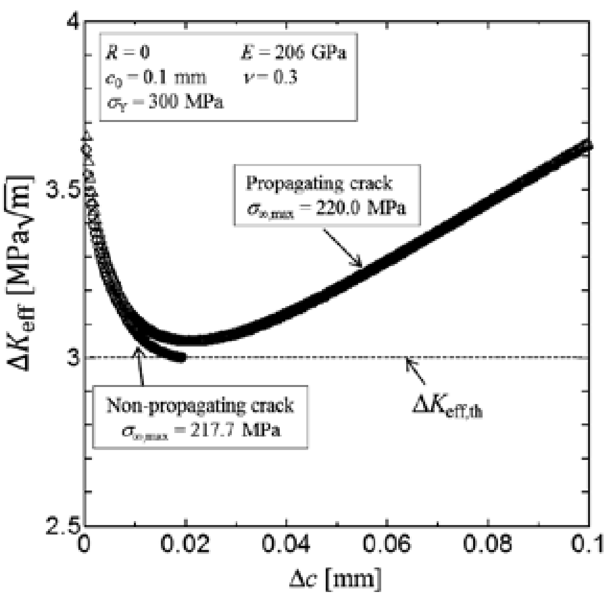


図５　疲労き裂伝ぱ解析結果例

図 5 に示すように,疲労き裂は初期き裂から伝ぱした後、ΔK_{eff} は局所的に最小値をとる。この最小値が $\Delta K_{\mathrm{eff,th}}$ より小さくなると、伝ぱしていた疲労き裂は停留してしまう。$\Delta K_{\mathrm{eff,th}}$ は、き裂先端に繰返し新たに塑性変形が生じない状態に対応しており、き裂先端から刃状転位が射出する応力拡大係数

K_e に対応する。

$$\Delta K_{\mathrm{eff,\,th}} = 2K_e \tag{3}$$

$$K_e = \frac{E}{1-\nu^2}\sqrt{\frac{b}{\pi b_0}} \tag{4}$$

ここで、E：ヤング率、ν：ポアソン比、b：バーガースベクトル、b_0：転位しんの大きさであり、E が大きな因子となる。局所最小 ΔK_{eff} がちょうど $\Delta K_{\mathrm{eff,th}}$ になるときの外力 σ_∞ がき裂材の疲労限度 $\sigma_{\infty,w}$ に対応する。そして、ΔK_{th} は次式で定義している。

$$\Delta K_{\mathrm{th}} = \sigma_{\infty,w}\sqrt{\pi \cdot c_0} \tag{5}$$

図 6 に解析結果を示す。微小き裂においては、疲労限度は降伏応力 σ_{Y}、降伏ひずみ ε_{Y} の上昇とともに、上昇する。しかし、長いき裂ではこれらに依存せず、ΔK_{th} と $\Delta K_{\mathrm{eff,th}}$ の比は、あらゆる材料で一定値となる。

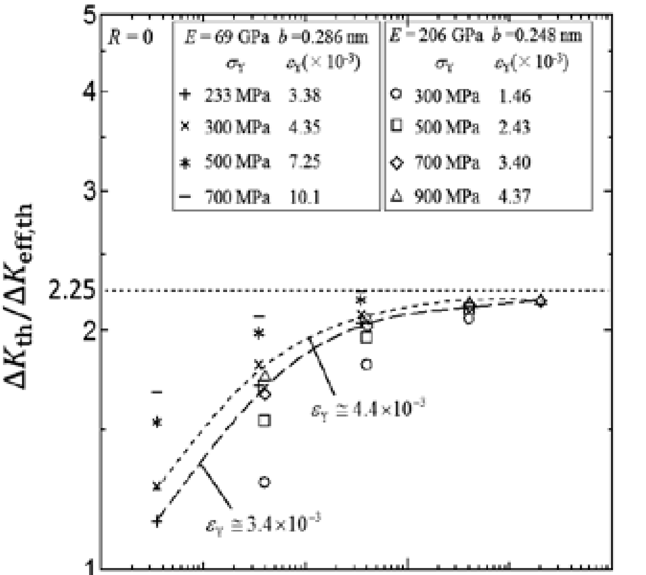


図６　ΔK_{th} の特性

４．疲労実験結果

図 7 に、実材料において ΔK_{th} とき裂長さの関係を示す[6)]。これは、図 6 と同様な傾向がある。図 8 には、種々の材料において、ＣＴ試験片で求められた ΔK_{th} の値をまとめている[6)]。ブリネル硬さ $\mathrm{H_B}$ がほぼ 400 までは、ΔK_{th} は $\mathrm{H_B}$ に依存しない結果となっており、図 6 の傾向と一致している。

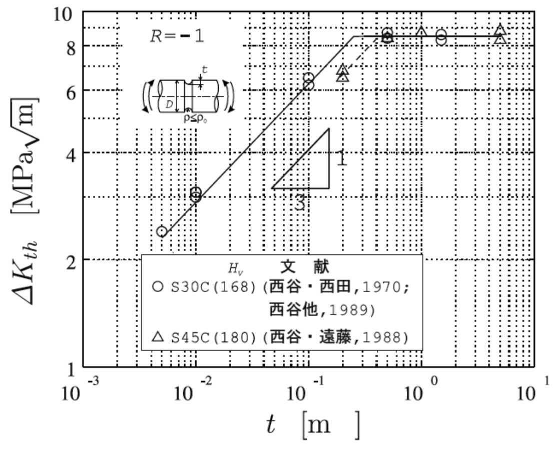


図 7 ΔK_{th} のき裂長さ依存性

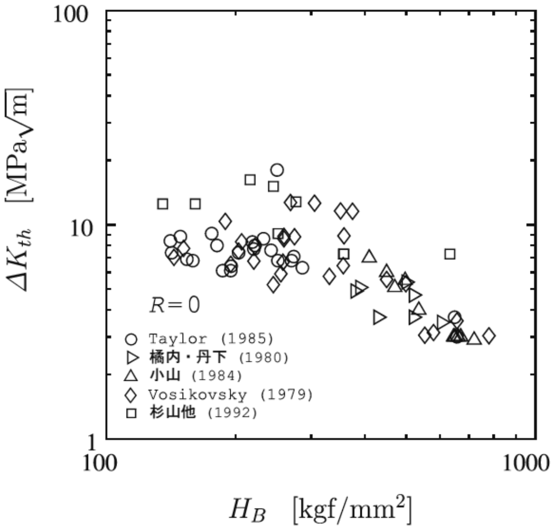


図８　CT 試験片で求めた ΔK_{th} の材質依存性

５．おわりに

疲労安全は、応力を用いた下記の式を使用して、保障している。

$$\sigma_a \le \sigma_w / S \tag{6}$$

ここで、σ_a :応力振幅、σ_w :疲労限度、S:安全係数である。σ_a はコンピュータを用いた解析やひずみゲージゲージを用いた実測から得、σ_w は材料カタログやデータベースまたは材料試験から得ることができる。疲労の本質は$\mathrm{MPa}\sqrt{\mathrm{m}}$の次元をもつ ΔK_{th} によって表現されるべきものであるから、使用条件に変わる σ_w を補正するためのSが必然となる。従来の材料選択は、平滑材から求めらた疲労限度を用いて行われたきたが、ΔK_{th} における材質依存性を考慮すれば、より合理的材料選択と設計ができる、と思われる。近い将来、そのように発展することが望まれる。

参考文献

1) 西田新一、機械・機器の破損原因と対策、日刊工業新聞
2) 西谷弘信、総合材料強度学講座６「疲労強度学」、オーム社
3) 日本材料学会編、疲労設計便覧、養賢堂
4) Yasuji ODA, Yoshiyuki FURUYA, Hiroshi NOGUCHI and Kenji HIGASHIDA AFM and SEM Observation on Mechanism of Fatigue Crack Growth in an Fe-Si Single Crystal, International Journal of Fracture Vol.113, (February 2002), pp.213-231.
5) Na-oki FUKUMURA, Tomohiro SUZUKI, Shigeru HAMADA, Kaneaki TSUZAKI and Hiroshi NOGUCHI, Mechanical Examination about Crack Length Dependency and Material Dependency of Threshold Stress Intensity Factor Range with Dugdale Model, Engineering Fracture Mechanics, Vol. 135 (February 2015), pp. 168-186.
6) Tatsujiro MIYAZAKI, Hiroshi NOGUCHI and Keikaku OGI, Quantitative Evaluation of the Fatigue Limit of a Metal with an Arbitrary Crack under a Stress Controlled Condition (Stress Ratio = -1) , International Journal of Fracture, Vol.129, No.1（2004）, pp.21-38.

技術解説

光触媒技術のバイオ関連応用

Applications of Photocatalysis in Biology

東京理科大学 理工学部
応用生物科学科
准教授

博士（理学）中田　一弥
Kazuya Nakata

はじめに

光触媒は日本発の科学技術であり、エネルギー・環境問題を解決する切り札としての将来性が期待されている。現在、主に使用されている光触媒は「酸化チタン」であり、光照射によって「酸化分解力」と「超親水性」の二つの機能が発現する（図 1）[1]。「酸化分解力」は消臭、抗菌などに、「超親水性」は防曇、防汚（セルフクリーニング効果）などにそれぞれ応用されており、様々な製品が販売されている。

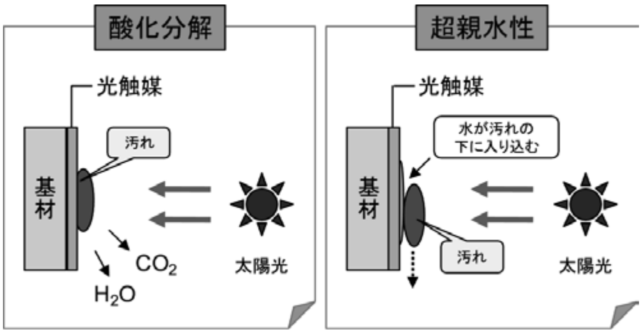


図 1　光触媒の酸化分解と超親水性

一方、光触媒には様々な応用分野がある中で、さらなる開拓の余地があるのがバイオ関連分野である。全ての生物は細胞すなわち有機物からできているため、本来、光触媒の酸化分解力をバイオ関連分野に応用しようとした場合には主に抗菌・抗ウイルス応用に限られていた。ところが、最近の研究により光触媒の機能を活かしたバイオ関連分野における新しい展開が開けてきた。本稿では最新の研究成果についてご紹介したい。

1．光触媒を用いた種子の発芽率向上

現在の農業分野において、作物を高品質で安価かつ大量に生産することがますます求められている。作物を栽培する際、種子の厚まきをした後、間引きをすることで発芽率の低さを補い、弱い個体を排除する作業が行われることがある。しかし、この方法は種を大量に蒔くことを前提としている他、間引きの機械化が困難であるため、労力を要する。したがって、種子の発芽率を向上させることができれば、播種する種子の量を減らすことが出来、かつ労力を削減することができると期待される。種子の発芽の際には活性酸素が大きな役割を果たしていることが報告されており、過酸化水素などの活性酸素種により発芽率が向上することが知られている。代表的な光触媒であり、安価かつ生体への安全性の高いことで知られている酸化チタンは、光照射をした際に活性酸素種を発生する。そこで本研究では、酸化チタンナノ粒子によって種子の発芽率を向上させることを目的とした。

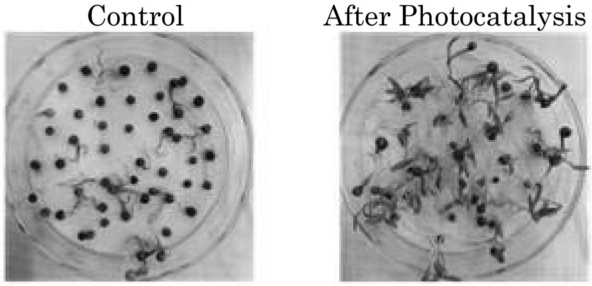


図 2　（左）通常の発芽、および（右）光触媒処理後の発芽の様子

今回、コリアンダーの種子を用いた。酸化チタンナノ粒子の懸濁液に種子を入れ、紫外光照射を行い、その後に取り出してシャーレ上で種子の発芽の観測を行った。その結果、光触媒処理を行った種子は

コントロールに比べて発芽率が向上していた（図2）。また、酸化チタンナノ粒子懸濁液中で暗所にて処理した種子の発芽率は、コントロールと同等であったため、ナノ粒子自体の種子への影響は無視できると考えられる。

２．光触媒反応が作り出す過酸化物による芽胞の不活化

人体の健康に悪影響を及ぼす原因の一つに微生物によるものがある。これらの病原性微生物はアルコール殺菌や加熱等の処理によって容易に不活化させる事ができるものも多いが、一方でそれらの方法では不活化が困難な菌も存在する。その代表例として芽胞形成菌（以下、芽胞菌と略す）がある。芽胞菌は栄養源の枯渇や水分の減少といった劣悪な環境下に置かれると厚い蛋白の殻をもつ芽胞を形成し、アルコール消毒や100°C の煮沸でも死滅しない強力な耐性をもつようになる。芽胞菌には人体に対しての致死量が約50 ng といった地球上で最強の毒素を持つボツリヌス菌（*Clostridium botulinum*）や集団食中毒の原因となっているウェルシュ菌（*Clostridium perfringens*）等があり、食品業界や医療業界にとって深刻な問題となっている。これまで芽胞菌を死滅させる消毒剤として高濃度の過酢酸消毒剤が使用されてきた。しかし、酸化力が非常に強いことから劇物に指定されており、生体への危険性が強く懸念される。

一方、生体に安全な環境浄化材料として光触媒材料が注目を集めている。代表的な光触媒として知られる酸化チタンは光を照射すると活性酸素種を生成し、菌やウイルスを不活化できることが知られている。しかし、酸化チタンから発生する活性酸素種の酸化力をもってしても芽胞菌を不活化することは困難であった。そこで本研究では、生体安全性が高いアルコール消毒剤を光触媒の活性酸素種によって酸化させることで過酸化物を生成させ、芽胞の不活化を目指した。つまり、光触媒はその表面上で酸化還元反応を誘導するため、エタノールが光触媒の周りに存在するとエタノールは酸化し酢酸へ、空気中の酸素は還元して過酸化水素となるため、それら酢酸と過酸化水素が反応することにより過酢酸ができるのではないかと考えた。

今回、光触媒として過酸化水素を生成しやすい酸化タングステン（WO_3）を用いることとした。酸化タングステンを用いた際の各条件下における芽胞菌の生存率の推移を図3上にしめす。可視光照射下でエタノール水溶液の濃度が 70% (v/v) の場合、芽胞菌の不活化が確認され、最終的に全滅することが分かった。また光触媒反応後の溶液を HPLC を用いて過酸化物の検出を試みたところ、その生成を確認した。これにより酸化タングステンを用いた場合ではエタノールの酸化分解による過酸化物生成が示唆された。

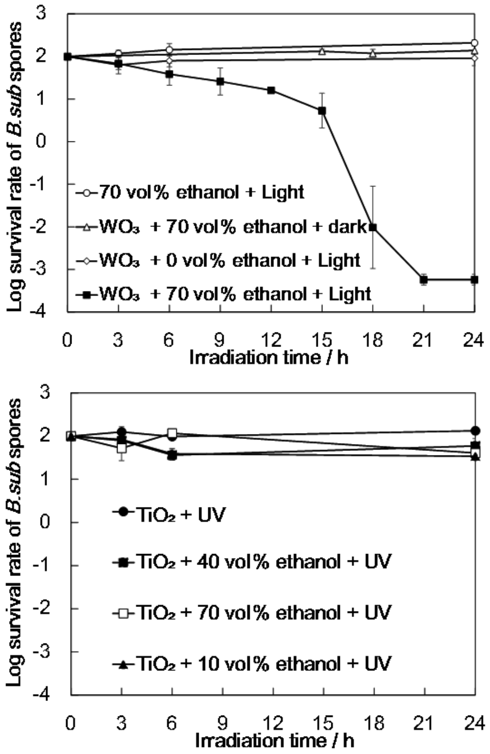


図3　酸化タングステン（上）および酸化チタン（下）を用いた際の各条件下における芽胞菌の生存率

一方、比較として光触媒である酸化チタンを用いた際の各条件下における芽胞菌の生存率の推移を図3下にしめす。酸化チタンを用いた際は各条件において芽胞菌の不活化は見られなかった。また光触媒反応後の溶液について過酸化物の検出を行ったところ、生成されていなかった。つまり酸化チタンを用いた際には過酸化物生成は起きていないことが示唆された。

過酸化物生成には過酸化水素の存在が必須である。酸化チタンでは還元反応において酸素からスーパーオキサイドアニオンラジカルへの反応が主となり過酸化水素の生成量が少ないことが知られている。一方、酸化タングステンは還元反応において酸素から過酸化水素への反応が主となり過酸化水素の生成量が多い。したがって、酸化タングステンは酸化チタンよりも過酸化水素が生成しやすく、過酸化物生成の条件として優位であると考えられる。また、酸化タングステンはアセトアルデヒドを二酸化炭素へ完全に分解することができず、酢酸などの中間生成物で反応が止まってしまうことが知られている。したがって、本研究においても酸化タングステンではエタノールを二酸化炭素まで分解できず酢酸やギ酸などの中間生成物で反応が止まってしまうことが予想され、これが過酸化水素と反応し過酢酸や過ギ酸のような過酸化物生成へとつながったと考えられる。

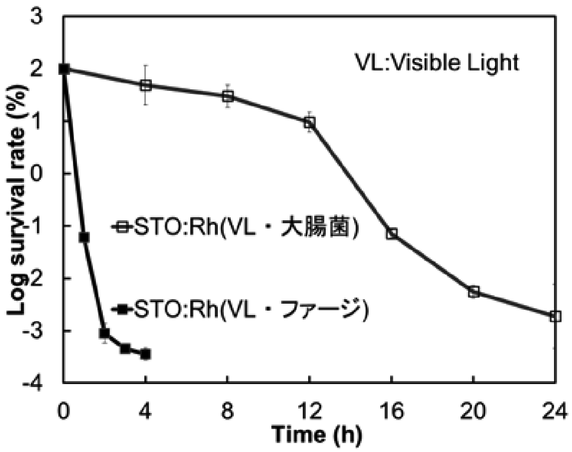
本研究で提案した光触媒とエタノールを組み合わせた過酸化物生成による芽胞菌の不活化は高濃度の過酸化物などの危険な試薬に直接触れる必要がないため、これまでにはない新しい方法として期待される。

３．金属ドープ光触媒による選択的抗微生物活性

従来から実用されてきた光触媒は紫外光にしか応答しないものがほとんどであったが、近年実用に耐えうる可視光応答型光触媒の開発が進んでいる。そのため、今まで以上に様々な場所（例えば室内）で光触媒が利用されることが期待されており、特に抗菌及び抗ウイルスへの応用は期待が高い。最近では衛生環境向上のために病院や学校などへの利用が検討され始めている。しかし、より強力な抗菌、抗ウイルス活性を有する可視光応答型光触媒の開発のためには、可視光応答型光触媒が菌やウイルスに対してどのような作用機構をしめすのかを明らかにする必要がある。

Rh ドープ $SrTiO_3$（以下 STO:Rh）は可視光応答型光触媒であり、揮発性有機化合物であるアセトアルデヒドの分解活性をしめすことが報告されている。そのため STO:Rh は抗微生物活性も有していると期待される。そこで本研究では、STO:Rh を用いた大腸菌（*Escherichia coli* (IAM-12119^T)）の抗菌性能評価、およびウイルスの代替としてバクテリオファージ Qβ(Bacteriophage Qβ(NBRC20012)を用いた抗ファージ性能評価についても検討し、それぞれの作用機構について考察した。

STO:Rh を用いた抗菌、抗ファージ試験の結果、大腸菌およびファージの生存率が減少し、抗菌効果（照射 24 時間後で 99.99%）および抗ファージ効果（照射 4 時間後で 99.9999%）があることが確認された（図 4 上）。また大腸菌に比べてファージでは短い照射時間で生存率の減少が認められた。このことから STO:Rh は抗菌効果に比べて抗ファージ効果が強く認められ、ファージに対して特異的に効果があることがしめされた。



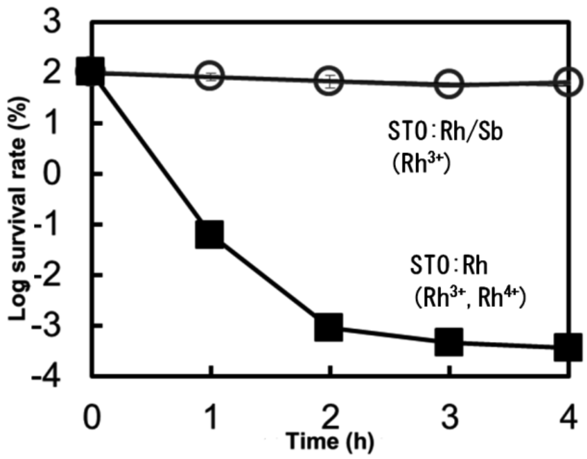


図 4　（上）STO:Rh による抗菌・抗ファージ評価、および（下）STO:Rh/Sb と STO:Rh の抗ファージ評価の比較

次に、STO:Rh ファージに対して選択毒性を有することについて考察した。STO:Rh は、Rh イオンの

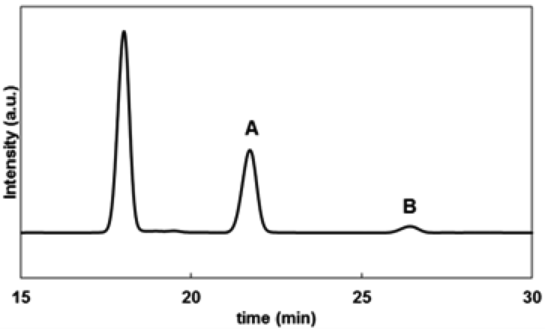
価数が3価と4価の混合であり、それらのいずれか、もしくは両方がファージへの選択毒性と相関があると推測した。この予測を検討するために、Rh イオンと Sb イオンを共ドープした光触媒を作製した（STO:Rh/Sb）。この光触媒は5価の Sb イオン影響で Rh イオンの価数が3価のみとなる。つまり、この二つの光触媒を比べることで4価の Rh イオンの有無が抗ファージ活性に影響をあたえるのかどうかを調べることが出来る。

まず、STO:Rh と STO:Rh/Sb との抗菌性能について比較した。可視光照射下ではどちらの光触媒に関しても照射 24 時間で大腸菌生存率の減少が認められた。一方、暗所下においてはどちらの光触媒に対しても大腸菌生存率の減少は認められなかった。このことから生存率の減少は光触媒効果によるものだと考えられる。二つの抗菌効率を比べてみたところ、照射 24 時間においてほぼ同じような生存率となっているため大腸菌に対しては4価の Rh イオンが与える影響はほぼ無いことが示唆された。次に、STO:Rh と STO:Rh/Sb の抗ファージ性能について実験を行った。STO:Rh/Sb は可視光を4時間照射したにも関わらずファージ生存率の減少はほとんど認められなかったが、STO:Rh ではファージ生存率の大幅な減少を確認した（図 4 下）。このことから4価の Rh イオンが抗ファージ性能に大きく寄与していることが推察された。STO:Rh によるファージへの影響について調べた結果、キャプシドタンパク質の崩壊はみられるものの、コートタンパク質が分解しないことや、RNA 量の減少が見られなかった。このことから、4価の Rh イオンがキャプシドタンパクのジスルフィド結合に結合してキャプシドタンパクの崩壊を引き起こしている可能性を考えている。

４．光触媒反応を用いた希少糖生成

希少糖は天然に存在量の少ない単糖およびその誘導体と定義されており、50 種類以上が存在する。近年、希少糖は様々な生理活性が報告されており、医薬品や食品への応用が期待されている。例えば、D-アロースは活性酸素産生抑制や癌細胞増殖抑制などの生理活性をしめし、また D-プシコースは低カロリーでありながら砂糖の 70%の甘味、高い溶解性などをしめすだけでなく、食品への添加によって良好な食感、保水性、展延性、弾力性、抗酸化性の増大などをもたらすため、食品加工分野への応用研究が進められてきた。

従来の希少糖生成法は酵素による糖の異性化反応や、酸などを用いた化学生成法が利用されてきた。しかし、異性化反応では酵素が生産コストを大きく押し上げ、化学生成法では危険な試薬を用いるといった課題があった。そこで我々のグループでは光触媒反応に着目した。光触媒の代表的な材料である酸化チタンは光照射により高い酸化分解能をしめすため、糖の酸化反応を促進し希少糖生成に利用できるのではないかと考えた。酸化チタン自身は低コストで調達することができ、安全かつ容易に使用できることもメリットである。本研究では、酸化チタンがしめす光触媒反応を利用し、アルデヒド基を持つアルドース単糖類からの希少糖の生成を目指した。



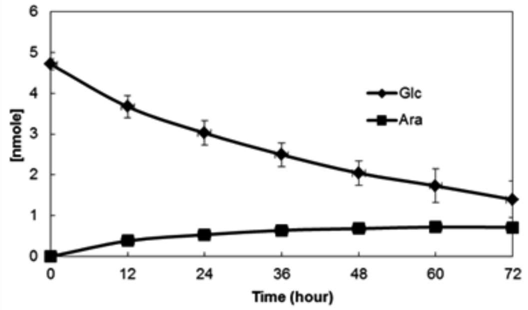


図 5　（上）酸化チタン処理後のグルコース分解溶液の HPLC クロマトグラム（光照射 48 h 後）、（下）継時時間ごとのグルコースおよびアラビノースの物質量変化

はじめに単糖であるグルコースを酸化チタンを用いて紫外光照射下で処理した。光照射 48 時間後のサンプルの高速液体クロマトグラムを図 5 上にしめす。グルコースの他に、A と B の未知物質のピークが観測された。

ピークの保持時間、分子量、および ^{1}H NMR スペクトルから、A はアラビノースと同定された。光照射によるグルコースとアラビノースの物質量変化を図 5 下にしめす。グルコースの物質量が減少し、アラビノースでは増加したことから、光触媒効果によってグルコースが分解され、アラビノースが生成されると推測した。

