



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。

博多独楽

■解説

独楽の日本での歴史は、中国から子どもの玩具として竹製の唐ゴマが伝来したおよそ1300年前が始まりです。初めての日本発祥ゴマと言われる「博多独楽」の誕生は、17世紀後半。木台に鉄芯を打ち込む「心棒」をもっているのが特徴です。その「心棒」によって回転時のバランスが保ちやすく、少ない振れでよく廻るので、独楽自体の可能性を飛躍的に向上させ、「曲芸独楽」の文化を生み出す起源にもなりました。

(表紙写真 福岡県提供)

目次

巻頭言	・フジコー技報第27号によせて 鉄と共に生きる ～神戸製鋼所における鉄づくりとフジコー様との絆～ 株式会社神戸製鋼所 専務執行役員 加古川製鉄所長 宮崎 庄司	1
随想	・フジコー技報第27号によせて 人生感意気、功名誰復論 公益財団法人 福岡県産業・科学技術振興財団 産学コーディネーター 大塚 雅則	4
技術解説	・多合金白鑄鉄のマイクロ組織制御と耐摩耗性に及ぼすマイクロ組織の影響 久留米工業高等専門学校 材料システム工学科 教授 山本 郁	6
	・固形分散粒子を含まない溶液からの亜鉛系複合電析 九州大学大学院 工学研究院 材料工学部門 教授 中野 博昭	12
	・オゾンを酸化剤とした触媒酸化技術の原理と応用 九州大学大学院 総合理工学研究院 教授 永長 久寛	17
	・大気圧低温プラズマの装置開発と表面処理応用 東京工業大学 未来産業技術研究所 准教授 沖野 晃俊	22
技術論文	・CPC法による熱間圧延用ワークロールの材質改善 園田 晃大、近藤 加寿心、姜 孝京、永吉 英昭	28
	・Fe-75%Si合金を用いた溶湯浸透法によるSiC反応焼結体の作製 花田 喜嗣、肖 陽	34
	・光触媒材料の表面水酸基がガス分解性能に及ぼす影響 裴 銀榮、樋口 友彦	42
	・多層式ガス分解試験機を用いた単ガス成分における分解性能 藤井 恵理子、坂口 昇平、大久保 麻衣、姜 孝京	50
	・円筒形色素増感太陽電池を電源としたオフグリッドセンサーの開発 野村 大志郎、阪本 和彦、姜 孝京、永吉 英昭	56
	新製品・新技術	・浄化槽用脱臭機 大野 京一郎、牟 用煥
・空気消臭除菌装置 「Blue Deo (ブルーデオ)」 ～富士の美風シリーズ～ 柴田 将貴、濱崎 啓司		63
・光触媒産業用脱臭装置 (し尿処理脱臭製品) 川場 充		66
話題	・新技術開発センター開所のお知らせ 福田 隆三	68
運営組織図		70
事業所・工場所在地		71

CONTENTS

Foreword	Shoji Miyazaki	1
Memoir	Masanori Ohtsuka	4
Commentary	• Microstructure Control and Influence of Microstructure on Abrasive Wear Resistance of Multi-component White Cast Iron Kaoru Yamamoto	6
	• Zinc Composite Electrodeposition from Solid Particle-free Solution Hiroaki Nakano	12
	• Principle and Application of Catalytic Oxidation Process Using Ozone Hisahiro Einaga	17
	• Development of Atmospheric Low-Temperature Plasma and Application to Surface Treatment Akitoshi Okino	22
Technical Paper	• Material Improvement of Roll for Hot Rolling by Using CPC Process Akio Sonoda, Kazusi Kondou, Hyo-Gyoung Kang, Hideaki Nagayoshi	28
	• Fabrication of Reaction Sintered SiC Ceramics by Infiltration of Fe-75%Si Alloy Melt Yoshitsugu Hanada, Yo Sho	34
	• Influence of Surface Hydroxyl Group of TiO ₂ Nanoparticles for Photocatalytic Degradation Eunyoung Bae, Tomohiko Higuchi	42
	• Decomposition Performance of Single Gas Using Multi-layered Decomposition Reactor Eriko Fujii, Shohei Sakaguchi, Mai Ohkubo, Hyo-Gyoung Kang	50
	• Development of Wireless Sensor with Cylindrical Type Dye Sensitized PV Cells Daishiro Nomura, Kazuhiko Sakamoto, Hyo-Gyoung Kang, Hideaki Nagayoshi	56
New Products and New Technology	• Deodorizing Machine for Septic Tank Kyoichiro Ohno, Yong-Hwan Mo	61
	• Blue Deo Masaki Shibata, Keiji Hamasaki	63
	• Photocatalyst Deodorizing System for Sewage Disposal Mitsuru Kawaba	66
Topics	• Notification of Transfer of New Technology Development Center Ryuzo Fukuda	68
Organization		70
Address		71

フジコー技報第27号によせて

鉄と共に生きる

～神戸製鋼所における鉄づくりとフジコー様との絆～

株式会社神戸製鋼所
専務執行役員
加古川製鉄所長

宮崎 庄司
Shoji Miyazaki



1. はじめに

元号が変わり「令和」の初回を飾る「フジコー技報 第27号」に寄稿する機会を頂き、感謝致します。

また、合わせて、長年にわたり弊社（神戸製鋼所）加古川製鉄所の安定稼働達成にご尽力頂いていることに対して重ねて感謝申し上げます。

本稿では、弊社における鉄づくりの物語（過去、現在、未来）を通じて、「株式会社フジコー」様との関わり（絆）について語らせて頂きたいと思えます。

一企業の話ではありますが、鉄づくりの現場で生きている者の「思い」を汲み取っていただければ幸いです。

2. 過去

弊社における高炉一貫製鉄所の歴史は、昭和32年5月の灘浜第一期工事（現在の神戸製鉄所）の着工により始まりました。この工事は、六甲山系の丸山と天神山の土を削って海面を埋め立てるといふ、当時の原口忠次郎・神戸市長のアイデアによって進められました。一方、製鉄所の象徴である高炉は、八幡製鉄所から設計図を購入すると共に技術者を嘱託として迎え、建設工事をスタートしたそうです。

そして、昭和34年1月16日、当初計画からは約4ヶ月遅れて第一高炉の火入れ式を迎えました。全社員の悲願であった銑鋼一貫体制のスタートを祝福するかのように晴れ渡った空の下、外島健吉・第九代社長の手で付火材に神火が移され、万歳三唱の渦の中、高炉は稼働しました。

高炉の稼働は当時の社員に多大な活力を与えたようで、製鋼課に所属していた永井親久氏（後の副社長）などは“高炉見学”と称し同僚と共に塔頂まで登り、「万歳！頑張れ！灘浜一号高炉！」「俺たちもやるぞ」と蛮声をあげたと云います。高度経済成長下で働く人々のエネルギーを感じるエピソードです。

こうした神戸での経験を踏まえ、更なる飛躍を目指して加古川製鉄所の建設が進められ、昭和45年8月7日に第一高炉の火入れ式を迎えるに至りました。

周知の通り、製鉄所の操業は個社で全てを賄えるものではなく、多くの会社の協力（製品・サービスの提供）があって初めて成立します。この加古川製鉄所の稼働のタイミングで多くの企業に参入して頂くことになりましたが、その中でキラリと光る技術で存在感を放ったのが、「株式会社フジコー（当時は「富士工業所）」様でした。高炉の火入れに先立ち、昭和45年2月に製鉄所の敷地内に事業所を開設し、鑄型修理を手始めに、以降50年間の長きにわたり苦楽を共にするパートナーとなったのです。