グルコース分解によるアラビノース生成について、その反応機構を次のように予想した。グルコースは光触媒反応によって酸化され、そのアルデヒド基がカルボキシル化する。次にそのカルボキシル基が脱炭酸することによって炭素が一つ減じたアルデヒド基をもつアラビノースが生成される。このように光触媒反応を用いると単糖の α 炭素を一つ減じることが出来る。そこで、他の単糖についても同様の反応が起こると考え、ガラクトース、マンノース、グロース、アロースについても同様の条件で検討を行った。その結果、予想通りにそれぞれの単糖からα炭素が一つ減じたリキソース、アラビノース、キシロース、リボースの生成を確認した。以上の結果からアルドヘキソースを光触媒で処理することにより α 炭素が一つ減じたアルドペントースが規則的に生成されることを見出した(図6)。特に天然に豊富なガラクトースから希少糖であるリキソースが生成できたことは、希少糖の新規生産法を見出した点で意義深い。

5．植物灰添加による可視光応答型光触媒酸化タングステンの高活性化

光触媒は光照射により揮発性有機化合物の酸化分解性能をしめすことから環境浄化材料として広く使用されている。その光触媒材料の中でも酸化タングステンは可視光下で光触媒活性能を発現する可視光応答型光触媒として知られている。しかし、酸化タングステンは光照射によって励起された電子によって自己還元され、タングステンイオンの価数が 6 価から 5 価へと変化することにより光触媒活性が低下するため、揮発性有機化合物の完全分解は困難であることが問題となっている。そこで酸化タングステンの高活性化を目指すため、白金やパラジウムを担持した酸化タングステンが作製され、揮発性有機化合物の完全分解への試みがなされてきた。しかし、これらの光触媒は酸化タングステンの高活性化のために貴金属が使用されているため高コスト化に問題がある。そこで本研究では貴金属を使用せずに酸化タングステンの高活性化を目指すため、地球上に豊富に存在する植物から作製される植物灰に着目し、その添加による酸化タングステンの揮発性有機化合物分解性能への影響について検討した。

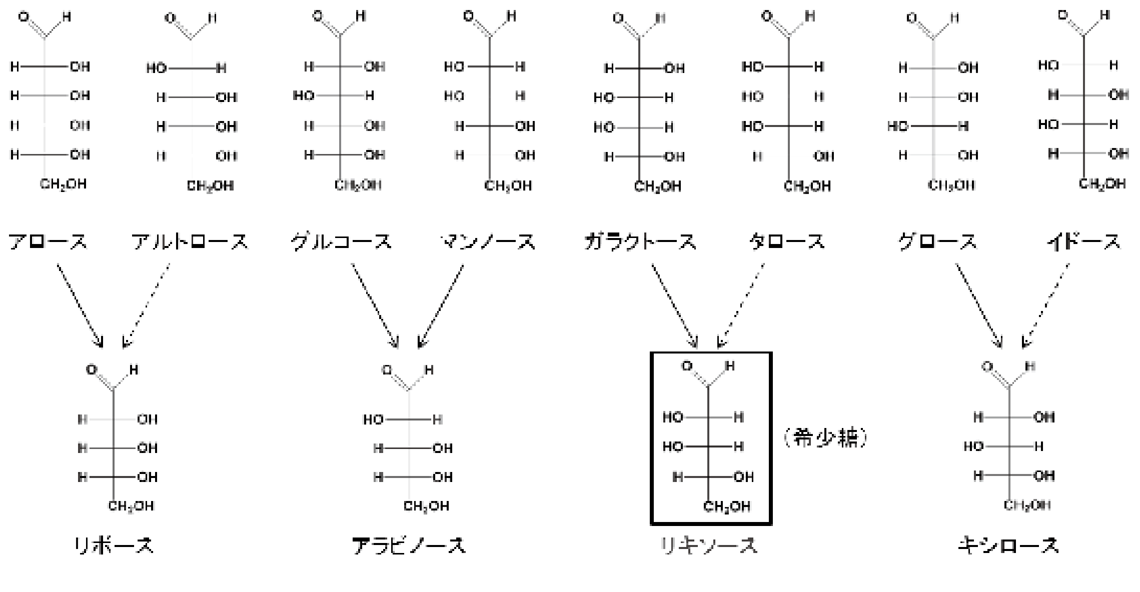


図 6 アルドヘキソースの光触媒分解によるアルドペントースの生成

今回、植物灰としてバジルの葉を燃焼して作製したバジル灰を用いた。次に、バジル灰と酸化タングステンの粉末を混合し、アセトアルデヒドを用いた光触媒活性評価を行った。その結果、バジル灰を添加した酸化タングステンでは可視光照射4時間後にアセトアルデヒドが完全分解していることがわかった。これは酸化タングステン単独ではアセトアルデヒドの完全分解が難しいこととは大きく異った。また、バジル灰の添加量の最適化を行ったところ 2.5 wt%添加したものが最も高活性であることが分かった。

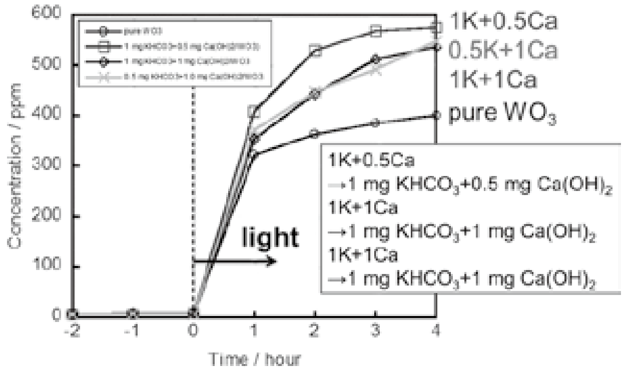


図7　植物灰を添加した酸化タングステンの可視光照射下でのアセトアルデヒド分解による二酸化炭素の発生

次に、植物灰を添加することによる酸化タングステンの高活性化の理由を明らかにするため、バジル灰の主成分を粉末 X 線回折を用いて調べたところ、主に $Ca(OH)_2$、MgO、$KHCO_3$ であることが分かった。そこで、これらが酸化タングステンの高活性化の原因であるかを調べるために、酸化タングステンに $KHCO_3$, MgO, $Ca(OH)_2$ をそれぞれ混合して光触媒活性を評価した。その結果、MgO を添加したものは低活性になったのに対し, $KHCO_3$ と $Ca(OH)_2$ の両方を添加したものは高活性化しアセトアルデヒドが完全分解されることが分かった（図 7）。一方、$KHCO_3$ もしくは $Ca(OH)_2$ の片方の試料を酸化タングステンに添加した場合は高活性化が見られなかったことから、$KHCO_3$ と $Ca(OH)_2$ の二成分が高活性化には不可欠であることが分かった。このことから植物灰に含まれる $KHCO_3$ と $Ca(OH)_2$ が酸化タングステンの高活性化に寄与していると考えられる。既報ではセシウム塩で WO_3 を表面処理することにより表面に薄いタングステン酸セシウム層が形成され、水分解における酸素生成能が大幅に向上するという報告がある。したがって、植物灰に含まれる $KHCO_3$ と $Ca(OH)_2$ が酸化タングステン表面を塩基処理し、タングステン酸カルシウムまたはタングステン酸カリウム等の薄い層が形成され、光触媒活性向上につながったと予想している。

６．おわりに

以上、光触媒の機能を活かしたバイオ関連分野における新しい展開についてトピックスを紹介した。光触媒とバイオの境界領域にはまだまだ開拓の余地があり、更なる新しい発展が期待される。

参考文献

1) Kazuya Nakata, Akira Fujishima, "TiO_2 photocatalysis: design and applications", J. Photochem. Photobiol. C, 2012, 13, 169-189.

技術解説

プリンタブル光電変換部分を有する円筒形太陽電池

Cylindrical Solar Cells with Printable Photo-Conversion Sheet

国立大学法人九州工業大学
生命体工学研究科
教授

理学博士　早瀬　修二
Shuji Hayase

1．はじめに

日本の 2016 年時点における太陽光発電の累積導入量は 42.8GW であり、大型タービン発電約 50 設備に相当する[1)]。2017 年度に発電された全発電量の 5.7%が太陽光発電であったと報告されており、太陽光発電の普及が急速に進んでいる[2)]。現在生産されている大部分の太陽電池はシリコンを光吸収層して用いており、平面型太陽電池モジュールは家庭の屋根から大規模太陽光発電所まで広く設置されている。太陽光発電で得られる電力の料金は 16 円/kWh 程度であり[3)]、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）は 7 円/kWh を目指した太陽光発電ロードマップ(PV2030+)を作成[4)]、それを達成するための研究プロジェクトが進行している[5)]。低コストを目指した研究の中にプリンタブル太陽電池の開発がある[5)]。シリコン系太陽電池に使われる Si は高効率と高い耐久性を持っているが、作製には 1500℃以上の高温が必要である。

プリンタブル太陽電池は太陽電池を印刷でしかも 150 度以下の低温で作製しようとするもので、スループットを高くし、プロセスコストを格段に低下しようとする狙いがある。プリンタブル太陽電池のひとつであるペロブスカイト太陽電池は多結晶シリコン型太陽電池に近い高効率を達成し大きな注目を集めている。本報告では、ペロブスカイト太陽電池の研究開発動向とプリンタブル太陽電池に高い耐久性と使いやすさを提供する円筒形太陽電池について解説する。

2．太陽電池の概論

太陽電池は図 1 に示すように透明電極/n 型半導体/光吸収層/p 型半導体/金属電極からなる。透明電極/p 型半導体/光吸収層/n 型半導体/金属電極と n と p 型が入れ替わってもよい。光吸収層がどのような物質でできているかによって種々の太陽電池が存在する。図 2 に各種太陽電池の公認世界最高効率を示す[5)]。単結晶シリコン太陽電池の効率は 26.7%であり、通常用いられる太陽電池の中では効率が一番高い。多結晶系のシリコン太陽電池、化合物系太陽電池(CIGS, CdTe)の効率は 21～22%である。一方、無機太陽電池でもアモルファスシリコンを使った太陽電池効率は 10.2%と多結晶系太陽電池と比較すると低い。プリンタブル太陽電池としてこれまで研究されてきた色素増感太陽電池、有機薄膜太陽電池は光吸収層として有機色素、半導体ポリマーをそれぞれ使用しており、効率は 10～12%である。ペロブスカイトを吸収層として用いる太陽電池の効率はプリンタブル、低温プロセスで作製されるにもかかわらず、20.9%と無機多結晶型太陽電池に迫る高効率が報告されている。このため、ペロブスカイト太陽電池は低コストプロセスで作製される高性能太陽電池として脚光を浴びている。

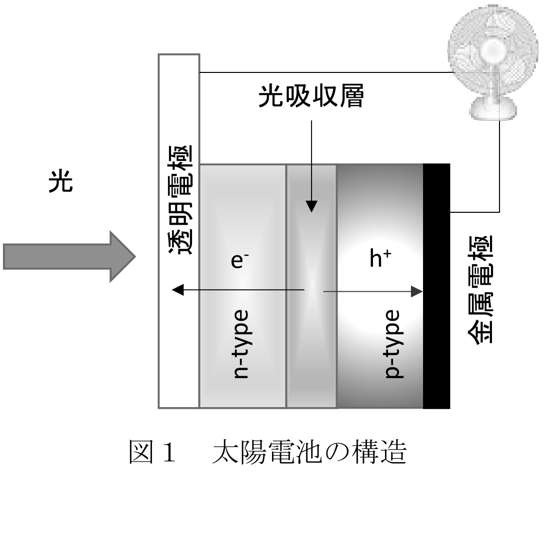


図１　太陽電池の構造

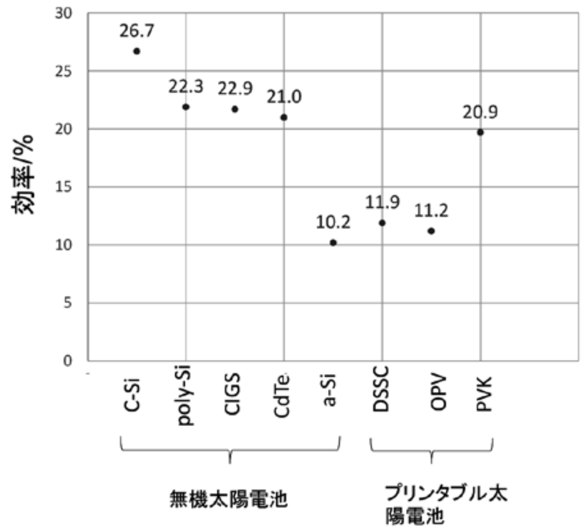


図２　セル面積約 1cm² 以上、C-Si:単結晶シリコン, Poly-Si : 多結晶シリコン、CIGS:CuInGa(S)Se、a-Si:アモルファスシリコン、DSSC : 色素増感太陽電池、OPV : 有機太陽電池、PVK : ペロブスカイト太陽電池

３．ペロブスカイト太陽電池の研究開発状況について

図 1 の n 型層、光吸収層（ペロブスカイト層）、p 型層とも有機溶剤を使ったスピンコート法、スキージ法、インクジェット法、スプレイ法等のウエット塗布工程で順次作製される。透明導電層を具備したガラス基板上に順次塗布・成膜するため、各層を成膜する場合には下の層が溶解しない溶剤を選択する必要がある。透明導電膜基板から光が導入されペロブスカイト層が光を吸収し、ペロブスカイト層が励起されることによって電子とホールが形成される。電子は n 型層にホールは p 型層に収集され、電圧、電流が発生する。n 型層にはフラーレン、TiO_2, SnO_2 が、p 型層には P3HT, トリアリールアミン構造を持った低分子化合物および高分子化合物、NiO が用いられる。ペロブスカイトの構造を図 3 に示す。一般に AMX3 で示され、A は一価の陽イオン、M は二価の陽イオン、X はハロゲンイオンである。A として $CH_3NH_3^+$イオン(MA)、フォルマミジウムイオン(FA)、Cs^+イオンが用いられる。M としては Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}、X として I^-, Br^-, Cl^-のハロゲンイオンが用いられる。ペロブスカイト構造は Pb^{2+}と I^-が作る八面体を八面体の一点を共有して連なっている構造でその隙間を A サイトである MA^+イオンが埋めている。ペロブスカイト型太陽電池が高効率を発揮できる要素のひとつがこの Pb-I-Pb-I-と連なる結合にあるといわれている。$MAPbI_3$ に代表されるこのハロゲン化ペロブスカイトが励起したときに電子とホールに分離するが、そのときの分離のためのエネルギーロスが非常に小さいこと（エキシトン束縛エネルギーが小さい）、解離した電子とホールが再結合しにくいためにこれらの電荷の寿命が長く、有効にロスなく各電極に収集される（小さな有効質量、長い電荷寿命、および長い電荷拡散距離が実現できている）ことが高効率を実現できるゆえんである。普通、高温で作製した半導体結晶で得られる電子物性が 100℃程度の低温で成膜することで得られるところが特異的なところである。詳細は総説を参考にしていただきたい(7)。

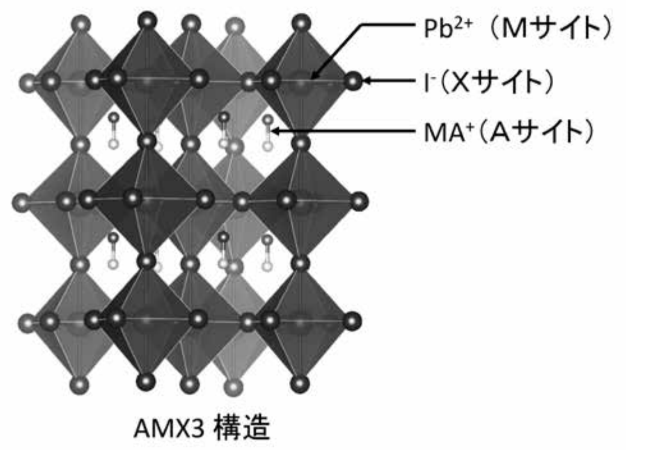


図３　ペロブスカイトの構造

今後の研究として①さらなる高効率化、②耐久性の向上、③Pb を使わないペロブスカイトの高効率化、④タンデム化、⑤大面積、モジュール化などがあげられる8)。高効率化については赤外域を光電変換できるペロブスカイトが検討されている9)。図 3 の M サイトに Pb を含むペロブスカイトを光吸収層とした太陽電池は 800nm 程度までの可視光（バンドギャップ : 1.55 eV）を光電変換するが、それよりも長波長の近赤外域は光電変換できない。Shockley-Queisser の効率予測ではバンドギャップが 1.2-1.4 eV(吸収端が 900nm から 1050nm 程度)の光吸収層を有する太陽電池のほうが高い効率が期待できる。M が Sn^{2+}と Pb^{2+}が混合されたペロブスカイト

は1050nmの近赤外まで光電変換できる。現在18%程度の効率であるが、今後の研究の進展により20%以上の効率が期待できる[10]。耐久性の向上についてはAサイトにMA^+, FA^+, Cs^+, Rb^+のイオンを混合して使用することにより、長時間の安定性が期待できるようになった[11]。耐久性の向上は2D構造のペロブスカイト構造を若干加えることにより、達成されると報告されている[12]。今後封止を含めたモジュール構造と光、熱、電界等の相乗的刺激に対する安定性が議論される。Pb を含まない太陽電池として有望な組成は図3のMサイトがSnのハロゲン化ペロブスカイトである[13]。現在9%程度の効率が報告されている。我々はMサイトにSnGeの混合金属を使ったペロブスカイトを光吸収層として用い、効率8%程度のPbを含まないペロブスカイト太陽電池を報告している[14]。高効率化のひとつにタンデム化が上げられる。一つの太陽電池ではShockley-Queisserの効率の限界の 30～33%程度を超えることができない。可視光を光電変換できる太陽電池（トップセル）と赤外域を光電変換できる太陽電池(ボトムセル)を重ねたタンデム太陽電池は高効率化に有効である。OXFORD PVはトップセルとしてペロブスカイト太陽電池、ボトムセルとして Si 太陽電池を用いて、27.3%の効率を達成したと発表した[15]。Si単結晶の効率が26.7%であるため、塗布型ペロブスカイトの助けを借りて、Si太陽電池の最高効率をさらに向上したとも考えられる。一方、トップセル、ボトムセル両方をペロブスカイトを用いて、タンデム太陽電池を作製することができる[16]。ボトムセルにはバンドギャップ1.2 eVのSnPbペロブスカイトの太陽電池、トップセルには1.8eVのペロブスカイト太陽電池を使う[17]。4ターミナル接続ではあるが効率21%を報告している[16]。企業では大型モジュール化に関する研究が進んでいる。Microquanta は $277cm^2$ の 7 直列ミニモジュールを作製し 17.25%, 東芝は703 cm^2の44直列セルを作製し11.7%の効率を報告しており、これらがミニモジュール、サブモジュールの最高効率である。$1cm^2$ の最高効率 20%と比べるとその差は大きいが、塗布の均一化を進めることにより、大面積でも20%に近いモジュールが作製できると考えられる[6]。

４．プリンタブル太陽電池の耐久性を向上できる円筒形太陽電池

プリンタブル太陽電池は低温印刷プロセスで作製できる利点はあるが、酸素、水分等の存在下で、熱、光との相乗効果で劣化が起こりやすいという欠点がある。そのため、安価な封止方法が必須である。プラスチック基板上でデバイスを構築するとフレキシブル太陽電池が作製できるが、フイルムには水分透過性、酸素透過性の少ない高性能バリアフイルムが必要となりコスト上昇の一因となっている。九州工業大学・株式会社フジコー・CKD 株式会社はJST 戦略的イノベーション創出推進プログラム（S-イノベ）に採択され、ウシオ電機株式会社の協力のもと円筒形太陽電池システムの開発を行っている（図4）[18]。

図４　円筒形太陽電池の概観

円筒形内部の光電変換部分は九州工業大学、円筒形太陽電池は株式会社フジコー、円筒形封止装置の開発はCKD 株式会社が担当し、ウシオ電機株式会社の協力のもと、円筒形IoTセンサーネットワークシステムを動かすための孤立電源としての実証試験を行っている。その外観を図5に示す。先端部には温度、照度などをセンシングできるシステムと発信機が内蔵されており、それらのデバイスに円筒形太陽電池と発電された電力を貯蔵する二次電池からなる電源システムから電力が供給されている。封止はランプの封止技術を応用し完全に酸素と水分を遮断できるため、酸素と水分に弱いプリンタブル太陽電池でも高い耐久性が低コストで実現できる。また、消費者側からは①縦に設置する場合、少ない設置面積で設置できる、②消費者自身によって蛍光灯と同じように設置、交換が可能である、③風雨、雪に強い、④農作物の上に並べて設置でき、植物と発電のソーラーシェアリングが容易にできる[19]、⑤風圧がかかりにくいため、架台を強固にする必要は

なく容易に設置できる、⑥一日の総発電量が大きい、などの利点がある。このため、ベランダへの設置、ビルへの設置（ゼロエネルギービルディング）[20]、農業用地への設置、室内環境発電用設置など平板型シリコン太陽電池で設置が難しいところにも設置が可能である。災害用非常電源としても期待される。

図５　円筒形太陽電池の実証試験風景

５．まとめ

プリンタブル太陽電池は低温印刷で作製できるためスループットが高く、製造プロセスの低コスト化が期待される。プリンタブル太陽電池の中でもペロブスカイト太陽電池は 20%を超える高効率太陽電池として注目されている。プリンタブル太陽電池の欠点である耐久性は酸素と水分を完全にシャットアウトできる円筒形太陽電池構造を使うことにより解決できる。高効率、高耐久性円筒形太陽電池の実現に向け、フレキシブルペロブスカイト太陽電池（封止なし）のさらなる高効率化と大面積化が必要である。

参考文献

1)　太陽光発電協会資料, http://www.nedo.go.jp/content/100866077.pdf
2)　環境エネルギー政策研究所資料, https://www.isep.or.jp/archives/library/10930.
3)　https://www.solar-partners.jp/pv-eco-informations-66815.html.
4)　太陽光発電ロードマップ（PV2030＋）」概要版 http://www.nedo.go.jp/content/100080327.pdf
5)　高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発　http://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100101.html.
6)　Green M. A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E. D., Levi H. D.,Hohl-Ebinger J., Ho-Baillie W.H.A., Prog. Photovolt: Res. Appl. 2018, https://doi.org/10.1002/pip.3040
7)　Manser, Joseph S. and Christians, Jeffrey A. and Kamat, Prashant V., "Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites". Chemical Reviews. 116 (21): 12956–13008, 2016.
8)　Hayase, S. , Research following Pb perovskite solar cells, Electrochemistry, 85, p.222-225, 2017.
9)　Ogomi, Y., Morita, A., Tsukamoto, S., Saitho, T., Fujikawa, N., Shen, Q., Toyoda, T., Yoshino, K., Pandey, S. S., Ma, T., Hayase, S. CH3NH3SnxPb(1-x)I, perovskite solar cells covering up to 1060 nm, Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5, 1004-1011 または、早瀬修二、赤外領域での光電変換を可能に―カクテルペロブスカイト太陽電池、応用物理、2014, 83, 660.
10)　Kapil, G., Ripolles, T.S., Hamada, K., Ogomi, Y., Bessho, T., Kinoshita, T., Chantana, J., Yoshino, K., Shen, Q., Toyoda, T., Minemoto, T., Murakami, T.N., Segawa, H., Hayase, Highly Efficient 17.6% Tin-Lead Mixed Perovskite Solar Cells Realized through Spike Structure, Nano Letters, 2018, 18, 3600-3607.
11)　Wanliang Tan, Andrea R. Bowring, Andrew C. Meng, Michael D. McGehee, and Paul C. McIntyre, Thermal Stability of Mixed Cation Metal Halide Perovskites in Air, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10, 5485-5491.
12)　Tsai, H., Nie W., Blancon C-C., Stoumpos C. C., Asadpour R., Harutyunyan B., Neukirch J. A., Verduzco R., Crochet J. J., Tretiak S., Pedesseau L., Even J., Alam A. M., Gupta G., Lou J., Ajayan M. P., Bedzyk J. M., KanatzidisG. M., Mohite D. A., High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells,

Nature, 2016, 536 312

13) Weijun Ke, Constantinos C. Stoumpos, Mercouri G. Kanatzidis, “ Unleaded ” Perovskites: Status Quo and Future Prospects of Tin - Based Perovskite Solar Cells”, Adv. Mater., https://doi.org/10.1002/adma.201803230, 2018.

14) Ito, N., Kamarudin, M.A., Hirotani, D., Zhang, Y., Shen, Q., Ogomi, Y., Iikubo, S., Minemoto, T., Yoshino, K., Hayase, S., Mixed Sn-Ge Perovskite for Enhanced Perovskite Solar Cell Performance in Air, Journal of Physical Chemistry Letters, 9, p.1682-1688, 2018.

15) https://www.oxfordpv.com/news/oxford-pv-sets-world-record-perovskite-solar-cell

16) Zhao, Dewei, Yu, Yue, Wang, Changlei, Liao, Weiqiang, Shrestha, Niraj, Grice Corey R., Cimaroli, Alexander J., Guan, Lei, Ellingson, Randy J., (2017). "Low-bandgap mixed tin–lead iodide perovskite absorbers with long carrier lifetimes for all-perovskite tandem solar cells". Nature Energy. 2017, 2, 17018.

17) Rajagopal A., Yang Z., Jo S. B., Braly I. L., Liang P.-W., Hillhouse H. W., Jen A. K. Y, Highly Efficient Perovskite–Perovskite Tandem Solar Cells Reaching 80% of the Theoretical Limit in Photovoltage, Advanced Matererials, 2017, 29, 1702140.

18) 早瀬修二ら、完全封止型円筒型色素増感太陽電池の作製と特徴、 技術総合誌 OHM、 2014 年 01 月 p54-56.