3. 現在

30余年続いた「平成」が終わり、「令和」の時代厳台まりました。

振り返ると「平成」の鉄鋼業界は、“構造改革の時代”であったと言えます。

「昭和」の時代から、所謂「鉄鋼大手5社」と呼ばれる時代が長く続いてきましたが、令和元年

の現在においては当社のみが他社との統合・合併を行わず独立独歩の経営を行っているという状況にあります。

中国の影響などによる慢性的な供給能力過剰によって価格競争が激化する中で、業界において統合・合併が進む中、弊社は平成29年10月末に神戸製鉄所の上工程設備(高炉～連続鋳造)を休止し、これを加古川製鉄所に集約しました。これにより、加古川製鉄所の上工程設備の稼働率向上並びに受注構成の最適化による収益改善と、景気後退局面における低稼働率下での収益性の改善を果たしました。

元々、弊社の鋼材事業は、規模で勝負するビジネススタイルではありませんでしたが、上工程を集約した後は、今まで以上に技術、製品、サービスの高付加価値化と独自のビジネスモデルの構築により一層の差別化を図る中で、お客様を始めとしたステークホルダーにその存在価値を認めてもらう必要があります。

差別化を図るための手段の中でも「製鉄所における生産技術」は、「より良いものを、より安くつくる」ということだけに止まらず、暗黙知的な要素を多く含むことから、「他社に真似され難い持続性のある競争力の源泉」であるという意味においても非常に重要だと考えています。

特に、ここ数年間は原燃料の品位低下及び高コスト化、製品に求められる品質・機能の高度化が進む中で、これを高効率且つ高歩留で生産する技術開発を進めると共に、上工程集約を成功に導くための基盤技術の確立に力を注いでいます。

こうした中、フジコー様においては、量的成長から質的成長への転換を図る中であって、業界トップレベルのハードフェーシング技術を武器に最重要設備における「焼結機1次クラッシャーの製作」、また、高度な保全力「3号連鋳本体ロールスタンド分解整備」・エンジニアリング力で、弊社の特殊鋼線材や自動車用薄板ハイテン材などの「特長ある製品」の安定生産に対して大きな貢献を果たしています。

4. 未来

鉄づくりにおける製鉄所(生産技術)の役割は、今後その重要性を更に増すと考えています。

その理由のひとつは、世界的な環境問題に対する意識の高まりにより、(製品としての品質・機能だけではなく)「鉄のつくり方(製法)」自体に大きな価値が生まれる時代が到来すると考えるからです。

低炭素社会への移行に伴い、産業部門の中でもCO₂排出量で多くの割合を占める鉄鋼業に対する排出量低減要求は益々厳しいものになっていく筈であり、地球環境にやさしい方法で製造した鉄は一種のブランド製品となり、これを優遇する投資家やお客様が増えていくものと考えています。

理由のふたつ目は、少子・高齢化社会への移行に伴う働き手の多様化に対応していかなければ、24時間連続操業が必須条件である一貫製鉄所を維持することが困難となる世の中が到来すると考えるからです。

IoTやAIロボット等の導入によるスマート工場化をどの程度の水準にまで引き上げることができるかが、生産拠点としての生き残りを決定付ける条件にもなってくると考えます。

製鉄所の生産技術が持つ本来的な意義・役割に加えて、以上のような社会的な要請を背景として、「生産技術の優劣」が競争力の優劣を多く左右する時代となっていく筈であり、その重要性を認識した上で効果的な開発・改善の推進を推進していく必要があります。

その重要なパートナーとして、フジコー様の存在があると考えています。

- ・「挑むこと」「変わること」を是とする前向きな気質。
- ・技術開発に力を入れ、実際に時代の要請に応える技術、製品、サービスを数多く生み出してきた実績。
- ・そして何よりも、人と人の絆を大切にする創業以来の企業精神。

どれをとっても素晴らしく、新しい時代のパートナーとして、今まで以上に頼もしい存在になっていくものと期待しています。

5. 結びに

元号が変わる時、人々のマインドもリセットされ、世の中に変化が生まれると言います。私達は、そうした新しい時代においても柔軟に対応して、この業界で「山椒は小粒でもぴりりと辛い」という存在となると共に、これまで以上に社会から必要とされる事業体になることを目指します。