19) 農 振 第 ２６５７号 http://www.maff.go.jp/j/press/nousin/noukei/pdf/130401-01.pdf

20) http://www.meti.go.jp/committee/materials2/downloadfiles/g91224b08j.pdf.

技術解説

FAISの生産性向上を核とした新中期計画とIoT導入支援について

About FAIS's New Mid-term Plan and IoT Introduction Support

公益財団法人
北九州産業学術推進機構
産学連携統括センター
ものづくり革新センター長
牛島　雄二
Yuji Ushijima

公益財団法人
北九州産業学術推進機構
産学連携統括センター
産学連携担当部長
白石　肇
Tadashi Shiraishi

公益財団法人
北九州産業学術推進機構
産学連携統括センター
産学連携部長
吉武　聡
Satoshi Yoshitake

公益財団法人
北九州産業学術推進機構
産学連携統括センター
事業推進担当部長
森永　康裕
Yasuhiro Morinaga

1．はじめに

1.1　北九州産業学術推進機構について

北九州市の外郭団体である公益財団法人・北九州産業学術推進機構（以下「FAIS」という）は、2001年の北九州学術研究都市（若松区ひびきの）の開設に併せて設立され、以来、17年間にわたり、産学連携のコーディネートによる研究開発から事業化への支援、中小企業に対する創業・経営支援等、北九州地域における産業支援機関として活動し、本市の産業の振興に取り組んできた。

1.2　課題認識

現下の社会経済情勢をみると、日本国としては、プラス成長が続き、正社員の有効求人倍率も1倍を超え、正社員への転換が加速している。他方、中小企業は、深刻な人手不足に直面しており、人材確保を支援することと併せ、生産性向上に向けた取組は待ったなしの状況にある。これは、北九州市においても同様である。

加えて、北九州市が定める「北九州市まち・ひと・しごと創生総合戦略」では、本市において、社会動態及び自然動態が減少していることにより、人口が減少していることに注視している。その上で、国や県と一体となって、更にはオール北九州による多方面からの地方創生の取組を行うことで、社会動態をプラスに転じさせ、人口減少のスピードを緩めることに挑戦していき、将来にわたって活力ある北九州を維持していくこととしている。

1.3　FAISの対応（新中期計画の策定へ）

こうした中、2018年4月、FAISは、市の行財政改革の要請等により、同じく市の外郭団体であり、主として情報通信産業の支援を行う公益財団法人・九州ヒューマンメディア創造センター（以下「HMC」という）と統合した。

この統合は、ものづくりなどに関して産業・企業・大学が有するシーズ等に精通したFAISと、情報通信分野で優位性を持つ HMC のそれぞれの強みを融合するもので、これにより、企業のIoT（モノのインターネット）の活用等による生産性向上に向けた支援活動が強化・拡充され、本市企業の生産性向上に寄与することが期待される。

今回定めた新中期計画は、FAIS のこれまでの活動やその成果、現下の社会経済情勢及び北九州市が直面する課題、また、HMCとの統合による新たなFAIS の機能を踏まえ、2018 年度以降の 5 年間にFAIS が取り組むべき施策や目標を定めるものである。

２．新中期計画のポイント

今回の新中期計画でFAISが目指す最終的なビジョンは、次のとおりである。

新たなものづくり（コトづくり）を通じた ” Society 5.0 with Human”の実現

このビジョンに込めた思いは次のようなものである。

北九州地域は、官営八幡製鐵所が1901年に稼働を始めて以来、一貫して「ものづくり」を大切にし、基幹産業として発展してきた。

この「ものづくり」が、近年の少子高齢社会などに起因した労働力不足や、多品種少量生産を求める消費者側のニーズの変化、AI(人工知能)やIoT(モノのインターネット)の登場といった生産工程の劇的な変化などに対応し、今後も北九州地域の基幹産業として活躍し続けるためには、これまで継続してきたいわゆる「古いものづくり」を革新的に改めていく必要があると考えている。

これが、「新たなものづくり」である。

さらに、この実現には、単に生産ラインに最新の設備を導入するといったことでは不十分で、これからの消費者・市民が求める新しい価値を創り出す（創造する）という観点が不可欠だと考えている（コトづくり）。

例えば、自家用車は、自由にいつでもどこでも移動できる価値を提供し、また、運転する楽しさを提供しているが、この価値は所有することで実現していた。しかし今は、車に求められているのは「快適な移動手段としてのサービス」であるとして、車を所有せずにそのリース、あるいは共有（シェアリング）を求めるような動きがでてきている。また、同じスマートフォンであっても、どのようなアプリケーション（アプリ）をダウンロードして、どのようなサービスを利用するかは利用者によって大きく異なっており、単一のものづくりが非常に難しい時代に入っている。こうした、日々、また個々人で激しく変化する消費者のニーズを、時宜を得た形で汲み取り、あるいは先取りして、新たな価値を提案していくことが今後の「ものづくり」に必須となっていると認識している。

そのため、このものづくりの変革と価値の創造（コトづくり）が必要だが、それには先進技術の導入や人材育成、働き方改革の実践などを通じた実現が重要であると考えている。

これは、政府の提唱するこれからの社会像である「Society 5.0」の考え方と同義である。すなわち、AIやIoT、ロボット技術などを高度に整備することによって、バーチャルな世界で急速に発展したICT（情報通信技術）を現実世界にさらにつなげていくことで、我々の衣食住をより快適なものにすることを目指すものである。

しかしながら、FAISとして、単なる技術革新を進め、Society 5.0を実現するだけでは今後の進むべき社会の姿としては不十分だと考えている。すなわち、これからの我が国において重要な点は、ICT等によるサービスの高度化によって、かえって人間同士の支え合いが希薄となってしまっている現状を改善して、技術・技能とともに、高い社会性をもった「人」（Human）が社会の中心となることであると考えている。そのような人々が社会的に豊かにつながった上で、新たなものづくりや新しい価値の創造を進めていくことのできる、そのような社会・地域をつくっていくべきだと考え、このようなことが実現できる社会を、国が目標としているSociety 5.0に加えて、あえて、‘Society 5.0 with Human’とFAISでは表現し、その実現を目指すものである。

新中期計画は、FAISがこの計画を通じて最終的に目指す「ビジョン」と、そのビジョンの実現のために必要とされる施策の柱である「ミッション」、さらにそのミッションを具体化させる各施策で構成されているが、本稿では、新中期計画の最重点施策であり、世界的な産業変革や国内の労働力不足の状況等を踏まえ、最優先で取り組む必要がある「市内企業へのIoT導入に向けた支援策」について詳述する。

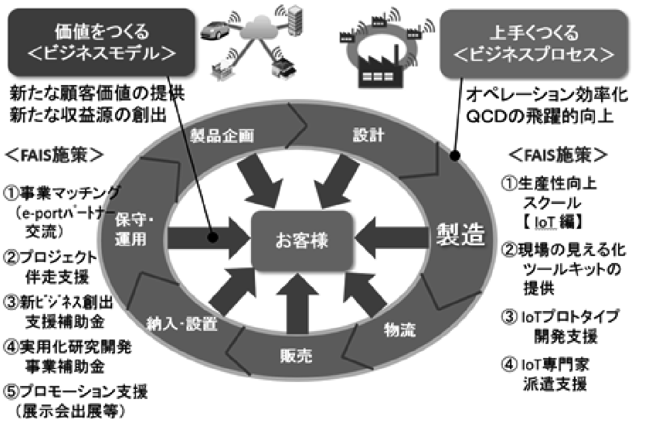
なお、新中期計画の全文については、以下のURLを参照されたい。

https://www.ksrp.or.jp/fais/news/archives/2018/08-003948.html

3．市内企業の IoT 導入に向けた支援策の紹介

3.1　支援策の全体像

FAIS の支援施策の全体像を下図に示す。



IoT の目的は、大きくは２つあると捉えており、１つは「新しい価値をつくること」、もう１つは「上手くつくること」である。前者の例としては、GE のジェットエンジンのメンテナンスサービスが有名であり、後者では近年旭鉄工（株）が大きな成果を挙げられている。それぞれの目的の下に実施している施策を示しているが、ここでは紙面の都合により「上手くつくる」施策について紹介をしたい。

3.2　ロボット・IoT・AI 等を活用した生産性向上スクール

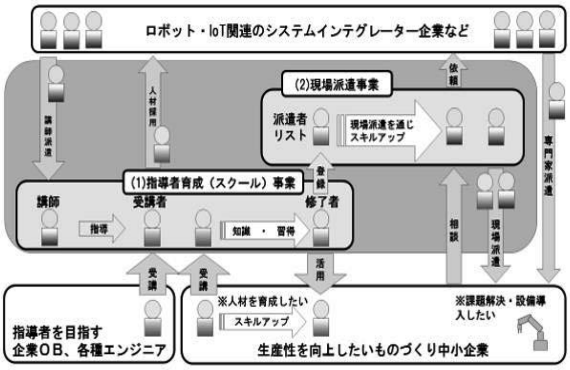
生産年齢人口が大きく減少する中、市内企業では人手不足が喫緊の課題となっている。こうした状況の中、ロボットや IoT、AI など新技術の活用を進め、社員一人当たりの生産性の向上と新規事業開拓の推進につなげることは急務である。

FAIS では、2013 年 10 月に「産業用ロボット導入支援センター」を開設し、ロボット等の活用を促進する事業を実施するとともに、年間 200 回程度の企業訪問やアドバイス、さらにはロボット導入補助制度等を通じた中小企業の生産性向上に取り組んできた。

こうした取組みを通じて分かったことは、企業の投資意欲は高い一方で、社内の人材不足や社外に設備投資の相談ができる企業等が少なく、新たな設備投資が進んでいないということであった。

2015 年に行ったアンケートによれば、ロボット導入を考えている企業は市内製造業の 1/3 ほどあるが、課題として①導入時の初期費用が大きい、②費用対効果が不明確、③ロボットをどのように使ってよいかわからない、④ロボットを導入しても使える社員がいない、⑤ロボット導入について相談できる相手がいない、などが挙がっている。

このため、FAIS では、2017 年度から経済産業省の「スマートものづくり応援隊事業」を活用し、下図のとおり、ロボットや IoT 等の活用をコーディネートする人材育成を目的とする指導者育成（スクール）事業と現場派遣事業を実施している。



2017 年度のスクール受講者総数は、19 講座で延べ 530 名を超える実績であり、「具体的なビジネスモデルの構想方法が分かった」とのコメントをいただくなど、生産性向上に向けた中小企業の方向性の一端を示せたものと考えている。

2018 年度も、引き続き中小企業の生産性向上を図るためのスクールを開講している。実施時期は 2018 年 8 月 10 日から約 6 か月間で 20 回程度。対象者は中小企業の経営者・管理者・現場リーダー、製造業等の OB 人材等とした。

カリキュラムは次頁の図のとおり、生産性向上のための基礎編、IoT 編、ロボット編で構成している。特に、中小企業が自社での活用をイメージできるような事例の解説や、実際の IoT ツールやロボット実機を活用した実習を取り入れることで、研修効果を高めるよう工夫した。

今後、スクールの実施にあわせて、①中小企業への専門家派遣、②生産性向上支援体制の整備、③SIer との連携強化、などにも取り組むことにしており、北九州市や北九州商工会議所とも連携を図りながら中小企業の生産性向上の実現に努めていきたい。

Ｈ３０　ロボット・ＩｏＴ・ＡＩ等を活用した生産性向上スクール　カリキュラム

	No.	開催日	科目
基礎編	1	8月10日(金)	ロボットとは、少量多品種生産における合理化のための装置である
	2		ロボット・IoT支援施策の紹介
	3	8月21日(火) 8月22日(水)	現場改善の基本知識と実践方法 ～定置管理とビデオ作業改善で労働生産性を上げよう！～
ＩｏＴ編	1	9月 5日(水)	ものづくりIoT現場革新セミナー
	2	9月19日(水)	IoTビジネスモデル構築ワークショップ
	3	9月28日(金)	設計から量産まで３Ｄで創るスマートものづくり入門セミナー
	4	10月 4日(木) 10月 5日(金)	1万円以下でできるIoT（Raspberry Piで始めるIoT）
ロボット編	1	10月11日(木) 11月29日(木) 11月30日(金)	産業用ロボット基礎講座
	2	10月25日(木) 12月 6日(木) 12月 7日(金)	パラレルリンクロボット基礎講座
	3	11月 1日(木) 12月13日(木) 12月14日(金)	ビジョン応用講座
	4	11月 8日(木) 12月20日(木)	協働ロボット体験講座
	5	11月15日(木) 1月10日(木)	ロボットシミュレータ活用講座
	6	11月22日(木) 1月17日(木)	ロボット・IoT連携体験講座

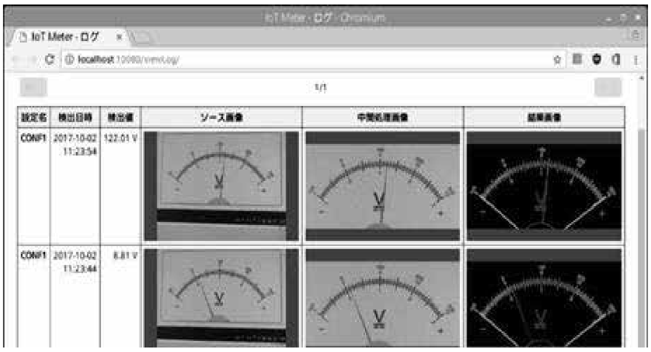
3.3　現場の見える化の支援活動

IoT 化によって「上手くつくる」を進める場合、どういうステップを踏むのがよいであろうか。我々は、まずは現場の見える化を行うのがよいと考えている。現場の実態の見える化によって改善すべきことや課題を明確にし、それに対する対策を講じながら、より高度な課題（制御、最適化、自動化）へとステップアップしていくべきであろう。実際、下表の生産性向上スクール受講者へのアンケート結果からも、見える化に対するニーズが高いことが伺える。

IoT で実現したいこと	回答比率(%)
工場内の見える化（生産量、資材・材料、機械の状態など）、稼働中の製品の見える化（使用状況、性能など）	37.6
業務・データ処理の効率化	20.8
新ビジネスの発掘	12.7
稼働中の製品の遠隔保守サービス	12.1
その他	16.8

3.3.1　ツールキットの提供

生産性向上スクール「1 万円でできる IoT」では、市内企業と共同開発したツールキットをスクール参加費用に含めて提供している。このツールキットには、IoT プロトタイプ開発に最適な低価格 PC であるラズベーリーパイ（5,000 円程度）と、低価格のカメラ（1,000 円程度）、さらに市内企業と共同開発したソフトウェアツール①デジタルメータ認識システムや②アナログメータ認識システムが含まれる。



ネットワーク未対応の工場設備に対し、これらのツールでメータ画像認識を行い、1 万円以下で設備データ取得ができることを体験してもらう。

3.3.2　IoT プロトタイプの開発支援

生産性向上スクールを受講した企業を中心に、プロトタイプの開発支援を開始している。多くの中小企業は IoT をどのように活用してよいかわからない。そこで、まず生産性向上や品質向上など具体的な企業ニーズをヒアリングすることから始めている。IoT 活用が決まった後の基本的な支援のステップは①IoT 導入の目的と対象となる工程の明確化、②企業のキーマン（現場改善及び IoT 導入の推進者）への IoT 教育、③主としてラズベリーパイを使ったデータ取得及び見える化のシステム設計、④導入設置と検証である。

また、前述のカメラ認識システムなど、必要に応じて、複数の企業で使えそうなツールを FAIS と企業が共同で開発することも行う。

3.3.3　IoT 専門家の派遣支援

生産性向上スクール受講者の中で、特に「工場の生産性向上にどのように IoT を活用したらよいか、どのようにシステムを構築したらよいかを企業に指導できる人材」を IoT 専門家として登録し、IoT プロトタイプ開発支援に参加してもらう。IoT 専門家は FAIS 内のメンバーも含まれる。専門家派遣支援は IoT プロトタイプ開発に限らず、企業リクエストに応じて導入・稼働中のシステムの拡張に対しても行っている。

3.3.4　支援事例の紹介

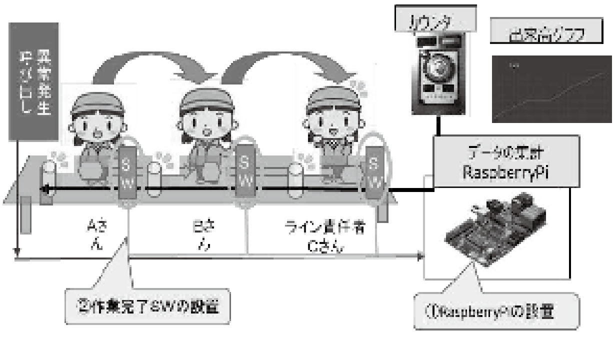
【支援企業】

（株）戸畑ターレット工作所

【導入背景】

自動車メーカー向けアルミ部品の人作業による仕上げ工程では、作業者の作業バランスが問題であった。特定の人に負荷がかかっている状況になると、管理スタッフがそこに入って作業者の支援を行っていた為、IoT を導入することにより管理コスト削減の改善を試みた。

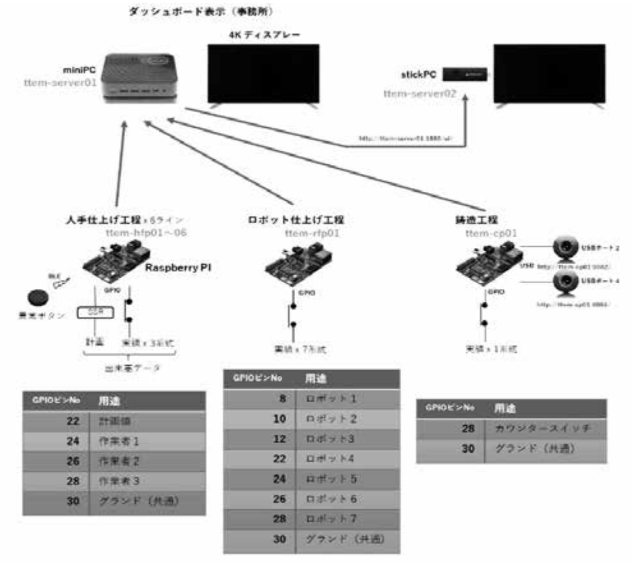
【IoT システム概要】



仕上げ工程の作業完了信号をセンサーとラズベリーパイで自社内サーバ（安価な PC）に自動送信すると共に、工程内及び管理スタッフがいる事務所の大型ディスプレイでリアルタイム確認、標準時間を基にした作業者の作業バランスが合うように改善を行った。また問題が起きた時のアラーム用ボタン・メール送信と、問題工程のカメラ映像保存もこの IoT のシステムで運用できるようにした。

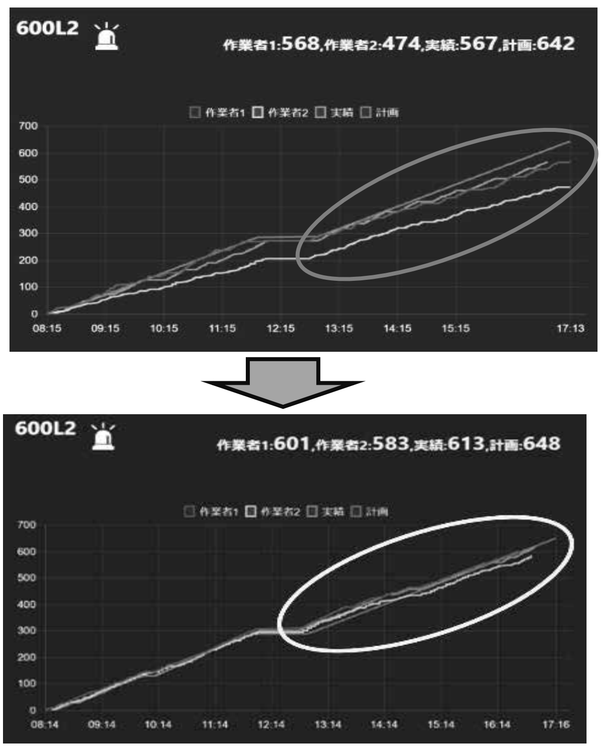
FAIS が専門家派遣を通じて行った具体的な支援は、2 名の現場担当者に対して、ラズベリーパイ活用方法指導、センサー処理ソフト開発指導、データベースサーバー活用指導、ディスプレイへのグラフ表示ソフト開発指導である。ソフトはラズベリーパイによる IoT 構築に最適で、ソフト開発者でなくても少し勉強すれば開発可能な Node-Red を使用している。本システムは全て生産性向上スクールのカリキュラムの延長線上にあり、スクール受講者がスムーズに自社システム構築を進めやすいようにしている。

本システムは下図で示すように、ロボット仕上げ工程や鋳造設備工程への拡張を進めている。



【成果】

下図はリアルタイム表示の出来高グラフである。



改善前は3名の作業時間がバラバラだったのが、改善後は揃っていることを示している。その結果、管理スタッフが常時、工程で監視することなく、どこにいても作業進捗を確認できるようになり、作業バランス改善、作業リードタイムの改善、さらに管理スタッフの管理工数を大きく削減することができた。IoT導入にかかった費用は、当初ITベンダーで見積もった額の約1/10であった。

また、生産性向上スクール及びIoT専門家派遣支援を通じて、現場改善ができるIoT人材2名を育成することができた成果も非常に大きい。彼らがさらに経験を積んで他企業を指導できる専門家になることを期待したい。

４．まとめ

昨今、生産性向上やIoTに関しては、メディアや展示会で盛んに取り上げられており、自社でも何か取組まなくてはとお考えの企業も少なからずおられると思われる。しかし実際にはどう進めたらよいのかよく分からないというケースも多いようである。本稿では、FAISの生産性向上を核とした中期計画の概要と、その中で特にIoT導入支援について詳しく紹介を行った。本内容が、企業の皆様の今後の活動にとって参考となれば幸いである。また、不明点や相談のご意向があれば、是非お気軽にFAISに問い合わせをして頂ければと思う。

技　術　論　文

熱間圧延用 CPC ロールの開発と現状

Development and Current Situation of CPC Roll for Hot Rolling

代表取締役会長	技術開発センター	技術開発センター	技術開発センター	取締役製品事業本部長	ロール拡販部
山本　厚生	副センター長	商品・生産技術開発室長	センター長	石井　芳雄	顧問
Atsuo Yamamoto	博士(工学)　姜　孝京	博士(工学) 園田　晃大	博士(工学) 永吉 英昭	Yoshio Ishii	博士(工学)　橋本 光生
	Hyo-Gyoung Kang	Akio Sonoda	Hideaki Nagayoshi		Mitsuo Hashimoto

要　旨

高速度工具鋼（ハイス）系ロールの開発と普及は、圧延ロールの分野だけでなく、鉄鋼圧延分野においても変革のひとつであった。新しいハイス系材料と連続鋳掛け法（CPC法）の2 つのシーズ技術によって本ロールは開発された（CPC ロールと称す）。CPC 法は当社が独自に開発した複合材料の製造方法で、高機能材料を自由に製造でき強靭な芯材を採用する理想的な複合ロールの製造法である。CPC ロールは熱間圧延用に耐摩耗性と表面性状に極めて優れた性能を発揮し、現在広く適用されている。この結果、圧延製品の品質が向上するとともにロール起因の制約条件が大幅に解消され、圧延技術の進歩に貢献した。さらに、溶接技術との連携により、使用済のCPC ロールを再生する技術を新たに開発し、経済的なコストで高性能ロールを実現した。この新しいロールはECO タイプのロールであり、ロールの完全リサイクルシステムを構築し、CO2 排出量を55%削減して社会的要求に応えている。

Synopsis:

The development and widespread of high-speed tool steel (generally called as HSS) type rolls has been one of the important innovations not only in the field of rolling mill roll but also in the steel rolling field. This roll was developed by two seed techniques with the new HSS material and the CPC process (Continuous pouring Process for Cladding), and the roll was referred to as CPC roll. The CPC process has been developed by FUJICO CO., LTD originally as manufacturing method of composite material, which is an ideal process capable of freely manufacturing highly performance materials and adopting a strong and tough core material. CPC rolls display the excellent performances on wear resistance and surface texture mainly on hot rolling, and they are widely applied currently. As a result, the quality of the rolled product was improved and the constraints caused by the rolling mill roll were remarkably eliminated, and the CPC roll contributed to the progress of the rolling technology. In addition, we developed a new technology to re-birth the used CPC roll through cooperation with welding. As a result, we achieved high performance rolls at economical cost. This new roll is an ECO type roll, establishing a complete recycling system for rolls, reducing CO2 emissions by 55% and they are responding to social demands.