その実現のためには、50年来のパートナーであるフジコー様のご支援とご協力が不可欠であり、今後も良好な関係を維持・発展していきたいと考えています。

そして、力を合わせて、この加古川の地から、世の中の為になる製品を1トンでも多く送り出していきたいと考えています。

【履歴書】

みやざき しょうじ

宮崎 庄司

生年月日 昭和37年 11月12日

【学歴】

昭和60年 3月 九州大学 卒業

【略歴】

昭和60年	4月	株式会社神戸製鋼所 入社
平成20年	10月	鉄鋼部門 神戸製鉄所 条鋼圧延部長 兼 鉄鋼部門 加古川製鉄所 線材部長
平成23年	4月	鉄鋼事業部門 神戸製鉄所 線材条鋼技術部長
平成24年	10月	鉄鋼事業部門 神戸製鉄所副所長 兼 鉄鋼事業部門 神戸製鉄所 線材条鋼技術部長
平成25年	7月	鉄鋼事業部門 神戸製鉄所副所長 兼 鉄鋼事業部門 技術総括部担当部長
平成26年	4月	理事、鉄鋼事業部門 加古川製鉄所副所長
平成27年	4月	執行役員 神戸製鉄所長
平成29年	4月	常務執行役員 神戸製鉄所長
平成30年	4月	専務執行役員 加古川製鉄所長
		現在に至る

随 想

フジコー技報第27号によせて

人生感意気、功名誰復論

過日、永吉センター長に新技術開発センターをご案内いただいた際、最初に「社訓第1条、常に夢と計画性を持ち人生意気に感ずべし」が、株式会社フジコーの大切な信条であるというお話を伺いました。

この「意気」という言葉には、やり遂げようとする強い気持ちが込められており、覚悟のようなものを感じました。

少し調べてみますと、魏徴（ぎちょう）の詩『述懐』に「人生感意気、功名誰復論（人間というものは意気に感じてこそ動くものだ。功名など誰が問題にするものか。）」とあり、群雄割拠する唐の時代に魏徴が天子の命を受け、まさに函谷関を越え敵地に赴く時の断固たる決意を詠んだものと言われています。

人生意気に感じて人生を切り拓いていくには、魏徴が天子の命を受けたように、共感できる人物との出会いが大切なような気がします。振り返ってみますと、その後の展開に大きな影響を与えた出会いがありましたが、特にインパクトが強かった出会いについて、以下にご紹介させていただきたい思います。

関口睦夫先生（九州大学名誉教授）

関口先生は、分子生物学の草分け的存在で、DNA傷害の修復機構の解明で数多くの業績を残されました。

前職（一般財団法人化学物質評価研究機構）の日田研究所で化学物質の安全性試験に取り組み始めた頃、関口先生に分子遺伝学講座で研究員としての

公益財団法人
福岡県産業・科学技術振興財団
産学コーディネーター

医学博士 大塚 雅則
Masanori Ohtsuka



機会を与えていただき、その時の成果を論文（Ohtsuka, M., Y. Nakabeppu and M. Sekiguchi (1985) Ability of various alkylating agents to induce adaptive and SOS responses: A study with *lacZ* fusion. *Mutat. Res.*, 146, 149-154) にできたことは、その後の大きな励みとなりました。

神代正道先生（久留米大学名誉教授）

神代先生は、肝臓癌の病理で世界的に著名な病理専門医であり研究者ですが、日田研究所で実験動物を使って発がん物質の短期検出系の手法開発に取り組むことになった際に、RI施設を利用して実験を行う必要があったため、日田研究所から車で1時間の距離にある久留米大学医学部病理学講座に特別研究生として籍を置いて手法開発を進める機会を与えていただいたのが神代教授でした。

この手法開発の過程で何報か論文（Ohtsuka, M., K. Fukuda, H. Yano and M. Kojiro (1998) Immunohistochemical measurement of cell proliferation as replicative DNA synthesis in the liver of male Fischer-344 rats following a single exposure to nongenotoxic hepatocarcinogens and noncarcinogens. *Exp. Toxicol. Pathology*, 50, 13-17.など）を出すことができ、博士（医学）の学位を授与していただきました。

伊東信行先生（名古屋市立大学名誉教授）

伊東先生は、発がん物質の同定、発がん性検出の簡易手法の開発、発がんの化学予防など、多岐にわたって化学発がんの基礎的研究に取り組みました。

2001年から東京本部に異動し、独立行政法人新

エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）・委託事業「高精度簡易有害性評価システム開発（DNAマイクロアレイを用いる網羅的遺伝子発現解析手法を応用した新規発がん性予測手法の開発）」のプロジェクトマネージャーとしてプロジェクトの運営・管理を行うこととなりました。

この事業は化学発がんの第一人者である伊東先生をプロジェクト推進委員会の委員長に 5 年間続けましたが、プロジェクトの運営、毎年行った国内外の学会やシンポジウムでのプロジェクト成果の発表などで伊東先生に直接ご指導いただくことができました。

この大型プロジェクトに取り組むなかで、伊東先生から「大塚君は nice guy だ」と言っていただいたことが忘れられません。伊東先生は、大変残念ながら、2010 年にお亡くなりになりました。

これらの先生方は、常に何か目標を定め、前へ前へと進み続けてこられた方々でした。優れた研究業績だけでなく、多くの後進を育てられたことも共通しているようです。

それぞれの先生に出会えたことで、少しは研究マインドを受け継ぐことができたのではないかと思います。この研究マインドこそが、産学コーディネーターの原点でもあると考えています。

技術解説

多合金白鑄鉄のマイクロ組織制御と耐摩耗性に
及ぼすマイクロ組織の影響Microstructure Control and Influence of Microstructure on Abrasive
Wear Resistance of Multi-component White Cast Iron久留米工業高等専門学校
材料システム工学科
教授博士 (工学) 山本 郁
Kaoru Yamamoto

1. はじめに

多合金白鑄鉄は Cr、Mo、W、V 等の強い炭化物形成元素を多量に含有しており、凝固中に複数の高硬度な特殊炭化物が晶出するとともに、その後の熱処理によって基地も著しい二次硬化を示すことから優れた耐摩耗性を有する。このため、従来の高クロム鑄鉄に変わって鉄鋼熱間圧延用ロール材等の耐摩耗用材料に適用されている。本鑄鉄の優れた耐摩耗特性は晶出炭化物の種類や量および熱処理条件によって大幅に変化する基地組織に依存する。これまで本鑄鉄の凝固組織や状態図^{1)~6)}、熱処理特性^{7)~10)}、機械的特性^{11)~15)}に関して系統的な研究が行われている。しかし、耐摩耗特性とマイクロ組織との関係については十分に明らかになっていないと言いが難い。ここでは多合金白鑄鉄の主な構成相である晶出炭化物の種類や量および基地のマイクロ組織とアブレーション摩耗特性の関係について調査した結果について紹介する。

2. 凝固による炭化物の種類や形態の制御

Fig.1 に多合金白鑄鉄の主要元素である C、Cr、Mo、W および V 添加量を変化させた試料の凝固組織を示している。本研究における基本組成は Fe-2%C-5%Cr-5%Mo-2%W-5%V としている。基本組成試料については、基地中に共晶として MC および M₂C 炭化物が分散した組織となっている。炭化物形成元素であるこれらの合金元素添加量を変化させることで、組織中に晶出する炭化物の種類や量が変化する。合金元素添加量と凝固時に晶出する炭化物の種類や形態は武らの研究¹⁶⁾において C および V 添加量、C および W 等量の関係で示されており、