1．はじめに

20 世紀末に起こった高速度鋼系ハイスロールの出現ならびにその普及は、鉄鋼圧延分野における変革のひとつであり、現在においても高機能ロールの中心に位置する。ハイス系材料と連続鋳掛け法（CPC法と称す）の二つの中核シーズ技術より本ロールの開発はなされた（以下CPC ロールと称す）。CPC 法は当社が独自に開発した複合材料の製造法であり、ハイス系材料

の有する極めて高い性能を圧延用ロールとして具現化し、その最適な製造法と評価されている。また、海外からの導入技術に頼ってきた圧延ロールの歴史の中で、本ロールは初めて世界に先駆けて日本で実用化された画期的なものであった。現在、国内外でホットストリップミル仕上げ圧延機列用ならびに棒鋼・線材中間圧延機列用を中心に使用されている。そこで、CPC ロールについて開発の経緯、現状評価及び最近の技術改善について述べる。

２．CPC ロールの開発経緯

2.1 歴史的背景

圧延ロールの主要な変遷をホットストリップ分野における圧延技術の進歩と対比して Fig.1 に示す。高度成長時代の大量消費に対応した大型化ならびに高速化を経て、1970 年代以降には省エネルギー及び高付加価値製品の生産へと移行した。操業技術面では連続鋳造との連続化に加え鋼材の低温加熱圧延が指向され、設備的には板形状を高度に制御できる種々の圧延機が実用化された。CPC ロールとの関係で特筆すべきは、1980 年代後半にエッジ・ドロップ（鋼板端部で厚みが急激に薄くなる現象）の低減を目的に、小径のロールを用いて曲げ機構を積極的に利用した実用化試験が実施されたことである[1]。本試験においては、ロールに負荷される曲げ応力、接触応力及び転動数のいずれもが著しく増大した。そこで、高性能なロールの開発要求が顕在化し、ハイス系材料と CPC 法の組み合わせによる新ロールが開発される契機となった。

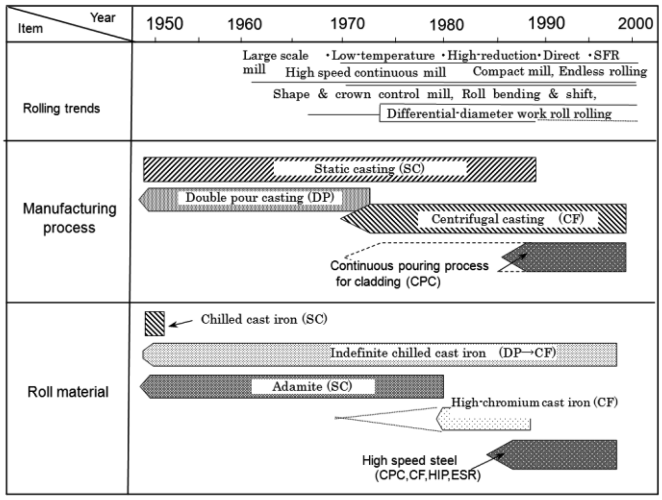


Fig.1 Transitions of work rolls for hot strip mill finishing train.

2.2 CPC 法の開発

ロールの製造は単一材質による静置鋳造法により始まったが、重要な具備特性であるがしばしば相反する耐摩耗性と強靭性の兼備を目的に、複合ロールが製造されるようになった。現在は遠心鋳造法がもっとも広く採用されている。しかしながら、耐摩耗性に優れる合金鋳鉄材料を外層材として用いた場合には、健全な境界を確保するためには、より融点の低い鋳鉄を芯材として採用せざるを得ず、強靭性において制約があった。

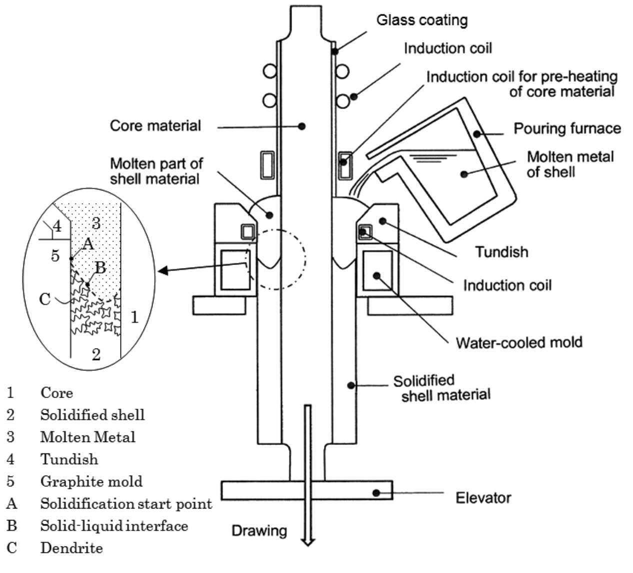


Fig.2 Illustration of CPC process.

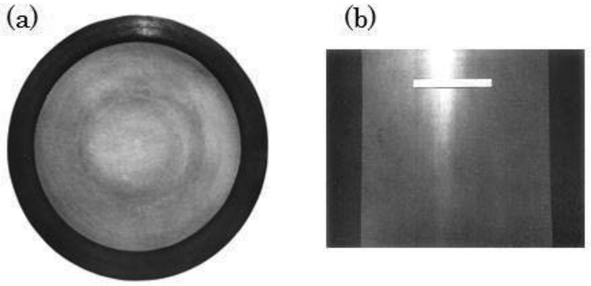


Fig.3 Sectional macrostructure of roll manufactured by CPC process , (a)Cross section, (b)Longitudinal section.

一方、山本秀祐によって実用化された鋳鉄製の鋼塊鋳型の補修技術の確立[2]を経て、当社は鉄鋼製造用ローラーへの鋳鉄材料の肉盛溶接による補修再生を実用化した[3]。しかしながら、肉盛層の均質性及び肉盛効率の改善が強く望まれ，肉盛施工効率の飛躍的な向上と肉盛材料の自由度の拡大を目指して CPC 法が開発された[4～6]。Fig.2 に本プロセスの概略図[7]を、Fig.3 に製造したロールの断面写真を示すが、連続鋳造方式により複合材料を製造するものである。溶湯の清浄性を確保して、厚肉の 1 層盛により健全な肉盛層を形成する。さらに、誘導電流を用いて芯材と完全に溶着させ、水冷鋳型と引抜き条件のバランスによって微細で均一な肉盛層を可能とした。また、芯材には鋼系の強靭材料を採用し、近年の高負荷圧延から要求される強靭性の確保に合致する。このプロセスの最大の特徴は次の 3 点である。

①外層材の高合金化及び多合金化が偏析することなく可能である、
②外層材の冷却速度が大きく、緻密な凝固組織が得られる、
③芯材に強靭な鋼系材料を使用できる。

これらはロールに要求される性質の中で最も重要な耐摩耗性、耐肌荒れ性及び強靭性の兼備・向上の要求に合致する理想的なプロセスと言える。

2.3 ハイス系材料の開発

ロール材料は大きく分類すれば鋳鋼、鋳鉄及びその中間的なアダマイトがある。熱間圧延用ロールは高温鋼材を圧延するために、耐摩耗性の要求が特に強く、硬い鋳鉄が一般に用いられてきた。19 世紀初頭に欧州でチルド鋳鉄が導入され、1924 年に米国で高速連続圧延のホットストリップミルが出現し，硬い炭化物と適度の黒鉛を有して耐摩耗性と耐焼付き性に優れた高合金グレン鋳鉄（インデフィニッド・チルド鋳鉄とも呼ばれる）ロールが実用化され、現在も多く使用されている。一方、仕上げ前段圧延機用には高クロム鋳鉄が欧州では直接的に、日本ではアダマイトを経て高クロム鋳鉄ロールが導入された。さらに、高性能ロールの開発要求に応えて、高速度工具鋼に類似したハイス系材料（多合金系白鋳鉄）が実用化された。本材料は Cr, Mo, V, W, Co 等を含有し、高硬度の合金炭化物（MC, M_2C, M_7C_3 等）を利用したもので、高温においても高い硬さを示す。Table1 に代表的なロール材の化学組成及び冶金的な特性を、Fig.4 に典型的なハイス系材料のミクロ組織写真を示す。

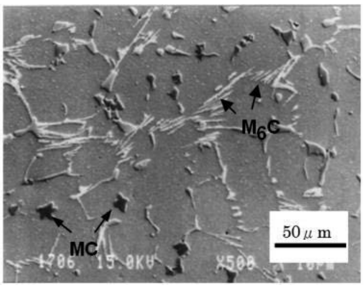


Fig.4 Typical microstructure of high speed steel tool type shell material manufactured by CPC process .

2.4 CPC ロールの適用状況

Fig.5 に CPC ロールの普及が進んでいるホットストリップミル及び棒鋼・線材ミルでの適用状況を示す。一般的には、最終圧延に近い後方のスタンドほど製品の表面性状や寸法精度に与えるロール性能の影響が大きく、摩耗が大きいため耐摩耗性及び耐肌荒れ性が強く求められる。したがって、CPC ロールは中間から仕上げ圧延機列でその性能が発揮され､効果が得られる。本ロールの開発の契機となったホットストリップミルの仕上げ圧延機列で最も適用が進んで来た [8)]。とりわけ、前段圧延機列では早期にほぼ 100%が従来ロールより置き替わった。一方、後段圧延機列では本ロールの有する耐摩耗性が最も製品品質の向上に寄与するが、圧延トラブル時に発生するき裂によるロールの消耗を避けるため、現在では中段圧延機を中心に使用されている。次に、良好な寸法・形状精度と連続圧延が望まれる棒鋼・線材ミルにおいても中間列を中心に広く普及している。仕上げ圧延列では超硬合金が主に適用されているが、耐事故性に課題があるスタンドでは CPC ロールが使用されている。一方、熱負荷が大きな粗圧延機列では、耐熱き裂性の確保が必要で、詳細は後述するが組織の微細化と適正な硬度によって改善されたロールが普及している。

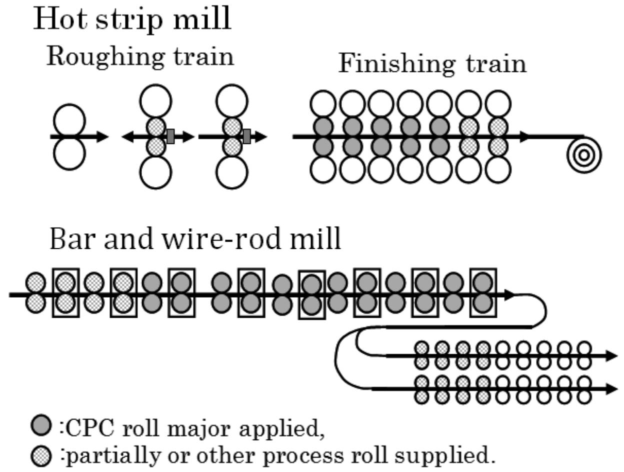


Fig.5 Application of high speed steel rolls in typical rolling mills.

Table 1 Chemical compositions, metallurgical features and hardness of main type rolls.

Roll material	Chemical composition (mass %)							Microstructure Graphite, Carbide, Matrix	Hardness (HS)
	C	Ni	Cr	Mo	V	W	Others		
Chilled cast iron (CI)	3.0 -3.5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	None, Fe_3C, Fine pearlite, Bainite	60-85
Indefinite chilled cast iron (IC)	3.0 -3.5	4 -5	≦2	≦1	NA	NA	NA	≦ 5 %, Fe_3C, Bainite	75-85
Adamite (AD)	1.5 -2.0	≦1	≦2	≦1	NA	NA	NA	None, Fe_3C, Fine pearlite	50-55
High-chromium cast iron (HiCr)	2.5 -3.0	1 -2	15 -20	1 -3	≦3	NA	NA	None, M_7C_3, Tempered martensite	70-80
High speed steel (HSS)	1.5 -2.5	≦1	2 -10	2 -10	2 -10	≦ 10	Nb, Co	None,MC+M_6C(M_7C_3), Tempered martensite	80-90

Note) Hardness of typical carbides; Fe_3C:HV840-1,340, $(Cr,Fe)_7C_3$:HV1,600-2,410, VC:21,00-2,800, $(Fe,Mo)_6C$:HV1,820-1,950.

形鋼分野では種々の孔型を有し、圧延製品と接触が広くて熱負荷が大きい。そこで、十分なロール冷却条件下で限定的に適用されている。とくに仕上げ圧延では摩耗が少ないため良好な製品形状が得られた。鋼管圧延では深い孔型を有するマンドレルミルで適用が進んでおり、平鋼圧延においても評価をいただいている。冷間圧延では、鍛鋼ロールが独占的に使用されているが、CPC ロールの微細な組織による優れた粗度保持性で連続圧延が達成されるも、製造安定性の観点より普及するまでには至っていない[9)]。

さて、ハイス系ロールの開発時には CPC 法に加えて HIP 法、鍛造法、回転 ESR 法等により試験ロールが製造されて評価が行われた。なかでも、粉末冶金による HIP 法では合金自由度が広く、かつ組織が極めて微細であり CPC 法に劣らず良好な成績を収めたが[8)]、製造コストが高いことと高温加熱容器の制約により、現状では小径のロールに限って少量使用されるに留まっている。また、既存ロールの製造に最も広く適用されている遠心鋳造法は強靭性及び合金組成の制約はあるが、製造コストに見合う性能で供給されている。とくに、圧延操業上の利用で CPC ロールの性能を十分発揮できない条件下で採用されており、また大径の形鋼用及び熱間圧延鋼板用の粗ロールで使用されている[8)]。

3．適用ミルにおける評価

CPC ロールが最も普及されているホットストリップミル及び棒鋼・線材ミルでの評価を述べる。

3.1 熱延仕上げ圧延機列用ワークロール[10)~12)]

先ず圧延ロールとして最も重要な摩耗について調査した結果として、Fig.6 に摩耗を含めた圧延中のロール形状を、Fig.7 に圧延負荷をパラメータ化して材質別の摩耗比較を示す。CPC ロールの摩耗が従来ロールに比べて 1/5 程度と極めて少ないことが明瞭にわかる。もう一つの重要なロール肌について、前段ならびに後段圧延機列での使用後の典型的なロール肌例を従来ロールと比較して Fig.8 に示す。前段圧延機では高温の圧延材との接触によりロール表面に酸化スケール（黒皮）が生成されるが、CPC ロールでは皮膜が薄く、成長が抑制されたため、剥離によるロールの損傷が小さく抑えられた。さらに、酸化膜の成長を抑える特殊潤滑油の併用により長時間連続圧延を実現した。一方、アブレージョン摩耗の形態を示す後段圧延機においては、耐摩耗性の向上に加えて、CPC 法による微細な結晶組織により小さな表面粗度が安定的に維持された。ロール性能は従来比で 5 倍以上の向上が達成され、ロール研削間の圧延量は Fig.9 に示すとおり、2.5～10 倍に増大した。これに伴いロール研削回数が減少しコストが削減されるとともに生産性の向上が図れた。本圧延機列での課題は前述のとおり圧延トラブル遭遇時に発生したき裂によるロール消耗であり、圧延操業ならびにロール材質両面から改善を進めてきたが、さらなる改善が望まれる。

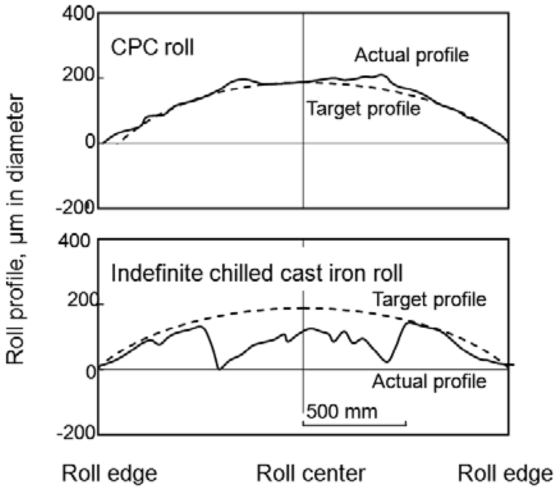


Fig.6 Roll profiles measured by using on-line profile meter during rolling.

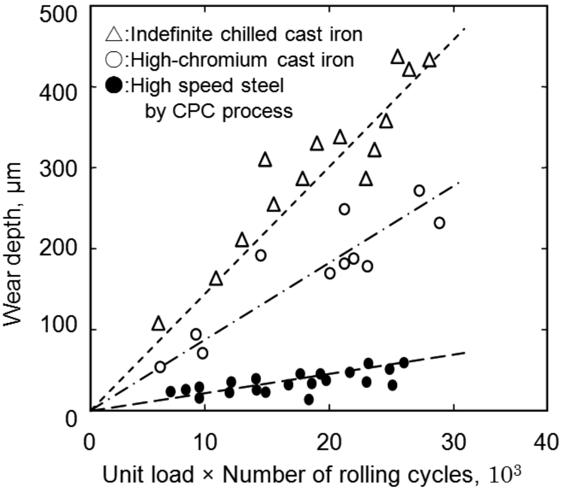


Fig.7 Wear of rolls during finish rolling in hot strip mill.

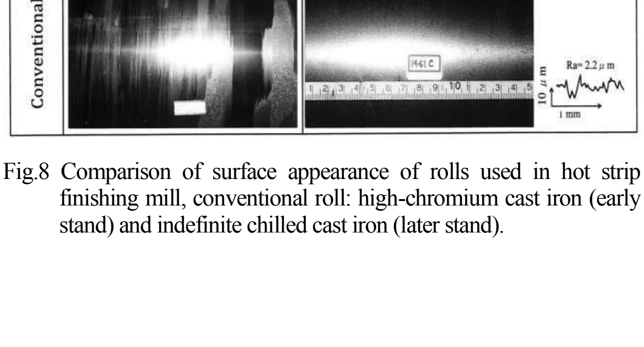


Fig.8 Comparison of surface appearance of rolls used in hot strip finishing mill, conventional roll: high-chromium cast iron (early stand) and indefinite chilled cast iron (later stand).

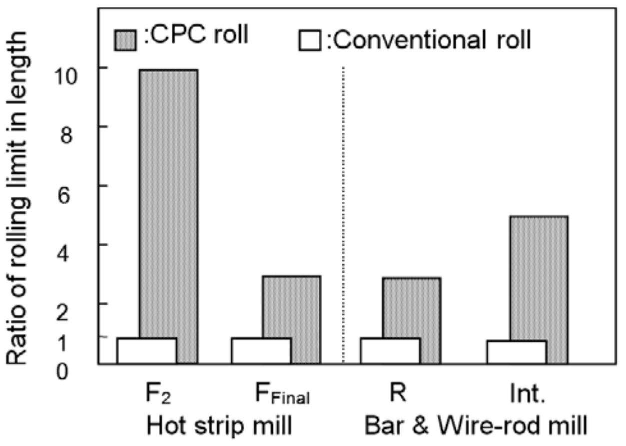


Fig.9 Change of roll performance for CPC rolls in typical rolling mills.

3.2 棒鋼・線材中間列 [8),13),14)]

粗列後段から中間列にかけての課題は主として耐摩耗性であった。さらに、棒鋼・線材圧延では鋼板圧延以上に美麗な表面肌要求が高いため、摩耗に加えて使用後の孔型表面の粗度にも留意する必要があり、CPCロールの導入はこれらの要求に適したものであった。Fig.10には中間列でCPCロールを使用した際のロール肌写真を従来ロールと比較して示したが、美麗なロール肌を呈している。Fig.9右欄に併示したとおり、性能向上による連続圧延の拡大がなされた。なお、性能レベルを維持するには十分な冷却水が不可欠である。また、高負荷での大量圧延時における小突起状肌荒れの発生が課題であり、これまでの経験則に加えて圧延負荷の定量化による限界値の設定が望まれる。

Fig.10 Comparison of surface appearance of rolls used in bar mill 10th stand.

4. 最近の技術開発成果

4.1 再生技術の確立 [15),16)]

CPC ロールは極めて優れた性能を発揮する一方、強靭な鋼系芯材の採用はコスト増をもたらしている。そこで、鋼系芯材は溶接が可能であることに着目し、CPC法と溶接技術の連携により、使用終了して廃棄されたCPC ロールの再生技術を開発した。Fig.11(a)に肉盛溶接の作業状況、同図(b)には摩擦圧接法における加熱・負荷時の最終段階（アップセットと呼ばれる）の外観写真を示す。前者は軸部形状に沿って後工程の変形及び酸化を考慮して完成形状が確保できるように、軸部の全表面が高強度材で肉盛溶接される。一方、後者においては、軸部形状及び寸法が確保できる新規調達の軸部を接合し、最終的には所定の形状に加工される。軸部のみの場合は胴部芯材に比較して小径となり、比較的安価な圧延鋼材を採用できる利点もある。なお、再生された部分は欠陥のない健全で十分な強度を有する。

圧延鋼材と直接接触し圧延作業に供される胴部については新規製造ロールと同一条件にて鋳掛けされるため性能は同等である。一方、製造コストは本法の採用により約20%が低減された、Fig.12に再生によるCO_2排出量の削減を示すが、約55%削減された。

このCPCロールの再生により、経済的なコストでの高性能ロールを実現した。さらに、この技術は、作働ロールの全リサイクルシステムとCO_2排出量の著しい削減を確立し、この新しいロールはまさにECOタイプのロールである。

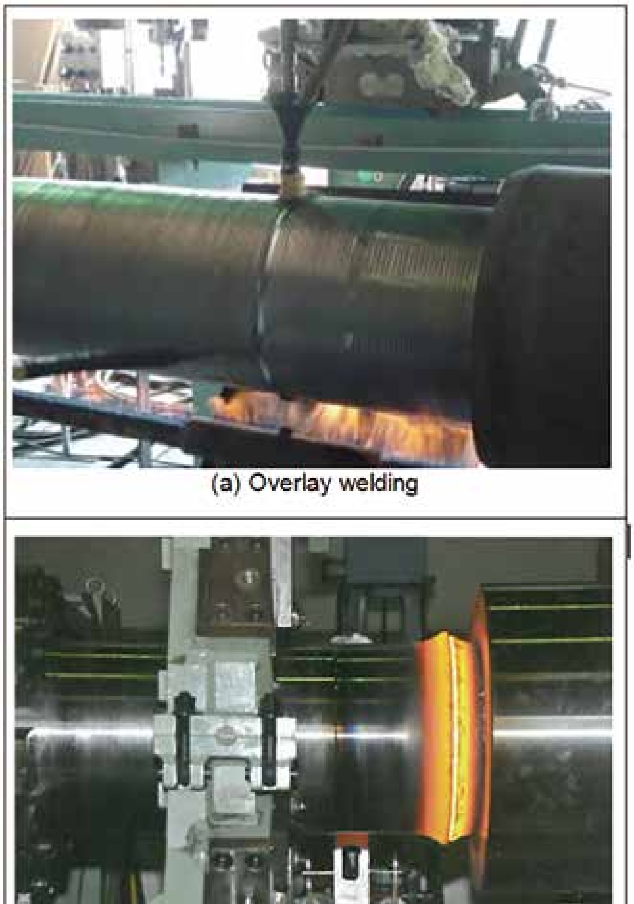


Fig.11 Overviews of re-birth operation in journal of CPC roll.

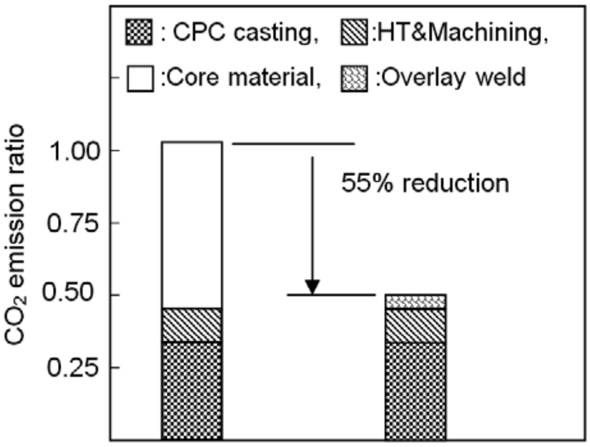


Fig.12 Reduction of CO_2 emission with re-birth of CPC roll

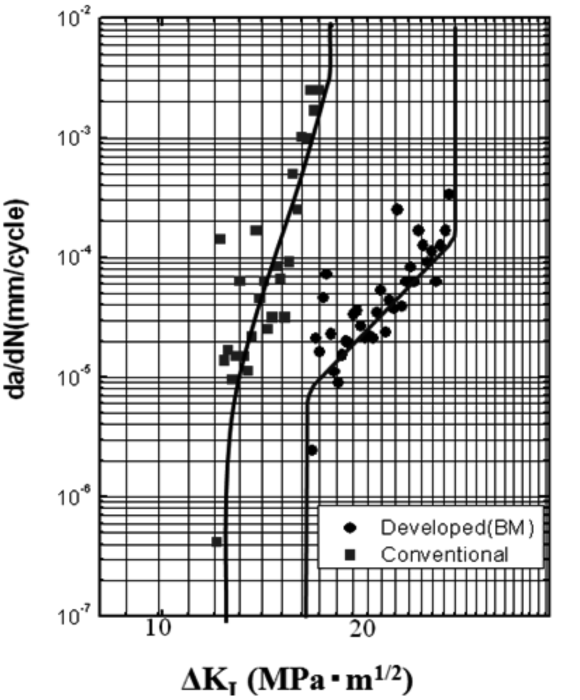


Fig.13 Fracture crack propagation property of new developed high-speed steel type roll for ΔK_I, developed(BM): 1.7C-6V-3Cr-2Mo-1W-3Co alloy inoculated with Ti, conventional: 2.0C-7.5V-4Cr-2Mo-3W-1.5Co alloy.

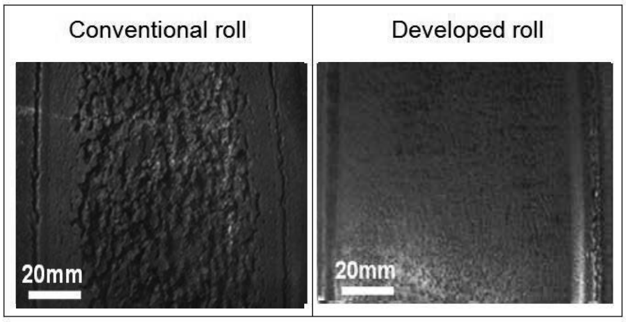


Fig.14 Comparison of surface appearance of CPC rolls used in bar mill 4th V stand.