これらを参考することで晶出炭化物相の種類を制御することができる。

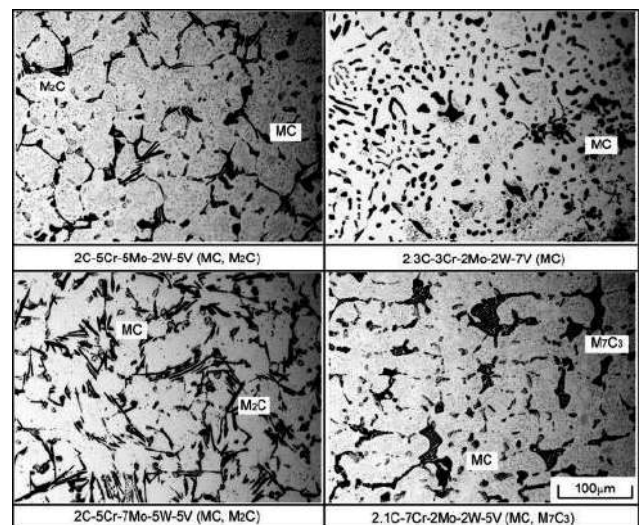


Fig.1 Microstructures of as-cast specimens.

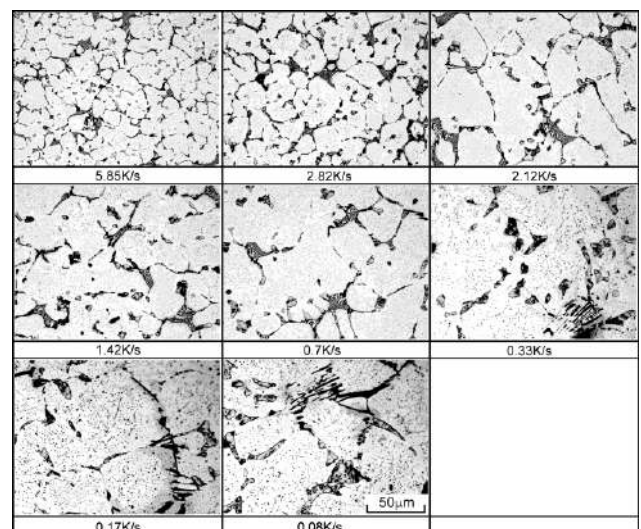


Fig.2 Microstructures of Fe-2%C-5%Cr-5%Mo-5.5%V alloy with various cooling rate.

凝固組織の大きさについては、Fig.2 に示す凝固時の冷却速度と凝固組織との関係からも分かるよ

うに、冷却速度の増加により凝固組織は微細化する。また、Fig.3 に晶出 MC 炭化物サイズと冷却速度の関係、Fig.4 に M_2C ラメラ間隔と冷却速度の関係を示す。冷却速度が大きくなると初晶オーステナイトのアームスペーシングが小さくなるだけでなく、共晶炭化物のサイズやラメラ間隔等も小さくなり、組織中に分散する炭化物の大きさも制御することができる。

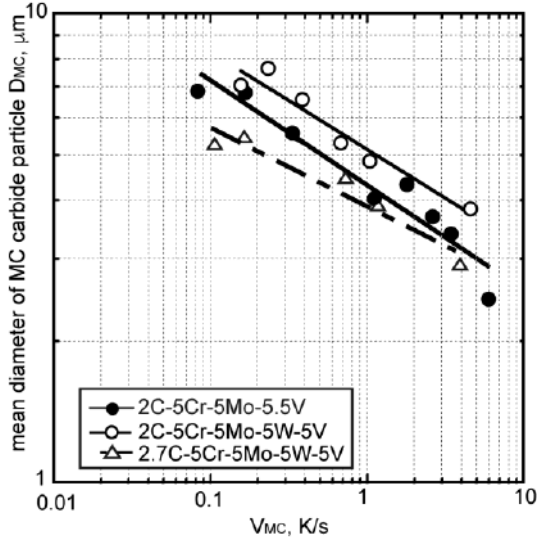


Fig.3 Relationship between mean diameter of MC carbide (D_{MC}) and cooling rate (V_{MC}).