4.2 特殊合金添加による組織改善[17, 18]

Ti 等の特殊元素を組織制御の接種核として用いる技術が鉄鋼製造に利用されているが、CPC ロールのハイス系外層材への応用を試みた。具体的には MC 炭化物を中心に炭化物の微細分散化と硬さの適正化により破壊力学的特性の改善を行った。この結果、Fig.13 に示すとおり、き裂の進展が開始する下限界応力拡大係幅（ΔK_{th}）が向上し、き裂の進展速度（da/dN）が小さくなり、最終的に不安定破壊する疲労破壊じん性値（K_{cf}）が向上してき裂伝ぱ特性が著しく改善された。本材料は、棒鋼及び線材の粗圧延機用に適用し、Fig.14 に大量圧延した後の従来材との比較でロール表面肌を示すが、耐クラック性ならびに耐スポーリング性において改善がなされた。本技術は、ホットストリップミルの仕上げ後段圧延機での大圧下圧延による微細粒鋼の圧延の実現にも寄与した。

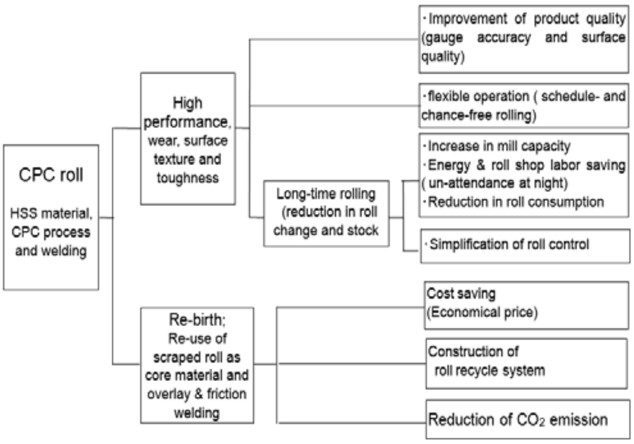


Fig. 15 Benefits obtained by introduction of CPC rolls with re-birth into rolling mill.

5. 得られた成果と今後の方向性

CPCロールの主な利点と得られた成果をFig.15に要約する。 CPCロールは優れた性能、特に極めて小さな摩耗及び美麗なロール表面肌を示す。CPCロールの出現により、ロール性能は著しく向上し、これにより、①長時間連続圧延、②圧延操業の自由度の拡大が可能になるなど圧延分野においても多くの成果が得られた。一方、優れた結果が得られたが工場間で違いがあり、引続きロール材の更なる機能向上や、CPCロールの特性を活かした圧延技術が望まれる。また、当社の技術的特徴を生かした再生技術によるCO_2発生量の削減に代表されるように、社会的要求に応えつつ、高性能ロールを経済的に供給していきたい。

参考文献

1) 倉橋隆朗ほか：塑性と加工 31-352(1990), p632
2) 日本特許 241118 号
3) 実用新案第 830886 号
4) 富士工業所 20 年の歩み(1975),p163
5) 日本特許 552637 号, US 特許 3455372
6) M.Hashimoto : Rolls for the Metalworking industries, ISS(2002),p182
7) 株式会社ﾌｼﾞｺｰ ﾊﾟﾝﾌﾚｯﾄ
8) 滝川浩ほか：新日鉄技報 364(1997),p60
9) 田中拓ほか：新日鉄技報 376(2002),p.74
10) 坂本眞一ほか：ﾌｼﾞｺｰ技報 3(1995),p10
11) 坂本眞一ほか：ﾌｼﾞｺｰ技報 4(1996),p20
12) 橋本光生ほか：新日鉄技報 355(1995),p76-83
13) 坂本眞一ほか：ﾌｼﾞｺｰ技報 4(1996),p24
14) 大野京一郎ほか：ﾌｼﾞｺｰ技報 10(2002),p48
15) M.hashimoto et al., : AISTech2011(2011),p1793
16) 国際公開特許 WO2014/168142
17) 姜孝京ほか：ﾌｼﾞｺｰ技報 15(2007),p38
18) 日本特許第 5025315 号

技　術　論　文

SiC セラミックス焼結組織に及ぼす材料混錬方法の影響

Influence of Agitating Method for Raw Material on Sintered Structure of SiC Ceramics

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
課長
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
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

炭化ケイ素(SiC)セラミックスの適用分野の拡大を図るため、二段反応焼結法を用いた製造プロセスの改良に取り組んでいる。二段反応焼結法は従来のSiC 製造方法に比べて、ニアネットシェイプ化および加工性の自由度や精度が高いことが利点である。出発材料はSiC を始めとする微粉末であるため、十分な材料の分散が課題である。材料の偏りは製品の性能に大きく影響を及ぼすため、材料の均一分散のための混錬方法の最適化は重要な課題である。そこで、本研究では4 種類の方式を用いた混錬を行い、得られた焼結SiC について断面の組織観察し、気孔率や組織分布等の調査を行った。その結果、材料の偏りの解消と気孔率を1%以下の低減が可能である最適条件を見出した。

Synopsis:

The purpose of this study is to promote providing with new application of SiC ceramics for diverse industrial plants. Therefore, we have been developing the fabrication method of SiC ceramics by two-step reaction sintering. The developing sintering method offers the advantage of being higher near-net shaping manufacturing and higher machinability than conventional method. It is necessary to uniformly disperse raw materials because of fine powders. Improvement of the agitation method for uniformly dispersing powders is an important task in this sintering method, since deviation of the component and the structure greatly affects the performance of SiC ceramics product. In this study, the sintered SiC was fabricated by applying four kinds of agitation methods, and the porosity and the micro-structure were investigated by using laser optical microscope. As a result, the optimization condition was found for solving deviation of materials and reducing porosity of 1% or below.

1．緒言

前報1) にSiC セラミックスの新規製造方法として、二段反応焼結法の開発状況を紹介し、加工性の改善取組について報告した。SiC セラミックスは高硬度であるため、加工性の改善は適応分野の拡大を目指す上で欠かせない重要な要素である。一般的に炭化ケイ素の強度は、材料に存在する欠陥によって主に決定されるが、欠陥の種類やサイズ、形状などは様々であり、それらは製造方法によって欠陥の存在する位置や量が異なる。

SiC の製造方法として、常圧・加圧焼結法、ホットプレスやHIP 法、反応焼結法、化学気相蒸着法、昇華法・溶液成長法などがある2)。SiC に関わらず他のセラミックスでも主流の高温加熱加圧環境下での焼結が一般的である。しかしながら、主原料は粉末であるため粒子間の気孔が多く、焼結後も気孔が内在しやすい

ため、B_4C、Y_2O_3、Al_2O_3などの焼結助剤により焼結性を高め気孔を低減する方法が採用されている。また、SiC の焼結温度は 2000℃程度で数時間の加圧が必要であるため、真空・加熱・加圧が同時に制御できる設備が必須となっている。

昇華法はSiC原料粉を昇華させて核に蒸着して成長させ、溶液法は Si 溶媒に核を浸漬させて成長させる。ただし、成長温度 2000℃において、反応速度 10μm/h 程度で非常に低く時間とコストが掛かるため、生産コストを低くする技術確立が必要であり、それに関する研究開発が盛んに行われている[2)]。

生成反応を利用した反応焼結法は多気孔体のプリフォームに内在する C と Si、あるいは外部から浸透される Si 溶湯が反応し SiC を形成する方法である。そのため，Si 溶湯は十分な供給が必要である。焼結温度は Si の融点以上 1450℃程度と他法と比べて低温であり、基本的には溶融金属は自発的に浸透し、C と接触した瞬間に反応が行われるため、比較的焼結処理が容易である。ただし、過剰な Si がプリフォーム内に留まり SiC の純度を下げ、脆弱な Si が強度を低下させる原因となる。一方では C と Si の反応は膨張を伴うことと Si の凝固時の膨張により、焼結組織内の隙間を埋めるため、気孔の少ない焼結体が得られ、浸透金属の選択により機能改善が図られる利点もある。

本研究では、この反応焼結法を応用した製造方法を採用している[3)]。詳細は前報[1)]にあるため割愛するが、出発原料は SiC、Si、C、樹脂の 4 種類の粉末を用いた。それらの粉末の分散は焼結体の性能に大きく影響すると考えられ、材料の偏りが製品全体における性能の劣化を招くと考えられる。微粉末の混錬に関する研究は乾式と湿式ともに古くから多くの研究がなされており、特に微細になるほど均一分散は難しくなり、高い技術を必要としている[4)]。しかしながら、本研究で採用している焼結方法は、混錬方法による分散性の違いが焼結組織に及ぼす影響は明確ではなく、混錬方法の最適化が必要としている状況である。分散性へ与える影響因子は粉末特性や配合、混錬方式や時間など非常に多いが、今回は混錬方式に着目して調査を行った。各種の混錬方式における SiC の焼結組織を調査し、最適な条件の検討を行った。

２．実験

2.1 実験方法

Table 1 に混錬の条件を示した。混錬する方式は、回転落下式、回転摺込式、回転粉砕式、一次造粒式の 4 種類とした。一次造粒式のみ湿式であり、他は乾式である。実験に用いた粉末は SiC、Si、C、樹脂の 4 種類とした。SiC 粉末は粒径平均 5μm、Si 粉末は粒径平均 10μm、C 粉末は粒径平均 45nm の超微粉を用いた。C 粉末は凝集体を形成しており、使用前は目視できるほどの塊を確認できた。

まず、Fig. 1 に回転落下式の混錬方法を示す。ポリ容器の中にジルコニアボールと原料を入れて封を行い、それを装置に入れて固定する。装置が回転すると中の材料とボールが一緒に動く仕組みである。ポリ容器は 1000mL 容量と統一して、Table 1 に示すように粉末量を 60～300g と変化させ、その粉末量に対してジルコニアボールの割合を 0.03～5 倍投入し、さらに混錬時間を 24～168 時間として、6 条件を設定した。

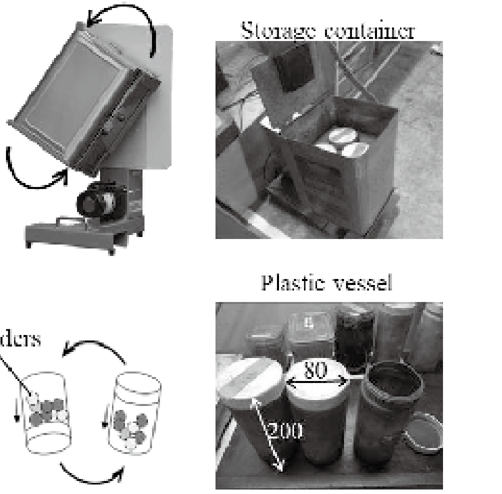


Fig. 1　Rotation-falling agitation system

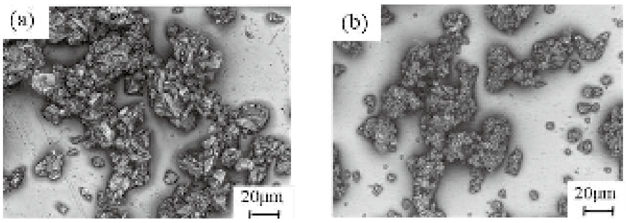


Fig. 2　Microphotograph of resin morphology (a) before and (b) after crashing

ここで、Fig. 2 にバインダーとして添加したフェノール樹脂の形態を示す。10～20μm の粉末と小さい微粉を確認できる。フェノール樹脂は熱硬化性であり、加熱軟化させてプレスにより広がり原料粉末を固定させる。実験を進めていくと、20μm サイズの樹脂は十分に広がりきれず気孔として大きく面積を占めるため、その分の気孔が形成されることがわかった。原料の混錬の際に樹脂が粉砕されればよいのだが、撹拌条件によってはほとんど粉砕されず組織に残る場合があった。そのため、予め樹脂だけを最初に投入するか、別途粉砕しておき微粉にしておく手段を取る必要がある。樹脂の粉砕は回転落下式の機器にジルコニア製のボールと一緒に投入して数時間処理を行った。

次に、Fig. 3 に回転摺込式の撹拌装置を示す。回転摺込式では乳鉢乳棒を使った粉末を摺り込むことで混錬を行う方式であり、機器は自動乳鉢撹拌機である。

Table 1 Experimental conditions for agitation method of raw materials

No.	System	Apparatus description	Condition			
	Rotation-falling	Agitation for welding material	Powder quantity (g)	Zirconia ball quantity ratio (-)	Pre-addition of resin	Agitation time (hour)
1			300	0.03		24
2			300	1		〃
3			120	4		〃
4			60	8		〃
5			100	5	✓	〃
6			〃	〃	✓	48
7			〃	〃	✓	168
	Rotation-mashing	Auto-mashing with mortar	Powder quantity (g)	Spatula	Maintenance (per hour)	Agitation time (hour)
8			150	Default	-	3
9			〃	〃	-	9
10			〃	〃	-	24
11			〃	Improved	3	24
	Rotation-crashing	Planet ball mill	Powder quantity (g)	Ball size (mm)	Rotation speed (rpm)	Agitation time (min)
12			10	φ10	200	5
13			〃	〃	〃	10
14			〃	〃	〃	20
15			20	〃	〃	10
	Granulation	Slurry stirring and spray dryer	Powder quantity (g)	Slurry solution	Agitator	Agitation time
16			500	Water	Propeller	10 min
17			2000	〃	Zirconia ball	2 days
18			〃	〃	〃	1 week

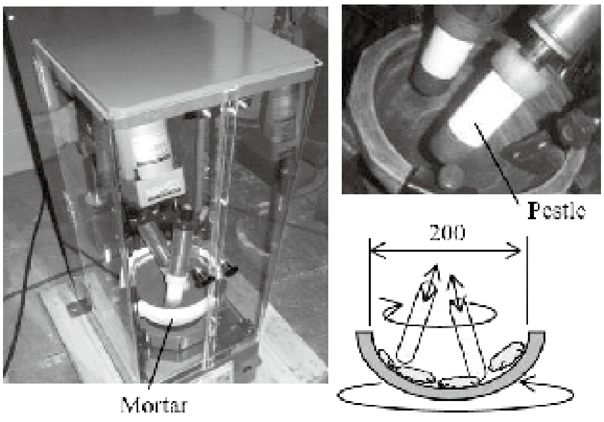


Fig. 3 Rotation-mashing agitation system

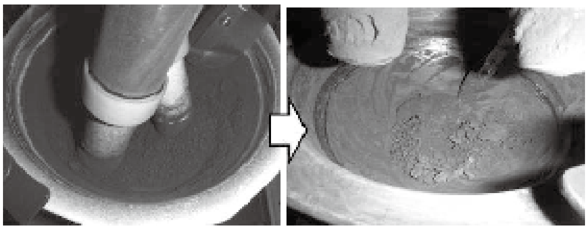


Fig. 4 Adhesion of powders to inner wall of the mortar

乳棒が 2 本ついており、乳鉢の内壁の形状に合わせて上下に駆動するようになっており、常に乳鉢の内壁に接触している。乳鉢の大きさは直径 200mm であり、投入する粉末量は 150g とした。乳鉢と乳棒の両方が回り、回転数は 60rpm を基準とした。また乳鉢の内壁に沿ってゴムヘラが付いており、乳鉢の内壁に着く粉末を下に落とす役割をしている。しかしながら、今回

の SiC の原料では、Fig. 4 に示すように、粉末が固まり内壁に付着する現象が起きた。ゴムヘラが付いているものの、素材が軟らかいため付着した粉末を完全に取り去ることはできなかった。そのため、数時間おきに装置を止め、手動で付着した粉末を内壁から削ぎ落す作業を行う必要があった。この点を含めて条件毎に一度装置を止めて乳鉢内の手入れを行う作業を加えた。したがって、混錬条件は 3～24 時間手入れ無しの場合と 24 時間中に 3 時間毎に手入れを行う場合の 4 条件とした。さらに手入れを行う場合はゴムヘラを硬質の素材に取り換えて、通常よりも内壁から粉末を落とす効果を高めた。

次に、回転粉砕式の機器は Fig. 5 に示す遊星ボールミルである。遊星ボールミルは超硬製のシャーレ状の容器に粉末と超硬製ボールを一緒に投入する。容器は二つあり、お互いが回転しながら内部で撹拌を行う。容器の大きさは直径 60mm、深さ 20mm である。二つの容器を同時に回転させるため、超硬製ボールの数を合わせて投入し、容器内重量のバランスを取った。容器の容積が小さいため、1 回で撹拌できる粉末量は最大 20g と少量である。他の手法に比べて高速で回転させるため、ボールによる撹拌力が高く、撹拌時間は最大で 20min と比較的短いことが利点である。しかしながら、不純物の混入を防ぐため、実験毎にボールと容器を都度清掃し、容器重量の変化がないようにする必要があった。実験条件としては、粉末投入量を 10g と 20g として、回転数を 200rpm に固定し、混錬時間を 5～20min と変化させた 4 条件を設定した。

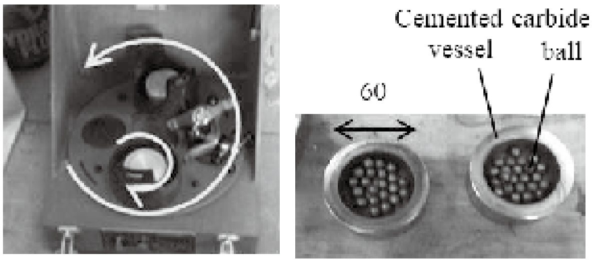


Fig. 5　Rotation-crashing agitation system using planet ball mill

次に、Fig. 6 に造粒式の装置としてスプレードライヤを示す。この方式は材料粉末をまず液体と合わせスラリーにして、スプレードライヤを用いてスラリーを乾燥し顆粒を製造する方法である。一般的にセラミックス焼結品に用いる場合において主流の粉末混錬方法である。このとき液体と粉末との相性により分散性が決まり、微粉であるほど凝集しやすくまた粉末によっては比重差が生じるため、分散性や粘性を高めるために分散剤を添加することが多い。スラリーの撹拌はポットにスラリーとジルコニアボールを一緒に入れて回転などの動きを与えて撹拌を行う。この混錬状態を維持したまま、ペリスタポンプによりスプレードライヤの上部までスラリーを送り込んだ。それからスラリーを上部から噴霧し、また下からの旋回熱風を与え乾燥させることで、微粒子になる。それが内壁を回転しながら、1 次素粒同士が衝突と合体を繰り返し、大きくなり、素粒の集合体が顆粒化し自重で落下して、底に溜まった顆粒を回収する。回収した粒径は Fig. 7 に示すように数十 μm の粒となるが、少量の微粒子も含まれるため、粒度を合わせるために分級を行った。また、乾燥中に比重の軽い C 粉末が温風とともに舞う状態が続くと、顆粒の C 配合量の減少を招く懸念もあるため、C 量の歩留りを考慮して配合を調整した。一般的に乾式に比べて湿式の混錬方法の方が粉末の分散性は良いとされており、またスラリーの分散状態がそのまま顆粒となるため、スラリーの混錬方法が重要である。これにより作製した課粒は、①分散性が良い、②流動性が良い、③粒径が整っているなどの特長がある。実験条件として、スラリーは水を用い、スラリーの撹拌時間を 10 min、1440 min（2 日間）、10080 min（1 週間）の 3 種類に設定した。混錬時間 10min の場合は簡易的にプロペラ式とし、他の場合はジルコニア製のボールを投入して混錬を行った。

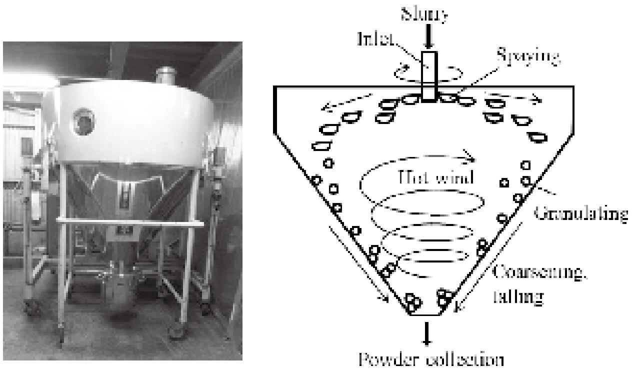


Fig. 6　Granulation agitation system using spray dryer

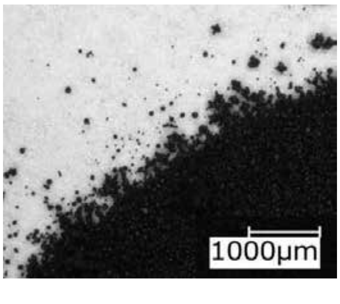


Fig. 7　Granulated powder

2.2　評価方法

分散性の評価として、混錬直後の粉末について分散の程度を調査する手段が不明確であった。また、原料として C の超微粉が含まれているため、光学顕微鏡の観察では混錬後の粉末分布の把握が困難であった。そのため、混錬による分散性の確認は最終焼結まで行う必要があった。焼結した試料断面のレーザー光学顕微

鏡観察を行い、得られた写真を用いて組織画像の解析を行った。得られた写真を白黒の2値化してその閾値を調整することにより、気孔の面積およびSiC粒子だけの面積の二通りの画像を取得した。画像処理によりそれぞれの面積を算出した。気孔率は気孔の面積の総和から、粉末の偏りはSiC粒子と基地および気孔の分布の程度から判断した。

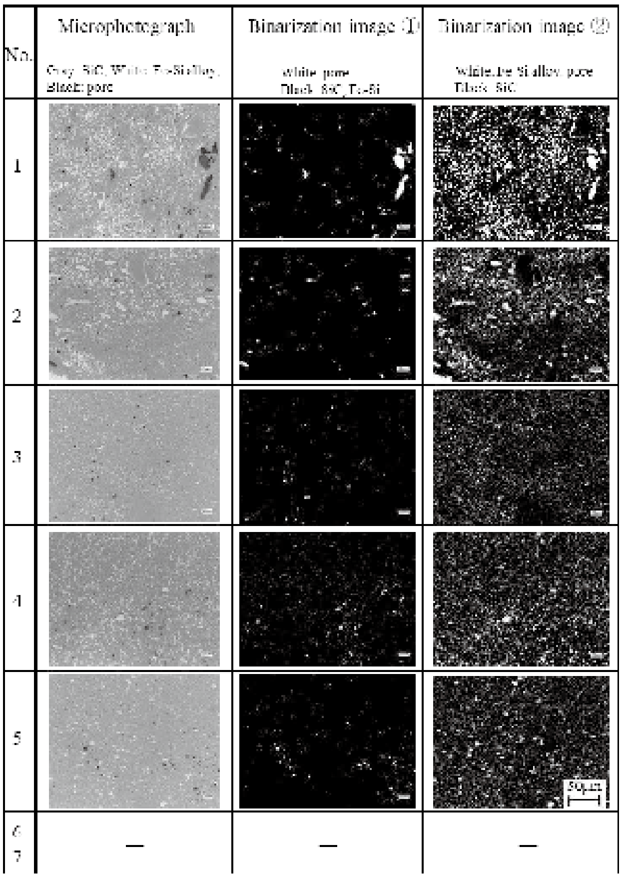


Fig. 8　Microstructures of sintered SiC by rotation-falling agitation of raw material powders

３．結果

3.1　回転落下式

まず、Fig. 8 に回転自重落下式で混錬した焼結組織を示す。左が通常の顕微鏡写真、中央が気孔を白色で表した2値化像①、右がFe-Si合金や気孔を白色とした2値化像②である。顕微鏡写真に示す組織で灰色部がSiCであり、白色が基地（Si / Fe-Si合金）、黒色が気孔となっていた。中央列の2値化像①では気孔の発生状況が判断でき、白色部が少ないほど気孔が少ない組織であり、右列の2値化像②では白色の偏在が少ないほど組織のバラツキが小さい組織であると判断できた。サンプルNo.1が従来の方法での組織である。2値化像①でみられるように大きな気孔が右端に確認できるのとともに、2 値化像②では大きな白色の偏析が集中している場所や少ない場所がまばらに見られ、均一な組織ではないことがわかった。この組織を基準として、混錬による分散性を確認した。

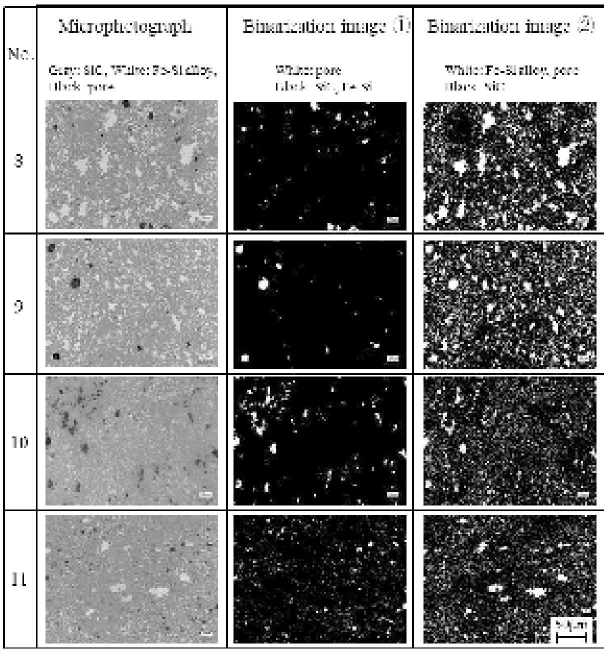


Fig. 9　Microstructures of sintered SiC by rotation-mashing agitation of raw material powders

No. 6と7の観察写真がないが、含浸ができなかったためである。最も気孔が小さいと確認できたのはNo.3であった。また組織のバラツキが小さいのは No.3 と No.5であった。No.3はジルコニアボールを原料粉末に対して、4倍入れた条件である。No.1の場合は0.03倍であったので2桁ほどボールの投入量が多かった。しかしながら、No.4はさらにボールの量が原料粉末に対して8倍であったのにも関わらず、ややバラツキが大きいと判断された原因としては、撹拌が不十分であったといえる。No.4の場合、混錬後の粉末を取り出す際、粉末のほとんどが容器の内壁に付着していた。すなわち、ジルコニアボールによる粉末の圧着が起こったと推察できる。そのため、粉末が容器内であまり動かず、均一な混錬ができていない状況下であったと考えられる。No.3も良く見ると僅かながらまだらの分布を示しており、均一性からみると組織の基地の集中が多いものの、SiC組織の均一性としてみるならばNo.5の方が良好とであると判断した。条件を変えることで、大幅に組織の均一性が改善されることがわかった。この方法では従来法に比べて大きな変更もなく、すぐに切り替えることができる。ただし、1 回の混合量がやや少なくなるため、一度に数個同時に混錬できるような装置への改造が必要であると考えられる。

3.2　回転摺込式

次に、Fig. 9 に回転摺込方式で混錬した焼結組織写真を示す。いずれの組織もNo.1の条件と比べて、大きな差はなく、気孔のサイズも大きく発生場所の偏りも大きくなった。気孔率は全体的に差が少ないが、組織のばらつきは撹拌時間が長いほど小さくなった。24時

間よりもっと長い時間混錬を続ければ、組織は改善されると考えられるが、内壁に着く粉末に対応して手入れを施す必要がある。24 時間では手入れしなければ、ほぼすべての粉末が付着し、乳棒によって動いている粉末はごくわずかである。乳棒と接触している表面には撹拌効果はあるが、内部の粉末には効果が及ばない。したがって、長時間稼働する場合、常に作業者が管理する必要があり効率的ではないと考えられる。

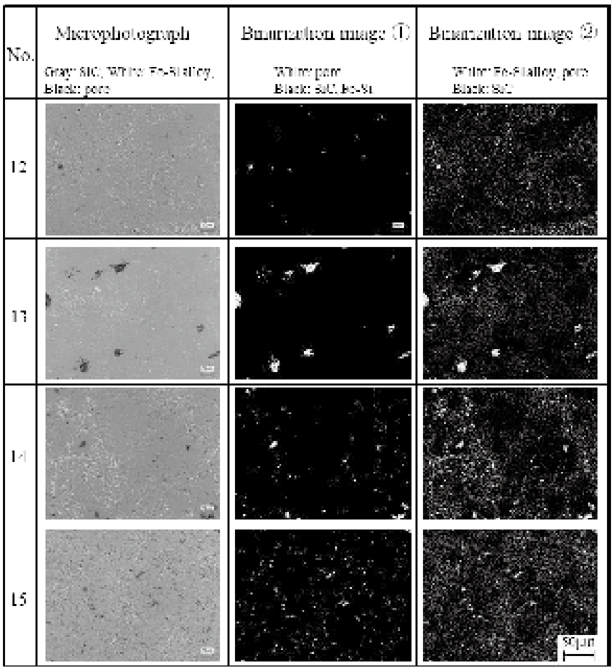


Fig. 10　Microstructures of sintered SiC by rotation-crashing agitation of raw material powders

3.3　回転粉砕式

次に、Fig. 10 に回転粉砕式で混錬した焼結後の組織写真を示す。No.12 の組織が気孔率も偏りも非常に小さくなった。このときの撹拌時間は 5min で条件の中で最も短い。撹拌時間が長くなるにつれて、組織にムラが生じていることが確認できた。また、投入粉末は 10g が最適であった。他の撹拌方法に比べて圧倒的に処理時間が短くなった。ただし、一度に投入できる量が 20g であり、さらに次の粉末の撹拌を行うまで備品の手入れがおよそ 30min かかり、非常に非効率である。均一な組織を作るためには有効な手法であるが、一方で大量生産には向いておらず実用的ではない手法といえる。

3.4　造粒式

最後に、Fig. 11 に一次造粒式で混錬した焼結後の組織写真を示す。No.17 と 18 は含浸できなかった。唯一含浸出来た No.16 では、ばらつきの大きい組織であった。スラリーの混錬が十分でなかったため、おそらく C 粉末の凝集体がそのまま含浸された組織として現れていた。基地の大きな部分は見られないが、SiC 粒子の分布についてはまだらである。ただし、生産性がよく大量にスラリーを作っておけば、流れ作業化でき大量に造粒が可能であることが考えられる。反対に少量である場合は分級作業が必要であるため、かなり手間がかかる。スラリーの混錬を長時間した場合、まったく溶湯が浸透せず組織の確認が不可能であった。その様子を Fig. 12 に示す。上部にある金属光沢した部分は浸透金属 Fe-Si 合金が溶けて固まった状態であった。下の黒色はプリフォーム体のままであった。

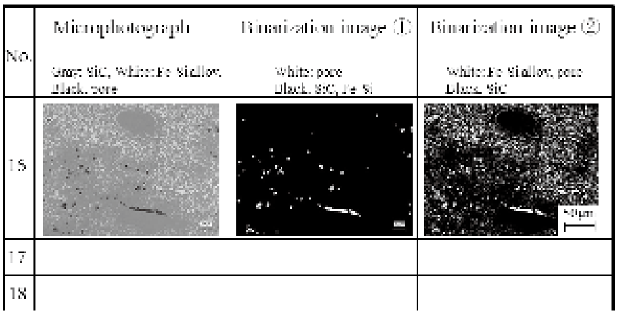


Fig. 11　Microstructures of sintered SiC by granulation agitation of raw material powders

Fig. 12　Infiltrated specimen using granulated powders

3.5　気孔率

各混錬条件で作製した試料の気孔率を測定した結果を Fig. 13 に示す。最も気孔率が低い条件は、回転粉砕式の方法であった。しかしながら、全体的に低い値を示したのは、回転自重落下式であった。ジルコニアボールの量と撹拌時間の最適化を図ればさらに、緻密な組織が得られると思われるが、No.6 と 7 が含浸出来なかったように、一次焼結体の組織制御が課題として残る。これに関しては、造粒式も同じで粉末の混錬状態は良いと推測できるが、含浸ができないので判断できなかった。

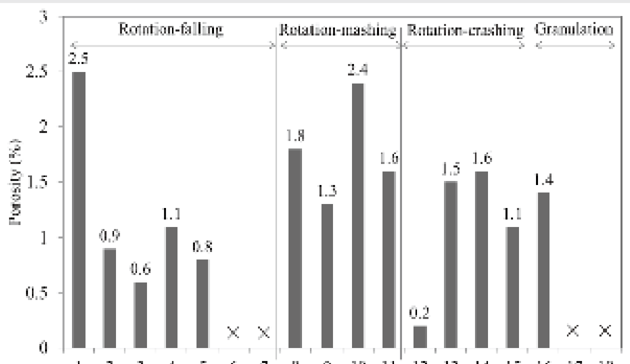


Fig. 13　Comparison of porosity of sintered SiC using each agitation methods

同じ原料の配合でも混錬条件が良くなると、含浸がされにくくなる傾向があることがわかった。このように混錬の改善と含浸性の低下は相反することは、均一組織で緻密な焼結を目指す上では非常に難しい問題である。含浸不良の要因はC粉末の分散の効果が大きい。C粉末は超微粉末であるため常に凝集体として存在しており、C粉末を十分に分散させるための混錬の改善が課題である。しかしながら、従来の混錬方法では均一性が低い状況であったためにC粉末が局所的に存在していたと考えられる。そのため、一次焼結体への溶湯の浸透が容易であったと推察できる。乾式よりも湿式の方が分散性は良く、その影響が実験の結果にも大きく現れている。

C粉末は混錬方法によって分散性が改善されると比較的大きなSiCやSiの粒を覆うようになり、さらに試料の全体に均一に分布すると考えられる。反応焼結により溶湯がCに接触するとSiCが生成され膨張するが、試料表面にC粉末が多く存在すると、生成されたSiCが表面にある隙間を埋めると推察できる。そのため、それ以上深く溶湯が浸透できなくなり、十分な含浸が行われなかったと考えられる。Table 1以外の混錬条件で含浸を行ったが、均一性が改善できたと思われる試料は、含浸性が低いことを確認している。解決策として成形圧力を低くし、一次焼結体の気孔を高くすることが挙げられる。つまり、溶湯の通り道を確保することで、SiC反応が起きても深く浸透できるようにすることが重要である。

４．結言

混錬方法はさまざま存在し、それぞれに特徴があるが、今回最も均一な焼結組織が得られたのは回転粉砕式の遊星ボールミルを使った混錬方法であった。組織として生成SiCが均一に分布していることを確認でき、気孔もほとんどなく従来の混錬方法に比べて大きく改善できた。ただし、この方式では1度に処理できる量が1時間あたり20gと非常に少なく作業としては非効率であり大量生産には向いていない。2番目に気孔率が低かったのは回転自重落下式であり、これは従来法で用いている機器である。混錬条件を最適化することで、気孔率は0.6%まで抑えることができ、かなりの改善が得られた。処理には24時間かける必要があるが、同時に6本までの混錬が可能であることから、1時間当たり190gの混錬が可能であり、現状の生産性と同等レベルである。また、特別な設備投資がほとんどなくすぐに導入できる。

さらに、混錬の改善にはまだ余地は残されており、含浸性の改善を並行して進めなければならない。また、組織形態とSiCセラミックスの性能への影響に関する調査も必要であり、単純に組織の均一性だけを追求することは望ましくない。今後は今回の調査結果を踏まえ、生産性、品質、コスト等の総合的な面で最適な製造プロセスの研究開発を進めていく予定である。

参考文献

1) 肖陽，花田喜嗣，園田晃大，姜孝京，永吉英昭：フジコー技報, 25 (2017)，35-42
2) 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), 207-208
3) 特許6132586号：SiC成形体の製造方法
4) M. Asachi, E. Nourafkan : Advanced Powder Technology, 29 (2018), 1525-1549

技　術　論　文

JIS 試験機を用いた多種ガス成分における分解挙動の解析

Analysis of Decomposition Behavior in Multi-gas Components Using JIS Type Tester

技術開発センター
事業化開発室　係長
藤井　恵理子
Eriko Fujii

技術開発センター
産業Ｒ戦略推進部 技術チーム長
博士（工学）坂口 昇平
Shohei Sakaguchi

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

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

要　旨

弊社は、高速フレーム溶射法によって光触媒(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。製品化するにあたって、少しでも実環境に近い条件での性能を知ることや、より効果のある製品構造を推定することが重要になる。そのため、照度や流量による影響の評価を行う必要がある。

本稿では、アセトアルデヒドとトルエンを用いて、照度や流量がガスの分解性能に及ぼす異なる影響を報告する。また、混合ガスでの照度、流量一定値におけるガス分解性能影響についても報告する。

Synopsis:

FUJICO has developed various photocatalyst (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. The TiO_2 coatings by thermal spraying showed organic material decomposition and sterilization effect. Therefore, it can be expected to be applied to the development of the new photocatalyst related product. In order to develop the product, it is important to know the performance under conditions close to the real environment at least, and estimate the more effective product structure. Therefore, it is necessary to evaluate effects by irradiance and flow rate.

In this paper, we report the different effects of irradiance and flow rate on gas decomposition using acetaldehyde and toluene. In addition, we report the effect of performance on composite gas.

１．緒言

酸化チタン(TiO_2)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。

当社でも、高速フレーム溶射法によって光触媒(TiO_2) 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 [1)-5)] 。 また、更なる製品性能の向上のため、高い光触媒活性を有する酸化チタン粉末の開発も実施してきた [6)]。その光触媒材料の分解性能評価は、日本工業規格 JIS R 1701-2 : 2016「ファインセラミックスー光触媒材料の空気浄化性能試験方法ー第 2 部 : アセトアルデヒドの除去性能」を基づいて行っている。製品化するにあたっては、少しでも実環境に近い条件での分解性能を把握することや、より分解性能の高い製品構造を設計することが重要である。そのため、照度や流量の影響を評価する必要がある。また、アセトアルデヒド以外のガスおよび混合ガスでの分解傾向も同様に明確にする必要がある。

そこで、同 JIS R 1701-2「ファインセラミックスー光触媒材料の空気浄化性能試験方法ー第 3 部 : トルエンの除去性能」に基づいて、照度や流量の影響に関して評価を行う。今回の評価方法は、密閉空間内における流通式の試験方法であり、光触媒材料の気体のアセトアルデヒドおよびトルエンの除去性能を把握する上では、有効な評価方法である。

本稿では、アセトアルデヒドとトルエンを用いて、単ガスの分解性能の及ぼす照度や流量の影響を報告する。また、これらのガスを混合した場合の性能について報告する。

２. 実験方法

2.1 実験材料

試験ガスはアセトアルデヒドとトルエンを対象とした。それぞれの試薬から濃厚ガスを容量 50L のテドラーバッグに準備した。光触媒材料である二酸化チタンは、MPT-623（石原産業（株）製）を用いた。試験片は、当社独自に空気清浄機用として開発したアルミ繊維フィルター（目付け量 1100 g/m^2）に二酸化チタンスラリーを溶射して作製した。アセトアルデヒドの試験時は長さ 約 150 mm、幅 約 50 mm で両端 25mm を折り曲げ、橋状を用いた。トルエンの試験時は長さ 約 100 mm、幅 約 50 mm の板状を用いた。

2.2 実験装置

日本工業規格（JIS R1701-2）に規定される方法を基に照度および流量を変化させ、光触媒コートフィルターの性能評価を行った。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。光源は、紫外線 LED（波長 365 nm）が搭載された投光器（ナイトライド・セミコンダクター（株）製、NS365-FLB-60WR）を用いた。放射照度の調整は紫外線強度計（(株）トプコン製）により行った。試験ガスはエアポンプを用いて作製した高濃度ガスを供給し、別途作製した湿潤空気で希釈して、濃度が 10 ppm、相対湿度が 50%程度の所定流量になるように調整した。試験ガスの濃度測定は気体検知管（(株) ガステック製）で、二酸化炭素の濃度変化は NDIR センサ（非分散型赤外線吸収法）によって確認した。

2.3 ガスの除去性能算出方法

Fig. 2 に試験操作におけるガス濃度の測定方法の一例を示す。ガス供給濃度 $[Gas]_0$ から光照射の最後 1 時間中に測定した濃度の平均濃度 [Gas] を引いた時の供給濃度との割合をガスの除去性能 R とする。

$$R = ([Gas]_0-[Gas]) / [Gas]_0 \times 100$$

アセトアルデヒド除去率を R_A、トルエン除去率を R_T とする。光照射の最後 1 時間中に測定した濃度の平均濃度 $[CO_2]$ から光照射を停止し二酸化炭素安定から 30 分間の平均濃度 $[CO_2]_0$ を引いた時の供給ガスの炭化水素濃度 (ppmC) との割合を二酸化炭素転化率 R_C とする。係数 a は供給ガスの炭素数を示し、アセトアルデヒドは 2、トルエンは 7 である。

$$R_C = ([CO_2] -[CO_2]_0) / (a\times [Gas]_0)\times 100$$

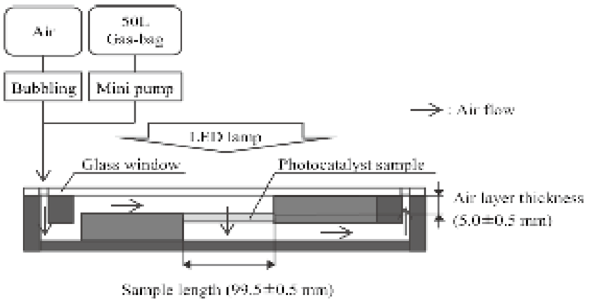


Fig.1 Illustration showing experimental setup for photocatalytic decomposition of acetaldehyde using a flow type reactor.

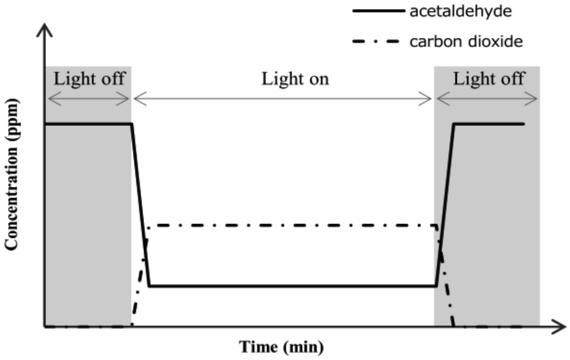


Fig.2 Measurement example of acetaldehyde concentration and carbon dioxide concentration in test operation.

2.4 実験内容

2.4.1 照度変化

試験装置の流量は 20 L/min とした。試験片面での放射照度が 2、7、39 mW/m^2 となるように設定し、各照度での除去性能を比較評価した。

2.4.2 流量変化

試験片面での放射照度は 7 mW/m^2 とし、流量はアセトアルデヒドが 20、40、60 L/min、トルエンが 1、20、

60 L/min となるように設定し、各流量での除去性能を比較評価した。

2.4.3 混合ガス

アセトアルデヒドとトルエンを混合させ、各 10 ppm ガス濃度に調整した。流量は 20 L/min、試験片面での放射照度は 7 mW/m^2 とした。この時の除去性能を単ガスでの同条件と比較評価した。

３．結果と考察

3.1 照度変化

アセトアルデヒドの除去性能評価試験の結果として、アセトアルデヒド除去率および二酸化炭素転化率を Table 1 に、出口ガスの成分構成を Fig.3 にそれぞれ示す。Table 1 より、39 mW/cm^2 ではアセトアルデヒド除去率が 60%で、二酸化炭素転化率が 52%であった。照度を低下させ、7 mW/cm^2 ではアセトアルデヒド除去率は変わらず 60%であったが、二酸化炭素転化率が 31%に低下した。さらに、2 mW/cm^2 ではアセトアルデヒド除去率が 40%、二酸化炭素転化率が 13%まで低下することが確認できた。Fig.3 より、固定された濃度および流量では、アセトアルデヒドの最大除去率が決まっており、照度を上げてもそれ以上の分解は出来ないと考える。これは光触媒の吸着能力に起因しているためと考える。最大除去率以降は、中間生成物の分解が主になると考える。

Table 1　Degradation of acetaldehyde and production of carbon dioxide by irradiance

Irradiance (mW/cm^2)	R_A (%)	R_C (%)
2	40	13
7	60	31
39	60	52

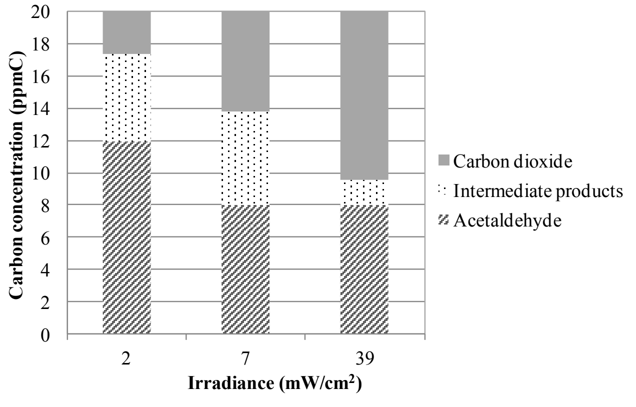


Fig. 3　Component composition at reactor outlet of acetaldehyde test by irradiance.

トルエンの除去性能評価試験の結果として、トルエン除去率および二酸化炭素転化率を Table 2 に、出口ガスの成分構成を Fig.4 にそれぞれ示す。Table 2 より、トルエン除去率は照度に関わらず数%程度であった。また、二酸化炭素転化率はほぼ 0%であった。中間生成物の存在が考えられること (Fig.4) から、光触媒の表面上に中間生成物が発生し、光触媒の表面を覆ってしまっているために、流入されてくるトルエンガスの分解ができなくなったものと推測される。

Table 2　Degradation of toluene and production of carbon dioxide by irradiance

Irradiance (mW/cm^2)	R_T (%)	R_C (%)
2	-6	2
7	8	0
39	3	1

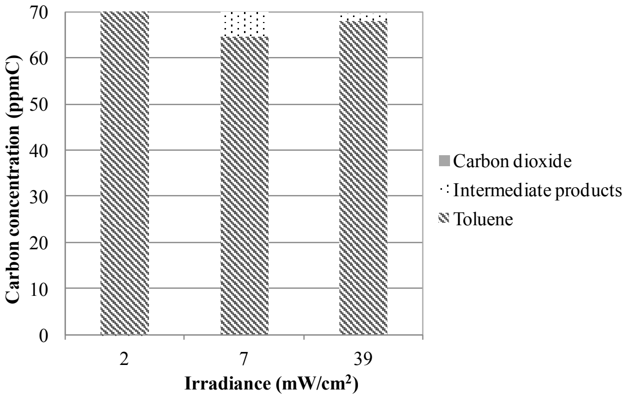


Fig. 4　Component composition at reactor outlet of toluene test by irradiance.

3.2 流量変化

アセトアルデヒドの除去性能評価試験の結果として、アセトアルデヒド除去率および二酸化炭素転化率を Table 3 に、出口ガスの成分構成を Fig.5 にそれぞれ示す。Table 3 より、20~40 L/min ではアセトアルデヒド除去率が 60%から 20%に、二酸化炭素転化率は 31%から 7%に低下した。40~60 L/min ではアセトアルデヒド除去率および二酸化炭素転化率はほぼ変化しなかった。Fig.5 から分かるように、流量の増加に伴い、アセトアルデヒド除去率は低くなる傾向を示した。これは、光触媒への吸着効率が低下すること、短時間での分解処理量が増えることが主な原因であると考えられる。また、二酸化炭素の転化濃度および中間生成物の濃度は流量に依存せず、同割合（1：1 程度）の炭素濃度になっている。これは、固定した一定の照度での分解力では、流量における光触媒の吸着能力が除去率に起因すると考えられる。

Table 3　Degradation of acetaldehyde and production of carbon dioxide by flow volume

Flow volume (L/min)	R_A (%)	R_C (%)
20	60	31
40	20	7
60	20	8

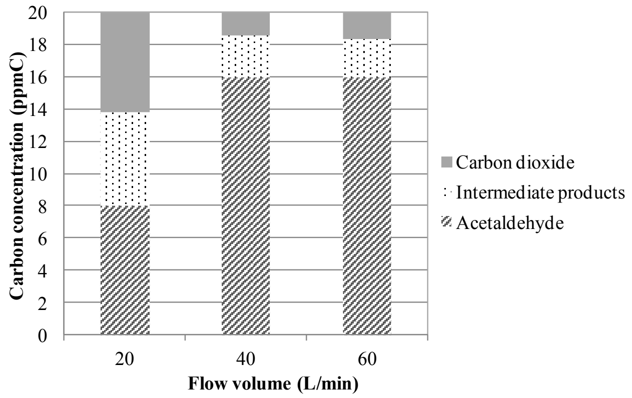


Fig. 5　Component composition at reactor outlet of acetaldehyde test by flow volume.

トルエンの除去性能評価試験の結果として、トルエン除去率および二酸化炭素転化率を Table 4 に、出口ガスの成分構成を Fig.6 にそれぞれ示す。Table 4 より、低流量（1 L/min）では、トルエン除去率は 14%、二酸化炭素転化率は 12%であった。分解されたトルエンのすべてではないが、一部は完全分解まで進んだものと推測できる。しかし、流量の増加に伴い、トルエン除去率が低くなる上に、二酸化炭素の転化率は 0%となった。中間生成物の存在が考えられること (Fig.6) から、短時間での分解処理量が多くなると、すぐに中間生成物が光触媒表面を覆ってしまい、流入されてくるトルエンガスの分解が難しいためと考えられる。

Table 4　Degradation of toluene and production of carbon dioxide by flow volume

Flow volume (L/min)	R_T (%)	R_C (%)
1	14	12
20	8	0
60	7	-1

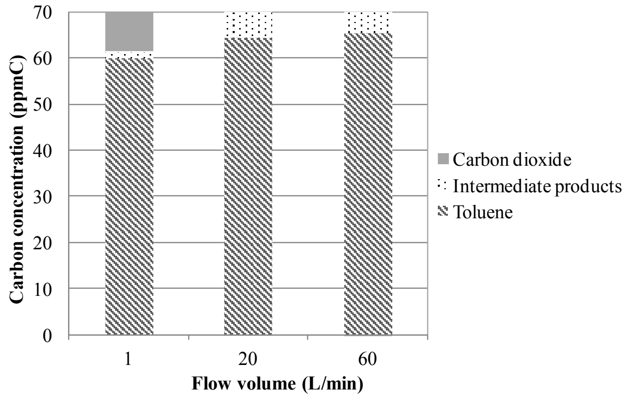


Fig. 6　Component composition at reactor outlet of toluene test by flow volume.

3. 3 混合ガス

アセトアルデヒドとトルエンの混合ガスに対する除去性能評価試験の結果として、単ガスの時と混合ガスの時の各々の出口ガスの成分構成を Table 5 に示す。アセトアルデヒドの単ガスでは高い分解力を示していたが、混合ガスになると、著しく除去率が低下している。トルエンに関しては、単ガスでも混合ガスでも同様な結果となっている。これは、難分解であるトルエンによる中間生成物が光触媒の表面を覆ってしまい、易分解なアセトアルデヒドの分解をも妨げていることが主な原因として考えられる。

Table 5　Component composition of gas at reactor outlet of by testing acetaldehyde and toluene

Test gas type	Total hydrocarbon concentration (ppmC)			
	Acetaldehyde	Toluene	Carbon dioxide	Intermediate product
Acetaldehyde	8	–	6	6
Toluene	–	65	0	6
Acetaldehyde +Toluene	17	63	3	7

4．結言

アセトアルデヒドの分解性能について調査した結果、照度は完全分解の量に大きく影響しており、照度が高いほど完全分解しやすい傾向を示していることが確認できた。流量はアセトアルデヒドの除去率に影響を与えており、流量が少ないほどアセトアルデヒドを吸着分解しやすい傾向を示した。

トルエンに関しては、時間の経過によって光触媒表面を中間生成物が覆うことにより、トルエンの分解を妨げていることが確認できた。流量が少ない場合は、二酸化炭素の発生が確認できたことから、光触媒との接触効率を上げ、分解の機会を増やすことでトルエン分解の可能性を見出した。

アセトアルデヒドとトルエンを混合したガスに対しては、難分解であるトルエンの影響を大きくうけ、易分解なアセトアルデヒドの分解を妨げる結果を示した。

光触媒製品の性能向上に向けて、トルエンのような難分解性ガスをいかに効率よく完全分解できる条件に設定できるかが大きな課題になってくる。今後は、光触媒の接触回数を増加させる（多層構造にする）、または、短波長を利用して分解しやすいガス成分に変えるなど装置構造的にも分解力を上げる研究開発を進めていく予定である。

参考文献

1) 樋口友彦，原賀久人：フジコー技報 15（2007）68
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，吉永宏，梅田陽平，山崎健之：フジコー技報 17（2009）49
4) 樋口友彦，原賀久人，吉永 宏，裵 銀榮，山本清司 ：フジコー技報 19 (2011) 49
5) 高畠伽央里, 山本清司, 藤井恵理子, 樋口友彦：フジコー技報 25 (2017) 62
6) 裵銀榮, 樋口友彦, 姜孝京, 杉野佑太：フジコー技報 25 (2017) 50

技　術　論　文

TiO_2 光触媒より生成した活性化中間体の酢酸分解挙動

Acetic Acid Decomposition Behaviors of Active Intermediates Produced by TiO_2 Photocatalyst

技術開発センター 事業化開発室　係長 張　文皓 Wenhao Zhang	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 マスク事業開発推進室リーダー 原賀 久人 Hisato Haraga	技術開発センター 事業化開発室　係長 藤井 恵理子 Eriko Fujii

要　旨

TiO_2 光触媒によって生成された活性化中間体（主要成分は OH ラジカル等）とオゾン水について、酢酸分解性能比較試験を行った。ガスクロマトグラフ(GC)より酢酸の経時濃度の定量測定を行い、時間と酢酸残存率の関係を調査した。OH ラジカル等 TiO_2 光触媒より生成した活性化中間体を利用した結果、オゾン水では難分解な酢酸等有機物質の酸化分解処理が確認でき、今後の有機化合物水溶液の酸化分解処理法として期待できる。

Synopsis:

Acetic acid decomposition performance comparative experiment in water environment is conducted with ozone water and active intermediates(OH radical et al.) generated by TiO_2 photocatalyst. Acetic acid concentration over time is measured by gas chromatograph (GC). The date of relationship between time and acetic acid residual rate is obtained. Active intermediates such as OH radical et al. generated by TiO_2 photocatalyst is expected to be applied to oxidative decomposition treatment of organic compounds. As a kind of difficult oxidative decomposition organic compound by ozone water with conventional method, acetic acid could be treated through oxidative decomposition by OH radical.

１．緒言

当社はOHラジカル（ヒドロキシルラジカル、・OH）等 TiO_2 光触媒によって生成した活性化中間体[1),2)]の酸化分解反応挙動に対する研究成果を事業化への応用を目的に、オゾン水では分解困難な有機化合物の酸化分解処理分野に注目している。

酢酸は低分子構造であり、オゾン反応速度定数が極端に低いため、代表的なオゾン難分解有機化合物と知られている[3)~5)]。実際には、オゾンと反応しない酢酸[3)]の処理に対応するため、OH ラジカル等 TiO_2 光触媒より生成した活性化中間体によるオゾンの分解試験を行った。酢酸水溶液を OH ラジカル反応装置[1),6)]の中で循環し、ガスクロマトグラフ(GC)によって酢酸の水溶液中の経時濃度変化を測定し、時間と酢酸残存率との関係を調べた。

２．実験方法

2.1 試験装置

循環式光触媒OHラジカル反応試験装置システムで本試験を行った。試験装置システム構造をFig.1で示す。オゾン水発生装置（エコデザイン株式会社製：ED-OW-7）を空気流量0.5L/min、圧力0.2MPa、イオン交換水流量0.7L/minで設定し、出口側オゾン水のオゾン濃度は約0.5±0.1ppmの条件で試験確認を行った。Fig.2で示すように、OHラジカル反応タンク内部に設置された石英ガラス水槽の中に、TiO_2光触媒をコーティングしたガラス板があり、石英ガラス水槽の外側に185nmUV低圧水銀ランプ（株式会社栗原工業製：

25-8UV-LAMP）8本と遮光タンクカバーを設置されている。UVランプは専用外部電源を使用した。酢酸水溶液の酢酸濃度範囲は50~150ppm、試験液量は約15Lになる。酢酸水溶液は液タンクから送液ポンプによって吸引され、オゾン水発生装置へ導入される。オゾンと酢酸が混合された水溶液はOHラジカル反応タンクの中で、UVと光触媒効果によってOHラジカル等活性化中間体が生成され、酢酸の酸化分解を行う。

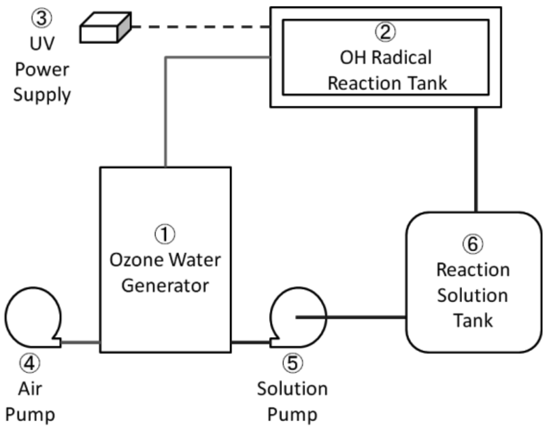


Fig.1 Construction of experimental device system

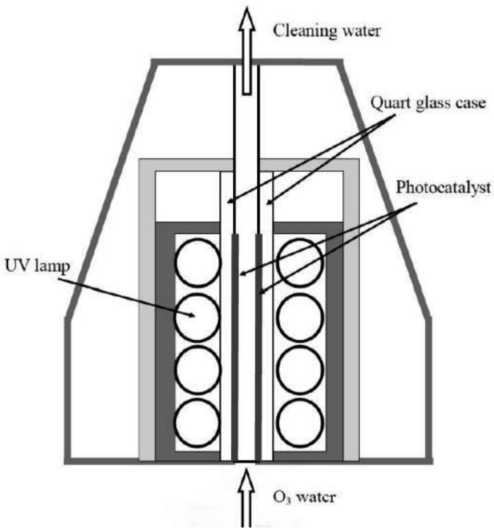


Fig.2 Construction of OH radical reaction tank

2.2 試験方法

本試験は①自然減衰、②オゾン水、③活性化中間体（OH ラジカル）の三条件で行った。各条件の詳細設定の内容を Table 1 に示す。サンプル採集時間の間隔は 1hr、試験時間は-1hr~7hr でサンプル採集測定を行った。-1hr から 0hr までは試験容器への酢酸の物理吸着を行い、初期濃度の安定化を行った。各条件項目を ON にした時点を 0hr とする。酢酸の経時濃度変化の平均値を測定するため、自然減衰とオゾン水による分解試験条件の試験実施回数は 4 回、OH ラジカル等活性化中間体による分解試験条件の試験実施回数は 5 回で行った。

本試験中の各装置の発熱によって、溶液が温度上昇する現象があり、試験条件の改善対策として、温度コントロールシステム（冷却器）を使用した。試験中のタンク内部の溶液温度変化範囲は 30±5℃とした。

Table1 Experimental condition setting

Device	Natural attenuation	Ozone water	Active intermediates
Ozone water generator	OFF	ON	ON
UV power supply	OFF	OFF	ON
TiO_2 photocatalyst	ON	ON	ON

2.3 酢酸濃度測定方法

ガスクロマトグラフ GC2014（㈱島津製作所）によって酢酸水溶液の酢酸経時濃度の定量測定を行った。ガスクロマトグラフの装置仕様と分析条件設定を Table 2 に示す。マイクロシリンジ（10μl）によってサンプルを液タンクから採集後、ガスクロマトグラフへ注入した。サンプル注入量は 1μl とした。コンタミネーションの影響の確認と除去のため、カラム昇温条件は最終 240℃まで昇温し、10min エージング後、分析を終了した。

Table2 Conditions of gas chromatography analysis

Device specification	Shimadzu GC2014
Detector	FID
Column	FFAP+H_3PO_4 0.3+0.3% Graphite Carbon 60/80
Column temperature condition setting	80℃⇒20℃/min ⇒240℃,10min
Sample injection volume	1μl
Acetic acid retention time	4.26min
Carrier gas	Helium gas (He)

３．実験結果及び考察

3.1 時間と酢酸残存率

3.1.1　自然減衰試験結果

酢酸水溶液を 1 時間程度、試験装置のシステム中で循環すると、システム中の酢酸水溶液の酢酸濃度は安定化できる。Fig.3 で示すように、安定した酢酸濃度を 100％と設定すると、安定前の濃度は約 110％となっていた。約 10％減衰した原因は反応装置の壁面に酢酸が吸着されたことによるものと考えられる。

3.1.2 オゾン水試験結果

循環運転を行い、酢酸濃度が安定化した時点からオゾン水発生装置を ON に設定し、7 時間までの運転で 1 時間ごとに測定を行った結果、酢酸濃度は約 110％まで回復した現象がある。この現象が発生した原因は、オゾン水が酢酸のイオン化を促進し、装置壁面に吸着された酢酸を再度溶解したことによるものと推定している。現時点では、オゾン水に対する酢酸のイオン化促進のメカニズムは解明されていない。

3.1.3 活性化中間体（光触媒）試験結果

循環運転を行い、酢酸濃度を安定した時点からオゾン水発生装置と UV ランプ電源を ON に設定し、7 時間運転で測定を行った結果、酢酸濃度は約 92％まで減少した。試験終了後、1 時間と 16 時間で酢酸濃度を確認したところ、濃度の上昇回復現象は確認されなかった。減少した濃度分の酢酸は OH ラジカル等活性化中間体によって酸化分解されたと考えられる。

循環式 TiO_2 光触媒 OH ラジカル反応試験装置システム中に、酢酸水溶液 15L、酢酸濃度範囲 50~150ppm、流量 0.7L/min の条件で酢酸を酸化分解処理する場合、酢酸分解速度は約 1mg/L・hr という結果となった。

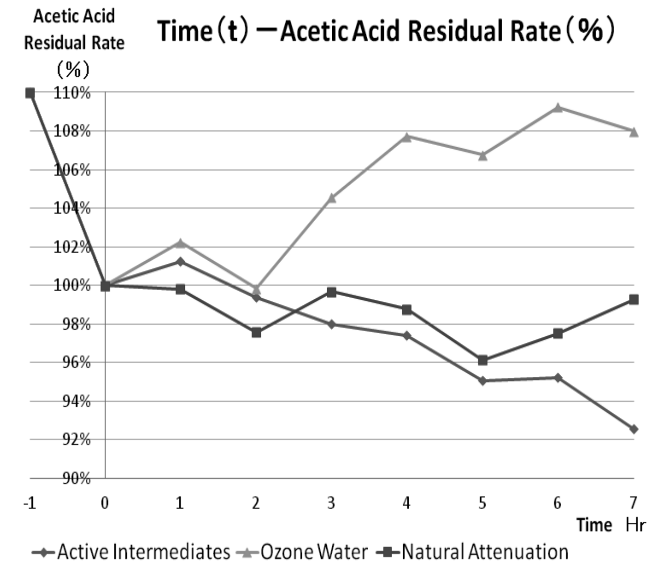


Fig.3　Time(t)－Acetic Acid Residual Rate(%)

3.2 OH ラジカルによる酢酸酸化分解メカニズム

酢酸と OH ラジカルの酸化分解反応は酸化剤の OH ラジカルの提供量により、完全分解と不完全分解両方が推定される。両方式の反応式は以下の通りである。

完全分解　：$CH_3COOH+8\cdot OH = 2CO_2+6H_2O$

不完全分解　：$CH_3COOH+2\cdot OH = C_2H_2O_2+2H_2O$

Fig.4 に示すように、不完全分解での中間生成物の $C_2H_2O_2$ は複数の分子構造が存在する。今後、各分子構造の $C_2H_2O_2$ を同定・定量分析を行い、OH ラジカルによる酢酸酸化分解メカニズムの解明を実施する予定である。

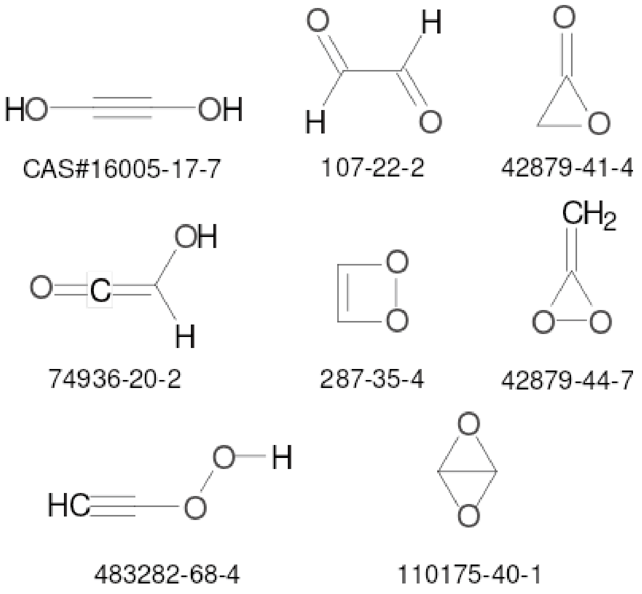


Fig.4　$C_2H_2O_2$ Molecular Formula[8)]

４．結論

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）OH ラジカル等活性化中間体によって、酢酸が酸化分解されることが確認された。OH ラジカルによる酢酸の酸化分解メカニズムは解明されていない。循環式 TiO_2 光触媒 OH ラジカル反応試験装置システム中に、酢酸水溶液 15L、酢酸濃度範囲 50~150ppm、流量 0.7L/min の条件で酢酸を酸化分解処理する場合、酢酸分解速率は約 1mg/L・hr となった。

2）循環式 TiO_2 光触媒 OH ラジカル反応試験装置システムは、オゾン水では難分解な有機化合物水溶液の酸化分解処理法として利用できる。

3）TiO_2 光触媒によって生成した OH ラジカル等活性化中間体の酸化分解能力の測定・評価方法の一つとして、酢酸の分解試験方法を確立した。

参考文献

1) Seiichi Ishikawa et al.,：Identification and cleaning effect of active intermediates in the O_3/ultraviolet ray/supersonic wave multiple reaction using a low-temperature sprayed TiO_2 photocatalyst ,Sustain. Environ. Res., 25(6), 323-329 (2015)
2) Sen Li, Seiichi Ishikawa et al.,：Production of active intermediates and decomposition behaviors of organic compounds in the ultraviolet ray/ supersonic wave reactions with TiO_2 photocatalyst , Sustain. Environ. Res., 25(2), 67-72 (2015)
3) 中山繁樹: 関西オゾン技術研究会技術ノート No.1オゾンとOHラジカル（その１）OHラジカル
4) 中山繁樹： 関西オゾン技術研究会技術ノート No.43　オゾンの反応(4)　反応速度定数
5) 飯島　崇文、牧瀬　竜太郎、村田　隆昭　：難分解性有害有機物処理への適用を目指すOHラジカル発生装置、東芝レビューVol.61 No.8（2006）
6) Seiichi Ishikawa, Sen Li, Wenhao Zhang et al.,：Photo-decomposition of volatile organic compound using nano-reaction　field separation TiO_2 photocatalyst, Sustain. Environ. Res., 24(1), 59-64 (2014)
7) 中山繁樹： 関西オゾン技術研究会技術ノート No.20　 水中オゾンの濃度減衰（半減期）の実測値
8) https://en.wikipedia.org/wiki/C2H2O2
9) 第6版 電気化学便覧

技　術　論　文

成膜条件を調整した導電性酸化亜鉛溶射膜の熱電特性

Thermoelectric Properties of Conductive Zinc Oxide Sprayed Film with Controlled Deposition Conditions

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

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

技術開発センター
センター長付 係長
志賀 真
Makoto Shiga

技術開発センター
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

表面コーティング技術である溶射法を用いた酸化物熱電変換素子作製において、アルミナ基板上に作製した素子の性能向上を図った。溶射条件を最適化することにより、素子の発電性能を向上させ、発電量をおよそ 94 倍にすることに成功した。また、溶射条件と溶射皮膜の発電性能との相関性の調査を行い、性能向上の方向性を見出した。

EBSD による相分析により、アルミナ基板と素子の酸化亜鉛が反応していることが確認された。基板をジルコニアに変更することで、基板と素子の反応は見られず、さらなる性能向上の可能性を見出した。

Synopsis:

We aimed to improve the performance of the element fabricated on alumina substrate in oxide thermoelectric conversion element fabrication using thermal spraying method which is surface coating technology. By optimizing thermal spraying conditions, we succeeded in improving device performance and increasing the power generation by about 94 times. In addition, we investigated the correlation between thermal spraying conditions and power generation performance of thermal spray coating, and found the direction of performance improvement.

Using phase analysis by EBSD, it was confirmed that the alumina substrate reacted with the zinc oxide of the element. By changing the substrate to zirconia, no reaction between the substrate and the element was observed, and the possibility of further improvement in performance was found out.

１．緒言

熱電変換材料とは、熱から電気へ、あるいは電気を熱へと直接変換する材料である。今まで棄てられていた廃熱を利用して発電できる上、発電の際に余計な排出物を出さないゼロエミッション技術のため、次世代の再生可能エネルギー分野や火力発電の効率向上方法としての展開が期待され、研究が進んでいる。

熱電変換材料のひとつである Al ドープ導電性酸化亜鉛（以下、Al-doped ZnO と記す）は、n 型の酸化物系材料として優れた発電性能を持つ材料として知られている[1)]。また、酸化物であるため、耐

熱性、耐酸化性に優れ、産業炉やゴミ焼却場のような従来の熱電変換材料の利用が難しい600℃を超える高温かつ大気雰囲気下で利用可能な材料として注目されている。

フジコーでは、技報「創る」20 号[2]において、Al-doped ZnO 溶射膜の成膜条件が発電性能に与える影響について報告した。熱電変換材料を実用化するにあたっては、溶射素子を多数接続してモジュール化する際に、モジュールを小型化させて面積あたりの発電量を増加させる必要がある。また、設置コストを低減化させる上で、軽量化も必要である。モジュールの小型化および軽量化のためには、溶射基板および溶射素子の小型化かつ軽量化が重要である。フジコーではすでに小型かつ軽量のアルミナ基板を用いた熱電変換素子およびモジュール作製を試みており[3),4)]、n 型材料のアルミナ基板上への作製を行っている。しかし、n 型の材料について、充分な発電性能を得られていない状況である。

今報告では、アルミナ基板への n 型素子の溶射について、溶射条件を最適化することによる溶射素子の性能向上を試みた。

2．実験方法

本研究では、n 型材料として Al-doped ZnO (23-K、ハクスイテック社製)を用いた。材料粉体を蒸留水と混合し、一定濃度の溶射スラリーを作製した。溶射対象の基板は 60mm×25mm×0.47mmt のアルミナ基板（フォノン明和社製）を用いた。従来の溶射条件を基準として、溶射距離、粒子速度および温度、スラリー供給量の 4 条件を変更して評価した。それぞれの溶射条件において 4mm×25mm の範囲に 5 パスの溶射を行い、評価サンプルを作製した。

得られたサンプルは膜厚測定機（サーフコム 130A、ACCRETECH 社製）で膜厚の測定を、発電性能については、高温側としてヒーター（八光電機社製）を取り付けたホットプレートで加熱、低温側を水冷冶具で行う簡易測定装置（Fig.1 参照）で高温側を 300℃、低温側を 20℃に設定し、⊿T＝280℃の温度差を掛けた状態で電圧および電流の測定を行い、発電量を算出し、算出した発電量を膜厚で割ることで膜厚あたりの発電量の算出を行った。また、溶射した Al-doped ZnO 評価サンプルについて、SEM/EBSD を用いて結晶相分析を行った。

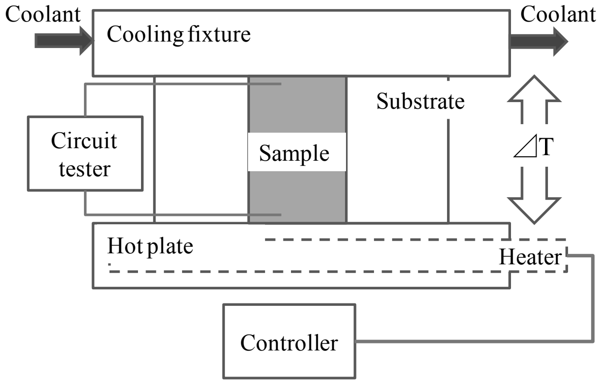


Fig.1 Schematic illustration showing structure of simple equipment for power generation evaluation

3．結果と考察

3．1　溶射距離による性能評価

溶射距離を変更したときの膜厚と膜厚あたりの発電量の関係を Fig.2 に示す。溶射距離が短いほど、溶射皮膜の膜厚および膜厚あたりの発電量が増加した。溶射プロセスにおいて、飛行中の粒子は一定の距離までで加速および過熱が完了しており、それ以上の距離では粒子は減速および冷却過程に入る[5)]。溶射距離 150mm 以上の条件では、溶射された粒子が減速したため、皮膜の密着性および歩留まりが大幅に低下、膜厚の低下に繋がったものと思われる。また、溶融していた粒子が冷却過程に入り凝固した結果、基板衝突時に粒子同士が充分に密着せず緻密化が行われなかったため、発電量が低下したものと推察する。

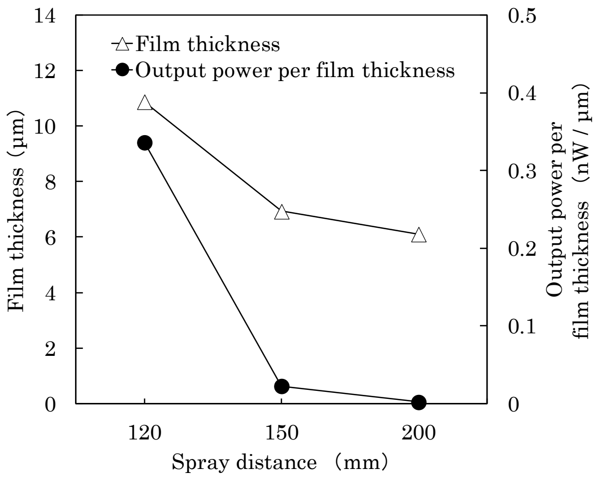


Fig.2 Comparison of the thin film thickness and output power per film thickness by the conditions of spray distance

3. 2　粒子速度による性能評価

溶射距離条件 120mm において溶射時の粒子速度条件を変更したときの膜厚と膜厚あたりの発電量の関係を Fig.3 に示す。粒子速度が高速になるにつれ、膜厚及び膜厚あたりの発電量は増加した。粒子速度の高速化により、膜厚あたりの発電量の増加が目立った。Fig.4 に各粒子速度条件における素子の電気伝導度の結果を示す。粒子速度の向上により、通常条件から高速条件にかけて素子の電気伝導度が大幅に向上しているのが確認できた。酸化亜鉛素子の電気伝導度は素子の緻密さと密接に関係しているため[6]、粒子速度の高速化により皮膜内粒子の緻密性が向上､それにより皮膜の電気伝導率が増加したため、膜厚あたりの発電量が向上したものと考えられる。

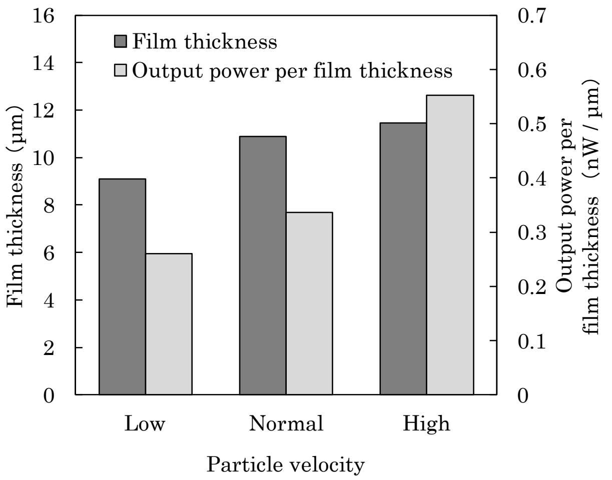


Fig.3　Comparison of the thin film thickness and output power per film thickness by the conditions of particle velocity

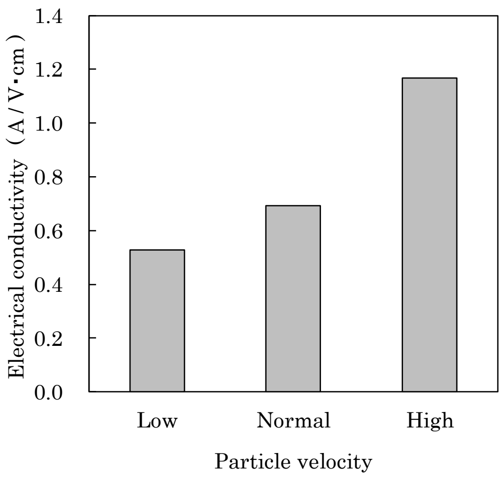


Fig.4　Comparison of the electrical conductivity by conditions of particle velocity

3. 3　粒子温度条件による性能評価

3. 1 および 3. 2 の結果を踏まえた上で溶射距離を 120mm、粒子速度を高速条件に固定し、粒子温度を変更したときの膜厚と膜厚あたりの発電量の関係を Fig.5 に示す。高温になるにつれ、膜厚及び膜厚あたりの発電量が増加した。3. 2 での調査結果と比べ、条件変更による膜厚の変動量が著しかった。粒子の高温化により粒子の軟化が進んだため、溶射歩留まりの向上に至ったと考えられる。また、膜厚あたりの発電量も増加していることから、皮膜内粒子の緻密さも向上していると推察できる。

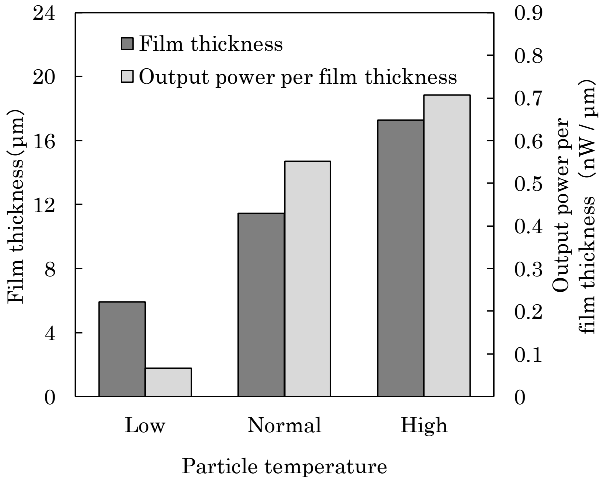


Fig.5　Comparison of the thin film thickness and output power per film thickness by conditions of particle temperature

3. 4　スラリー供給量による性能評価

スラリー供給量を変化させたときの膜厚と膜厚あたりの発電量の測定結果を Fig.6 に示す。供給量を 2 倍にすることで、膜厚は低下したが、溶射皮膜の発電量は通常供給条件での皮膜と同等であったため、膜厚あたりの発電量はおよそ 2 倍まで向上した。

スラリー供給量を 2 倍にしたことで溶射フレームによる粒子への加熱量が減少したため粒子温度が低下、3. 3 の結果と同様に歩留まりおよび膜厚の減少に繋がったと思われる。しかし、膜厚あたりの発電量は粒子温度が低下している可能性があるにもかかわらず向上していた。この点については、今後溶射皮膜構造の観察など精査を行っていく必要がある。

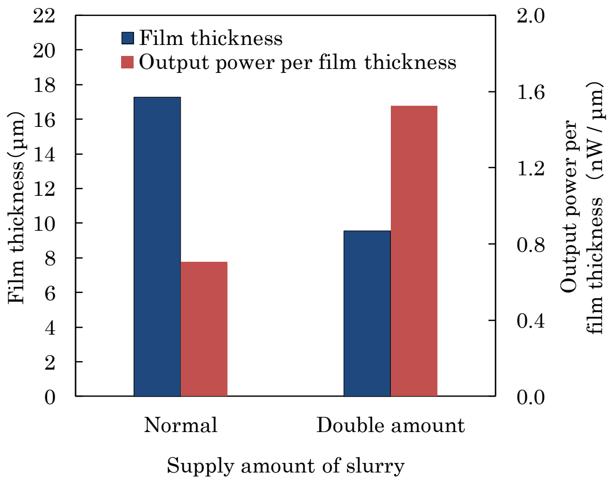


Fig.6 Comparison of the thin film thickness and output power per film thickness by the conditions of supply amount of slurry

各溶射条件の調整による、性能の比較結果を Fig.7 に示す。条件調整の前と比べ、膜厚は 1.38 倍、発電量は 93.6 倍、膜厚あたりの発電量は 67.7 倍向上した結果が得られた。

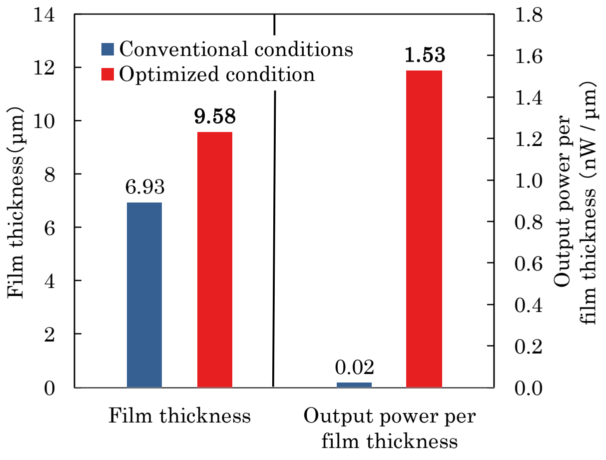


Fig.7 Performance comparison before and after condition setting

４．基板材料を変更した場合の ZnO 溶射

アルミナ基板に溶射した皮膜について、SEM/EBSD による結晶相分析結果を Fig.8 に示す。相分析において、スピネル相である $ZnAl_2O_4$ の生成が見られた。基板である Al_2O_3 と、溶射した Al-doped ZnO 皮膜との間で反応した結果で生成されたものと思われる。バルク体においても、過剰な Al のドープにより電気伝導性の低い $ZnAl_2O_4$ が生成され、電導を妨げることが知られている [1]。皮膜内に存在している $ZnAl_2O_4$ により、Al-doped ZnO 溶射素子の導電性の低下が懸念される。

この分析結果を受け、溶射基板を ZrO_2 に変更し、Al-doped ZnO の溶射を行った。ZrO_2 上へ溶射した皮膜の SEM/EBSD 組成分析結果を Fig.9 に示す。結果として、Al_2O_3 基板へ溶射した際に見られたスピネル相の発生は見られなかった。

$ZnAl_2O_4$ 相が見られないことから、基板を Al_2O_3 基板から ZrO_2 基板へと変更することで、Al-doped ZnO 溶射皮膜の更なる電気伝導性および発電性能の向上が見込まれる。

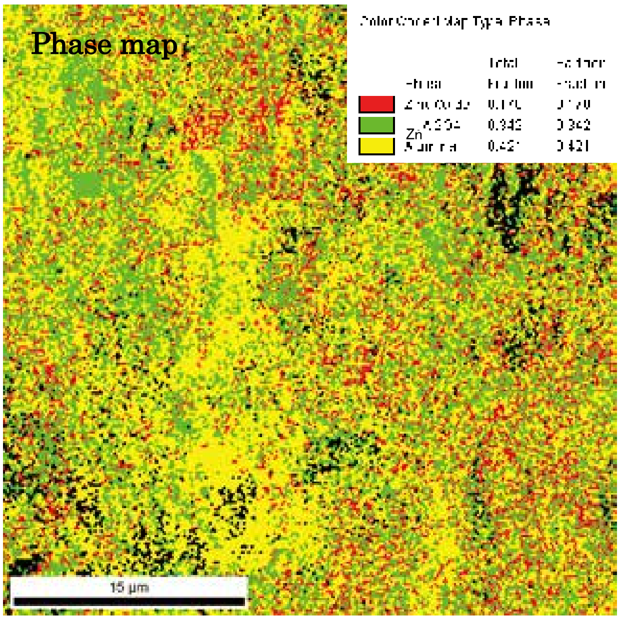


Fig.8 Results of composition analysis by EBSD for Al-doped ZnO film on Al_2O_3 substrate

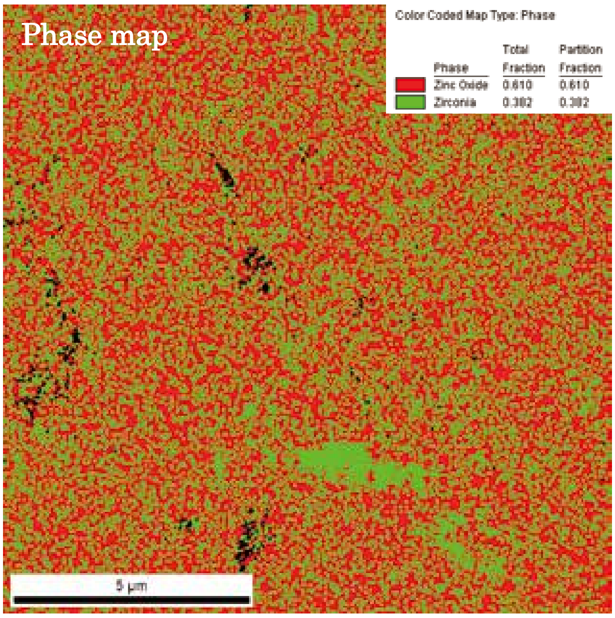


Fig.9 Results of composition analysis by EBSD for Al-doped ZnO film on ZrO_2 substrate

５．まとめ

アルミナ基板上への導電性酸化亜鉛溶射について各種溶射条件を設定して素子の溶射作製を行い、以下の知見が得られた。

1) Al-doped ZnO の溶射において、溶射条件の調整により、溶射素子皮膜の膜厚および発電量の向上が可能である。
2) Al-doped ZnO の溶射距離を近づけることで、溶射皮膜の膜厚と膜厚あたりの発電量が向上する。
3) Al-doped ZnO の粒子速度を上げることで、皮膜の緻密さが向上し、溶射皮膜の膜厚あたりの発電量が大幅に向上する。
4) Al-doped ZnO の粒子温度を上げることで、溶射皮膜の膜厚が大幅に向上する。
5) Al_2O_3 基板上に Al-doped ZnO を溶射すると非導電性のスピネル相 ($ZnAl_2O_4$) が生成される。基板材料を ZrO_2 に変更することで $ZnAl_2O_4$ の生成を抑えることが可能である。

今後は、n 型素子の更なる性能向上のため、スラリー濃度などの本報告で行わなかった溶射条件の調整、および ZrO_2 基板への溶射試験を行う。また、実用化を見据えたモジュール設計、とりわけ、溶射の特徴を利用した従来では作製が困難な特殊形状のモジュール作製などを行っていく。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務の結果得られたものです。また、本研究は、九州大学総合理工学府 大瀧研究室と九州工業大学工学部機械知能工学科 宮崎研究室の多大なるご協力をいただいております。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。

参考文献

1) M.Ohtaki et al：J.Appl.Phys. ,79,1816(1996)
2) 増住大地, 野村大志郎, 坂口昇平, 藤田和憲, 永吉英昭：フジコー技報 20 (2012) 45
3) 増住大地, 野村大志郎, 志賀真, 永吉英昭：フジコー技報 22 (2014) 39
4) 増住大地, 野村大志郎, 志賀真, 永吉英昭：フジコー技報 24 (2016) 30
5) 田中泰徳, 福本昌宏：溶接学会論文集 第 19 巻第 3 号 (2001) p.440
6) 安達 智彦ほか：滋賀県工業技術総合センター研究報告 p.37 (2010)

新　製　品　｜　新　技　術

小型消臭除菌器「キラ・エアー」（登録商標 kila air）

1．はじめに

2013 年に靴等の消臭除菌グッズとして弊社が開発した「キラ・クリーン」（登録商標 kila clean）という製品があります（図 1 参照）。キラ・クリーンは、吸着剤であるゼオライトの表面に、可視光型の光触媒と抗菌金属を配合し、弊社独自の溶射技術でコートした光触媒ペレットを使っています。使用例としては、1日使用した靴に、キラ・クリーンを一晩入れておくことで、いやな臭いを吸着・除菌してくれます。通常の消臭剤と違うところは、臭いの吸着力が弱まったら（概ね 1 か月経過後）、洗濯物を干すように、直射日光に1日天日干しすれば、吸着力が回復し、繰り返し使えるという点です。キラ・クリーンは、発売後、徐々に人気が広まり、累計販売個数は約 8 万セットを数えるまでになっています。お値段がお手頃で（2 個 1 セットで、税抜き 1,000 円）、色が 7 色と選べるのも人気の秘密かと考えています。

そんな中、お客様からは、「靴箱全体を消臭できないか？」というニーズを頂くようになりました。その他にも冷蔵庫や、クロゼットでも使いたいといったお話をお聞きするにあたり、今回の「キラ・エアー」の開発を進めることになりました。

図 1　キラ・クリーン

2．製品コンセプト

1）ターゲットユーザーと使用場所

メインターゲットは 30 代~40 代の働く女性とし、想定した主な使用場所は次の 3 つを考えました。

① 靴箱
② ロッカー（特に女子ロッカー）
③ クロゼット

自分では気にならなくとも、周りの方や来客された方が、ひょっとすると気にしているかもしれない…そんな不安はありませんでしょうか？　エチケットとして、気軽に置いて使って頂けるものを目指しました。空間の大きさとしては、上記想定使用場所から、約 200L ということにしました。そうなると、それだけの空間を消臭するにはファンが必要です。また、こういった場所にはコンセントは無く、乾電池式か充電式ということになりますが、コストの関係から乾電池式を前提としました。

2）気軽に買える価格

消臭剤は数百円で手に入りますので、ランニングトータルコストで安くなることを念頭におきました（天日干しをすれば繰り返し使えますから、2 年なら 2 年使った時に、一般の消臭剤より安くなること）。しかし、いくら計算上、トータルコストが安くなっても、先ずは購入時の価格が一番重要です。そこで、3 千円を切る価格を目指しています。

3）かわいらしいデザイン

メインターゲットは 30 代~40 代の働く女性ですから、手に取って頂くには、デザイン的にかわいいことが、重要と考えました。また、化粧箱にも、“かわいさ”をおろそかにしないようにしました。

4）性能

使用想定場所から、アンモニアや酢酸の臭いが競合他社の製品よりも素早く消臭できることを目指しました。

3．F社との協業

前述のコンセプト通り、200L の空間の空気を効率よく循環させる必要があります。そこで、弊社が、小型のファンモーター設計等に関して、日頃からご指導を頂いている国立米子工業高等専門学校 機械工学科の大塚 茂教授にご相談したところ、広島にありますF社との協業をご提案頂きました。その後、F社との協議を重ねた結果、大塚先生が設計されたファンが使われているF社の部品（ファン、モータ、基板等含む）を、ご提供頂けることになりました。

このことにより、開発期間を大幅に短縮することが可能になるとともに、信頼できる部品を使わせて頂くことができることとなりました。

4．開発にあたって

１）性能

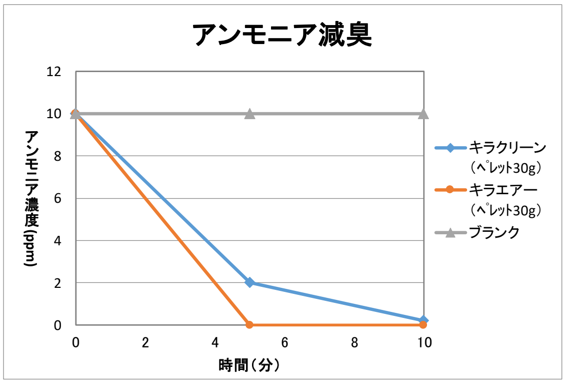


図２　キラ・クリーンとキラ・エアー（3L）

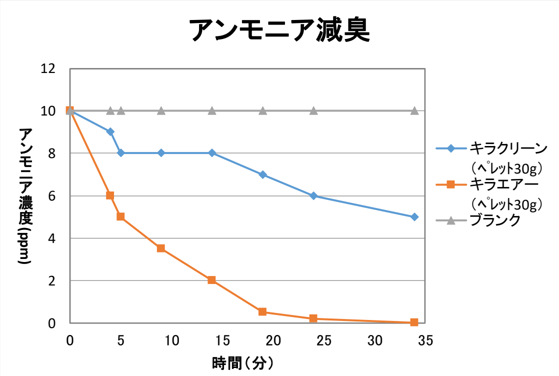


図３　キラ・クリーンとキラ・エアー（30L）

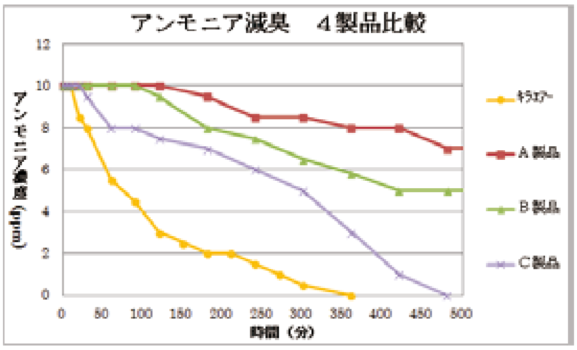


図４　競合他社製品との性能比較（200L）

Ｆ社からご提供頂くファン、モーターの使用を前提とし、200L の空間を効率よく消臭するのに必要な光触媒ペレット量（キラ・クリーンと同じもの）を算出しました。性能評価としては、靴箱やロッカーの臭いを主対象としていることから、アンモニアを指標としました。図２、３に示すように、3L という小さな空間では、キラ・クリーン（ファン無し）とキラ・エアー（ファン付き）では、吸着能力にそれほどの差はありませんが、30L と空間が大きくなるに連れて、歴然とした差が出て来ます。その後、主対象である 200L におけるアンモニア減臭について、競合他社との比較テストを実施していきました（図４参照のこと）。
上記の通り、アンモニアについては、かなり顕著な減臭性能の差が出ることがわかりました。

２）吸着力の回復

キラ・クリーンと同じく、吸着力を回復させるため、定期的に天日干しをする必要があります。その期間はどの程度が良いのか？これは難しい問題で、臭いガス種や濃度、また、それが発生する頻度は様々です。その為、この計算についても、やはり人がかく汗に含まれるアンモニアを基準に計算を行いました（表１参照）。

同時にアルカリ乾電池の寿命も、ほぼ２か月である為、「電池が切れたら、光触媒ペレットも天日干し」ということを標準としました。

表１　キラ・エアーの天日干しタイミング

製品	足裏の1日の汗の量	汗の成分中のアンモニアの量	靴を履く時間が8h/日とすると	履いた靴を靴箱に入れる頻度	ペレット		飽和期間	天日干し目安
					量	吸着量		
キラクリーン	約200ml	約17mg	約5.7mg	－	30g	120mg以上	21日	1ヶ月
キラエアー	同上	同上	同上	3人家族で、皆、毎日は土間に置いたままで、一週間に一回、靴箱の中の別の靴と履き替えるとする。→毎週、靴箱に持ち込まれるアンモニア量は、5.7mg×3人=17.1mg	44g	176mg以上	10.2週	2ヶ月

5．デザイン

皆様に手にとって頂く為には、デザインの良さも重要です。いくつかのデザインを試作し、女性を対象としたユーザーヒアリング会を開催するなどして、デザインを固めていきました。化粧箱については、流通業者の意見が随分と参考となりました（図５、６参照）。

図５　キラ・エアー外観

図６　化粧箱

6. まとめ（所感）

商品開発は、最終的にはユーザーの皆様に使ってもらって、なんぼのものです。その為には、技術以外の部分（価格、デザイン、宣伝広告など）も疎かにはできないことを開発を通じて感じました。今後、沢山の方が手にとって頂けることを、開発者として願っています。

問い合わせ先

光触媒事業企画部

担当：江藤　武

TEL　093-871-3724

FAX　093-884-0048

技術開発センター

担当：裵　銀榮

TEL　093-871-0761

FAX　093-882-0522

話題

第７回ものづくり日本大賞特別賞を受賞

ものづくり日本大賞
特別賞

第７回「ものづくり日本大賞」において、「鉄鋼圧延用ロールの省エネ、低コストを実現する世界初の再生技術・摩擦圧接技術の開発」により山本会長（中央の世耕経済産業大臣の左隣）、以下４名がものづくり日本大賞特別賞を受賞しました。

「ものづくり日本大賞」は、日本の産業・文化の発展を支え、豊かな国民生活の形成に 大きく貢献してきた「ものづくり」を、着実に継承し、さらに発展させていくため、経済産業省他の４省連携により、2005年８月に創設され、今回で７回目を迎えます。

受賞案件の概要は、以下の通りです。

①ロールの再生技術

連続鋳掛鋳造法を用いて、廃棄ロールの胴部芯材に硬質な外層を再形成する技術で、再生したロールは、新品と比べ同等以上の高品質、20％以上のコスト削減、納期1/3の短縮化を実現、更には二酸化炭素の排出量を55％削減、希少金属のリサイクルなど、環境にも優しいメリットがあります。

②摩擦圧接技術

ロールの胴部の両側に軸部を摩擦圧接する技術で、従来の軸部を溶接するロールと比べ生産効率４倍、疲労強度1.32倍、引張強度1.15倍の接合を実現しています。

今回の受賞を励みとして、全社一丸となって、先進的、革新的な技術開発に更に邁進し、社会貢献に努めて参ります。

平成30年春の叙勲で 山本会長が旭日小綬章を受章

平成30年春の叙勲において、山本会長が長年の鉄鋼業界への貢献により「旭日小綬章」を受章しました。

この度の山本会長の叙勲は、これまでフジコーに関わっていただきました関連業界や関係者の方々のご指導・ご鞭撻があってこそ受章できたものであり、皆様方に心より感謝申し上げます。

引き続き今回の叙勲に恥じないよう、全社結束して、社会の為に尽くして参ります。

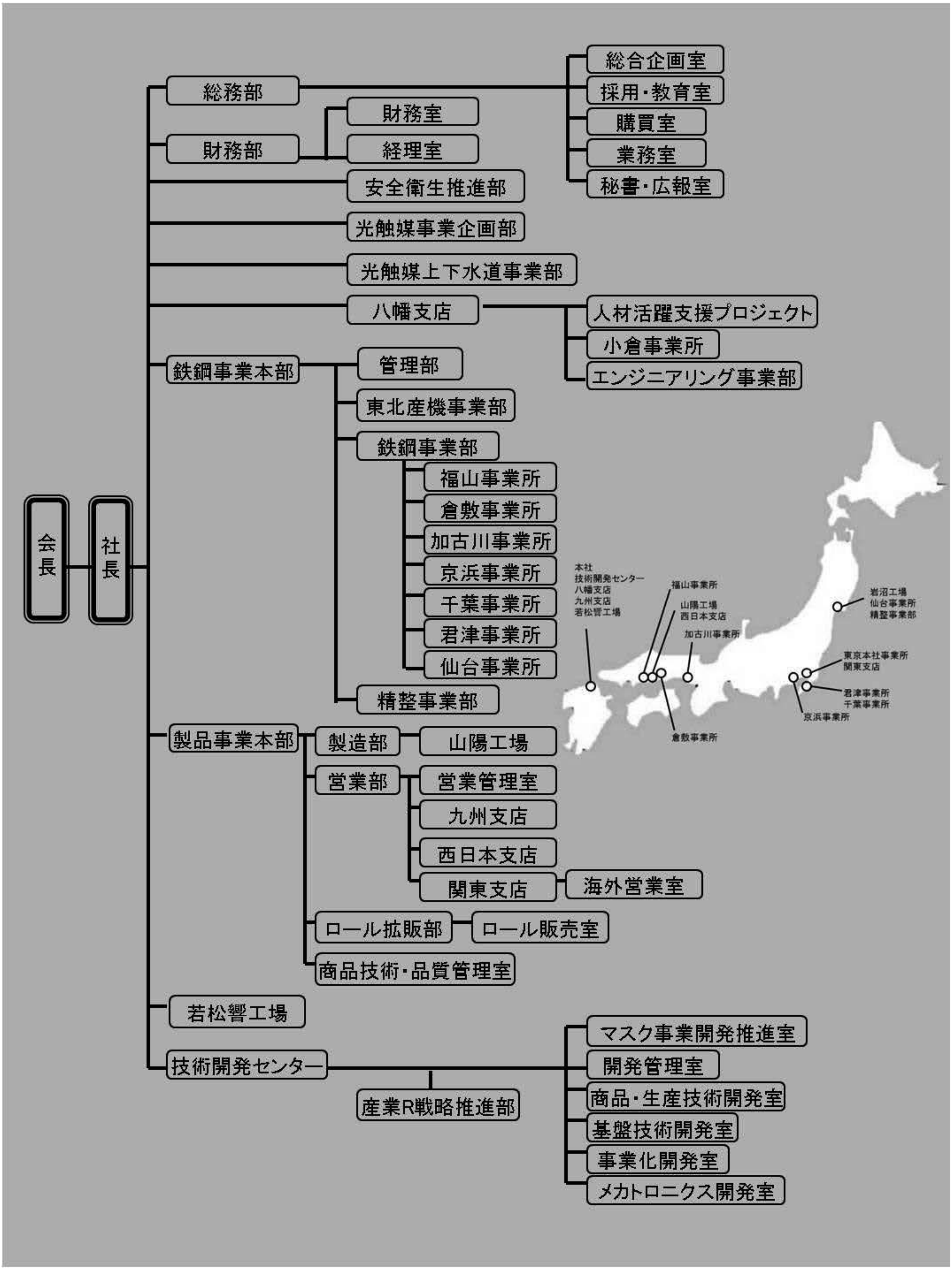
今後とも皆様方のご支援・ご協力、そしてご指導・ご鞭撻の程、よろしくお願い申し上げます。

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30年10月1日現在



FUJICO　事業所・工場所在地

平成 30 年 10 月 1 日現在

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

□東京本社事務所
〒104-0032 東京都中央区八丁堀 2 丁目 11 番 7 号
MC 八丁堀ﾋﾞﾙ 7 階
☎ 03-3537-2450　FAX 03-5541-8300

□技術開発センター
〒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
□岩沼工場
〒989-2421 宮城県岩沼市下野郷字新南長沼 87-1
☎ 0223-24-2450　FAX 0223-29-2084

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

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

■事業所
□仙台事業所
〒983-0001 宮城県仙台市宮城野区港 1 丁目 6-1
JFE スチール株式会社　棒線事業部　仙台製造所構内
☎ 022-258-4182　FAX 022-258-4183

□君津事業所
〒299-1141 千葉県君津市君津 1 番地
新日鐵住金株式会社　君津製鐵所構内
☎ 0439-52-0497　FAX 0439-52-0498

□千葉事業所
〒260-0835　千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地
JFE スチール株式会社 東日本製鉄所 千葉地区構内
☎ 044-288-5565　FAX 044-288-5563

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

□加古川事業所
〒675-0137 兵庫県加古川市金沢町 1 番地
株式会社神戸製鋼所　加古川製鉄所構内
☎ 0794-35-0393　FAX 0794-35-9641

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

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

■八幡支店
□小倉事業所
〒803-0803 福岡県北九州市小倉北区許斐町 1 番地
新日鐵住金株式会社　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（山陽地区）
〒719-0253 岡山県浅口市鴨方町鳩ヶ丘 1-1298
山陽工場内
☎ 0865-45-9255　FAX 0865-45-9657

□西日本支店（関西地区）
〒530-0001 大阪市北区梅田 2 丁目 5 番 6 号
桜橋八千代ﾋﾞﾙ 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
伏見ﾌｼﾞﾋﾞﾙ 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 八丁堀ﾋﾞﾙ 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 スチール株式会社　棒線事業部　仙台製造所構内
☎ 022-786-1451　FAX 022-786-1451

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

□株式会社　フジケア
〒803-0826 福岡県北九州市小倉北区高峰町 3 番 3 号
☎ 093-562-1112　FAX 093-562-1175

□株式会社　マスクフジコー
〒803-0826 福岡県北九州市小倉北区馬借 1 丁目 5-18
ランドスペース馬借 2F
☎ 093-513-2450　FAX 093-513-2453

フジコー技報－tsukuru No.26　平成30年12月１日

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

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

独創的技術と信頼で世界に拡がる

FUJICO

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