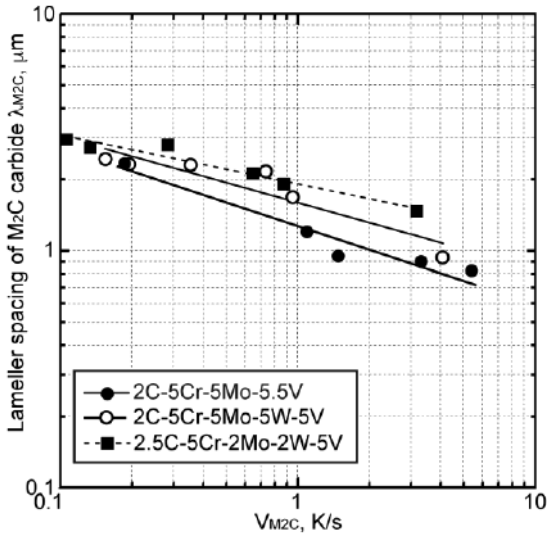


Fig.4 Relationship between lameller spacing of M_2C carbide (λ_{M_2C}) and cooling rate (V_{M_2C}).

3. アブレーション摩耗特性に及ぼすマイクロ組織の影響

ここでは、組織中に存在する炭化物および量を変化させた多合金白鉄を用いて二次元的なアブレーション

摩耗特性を評価するスガ式摩耗試験機を用いて実験を行なった結果を示す。

本鉄は焼入れおよび焼戻しの熱処理を行うので、熱処理特性についての一例を示す。基本組成試料を 1373K で 3.6ks 保持後強制空冷する焼入れ後、673~923K の各温度で 12ks 保持する焼戻し処理を行なった時のマクロ硬さおよび残留 γ 量 (V_γ) と焼戻し温度との関係を Fig.5 に示す。焼入れ硬さは約 800HV であるが、硬さは 673K 焼戻しにより一旦 700HV 程度に低下する。温度の上昇とともに増大して最高硬さを示した後、再び降下する。焼戻硬さが焼入れ硬さより高くなるのは、いわゆる焼戻し二次硬化である。一方、 V_γ については、焼入状態では約 30% 程度存在するが、焼戻温度の上昇とともに漸次減少し、923K では 5% 以下までに低下する。その他の試料についても焼戻硬さ曲線、 V_γ の変化と共に同様な傾向を示している。

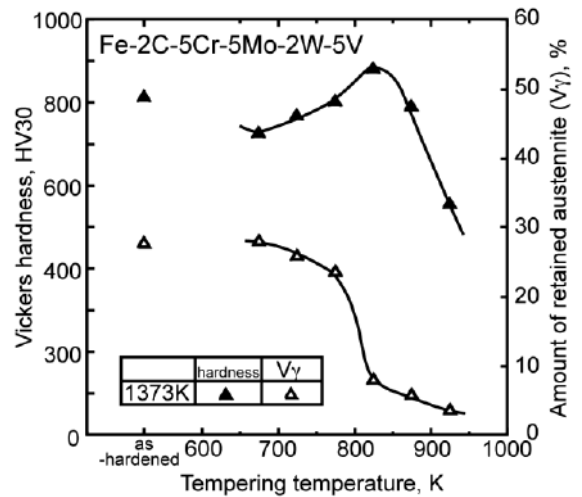


Fig.5 Relationship between hardness, amount of retained austenite (V_γ) and tempering temperature of Fe-2C-5Cr-5Mo-2W-5V alloy.

各試料について、焼入試料を最高硬さ (H_{Tmax}) を示す焼戻温度、硬さは同じではあるが、 V_γ が異なる H_{Tmax} より低い温度 (L- H_{Tmax}) および高い温度 (H- H_{Tmax}) でそれぞれ焼戻した試料について摩耗特性について調査した。摩耗試験結果の代表例として、各熱処理条件での基本組成試料 (Fe-2C-5Cr-5Mo-2W-5V) の結果を Fig.6 に示す。いずれの熱処理条件においても摩耗減量は摩耗距離の増加とともに直線的に増大する。熱処理条件別

に見ると、H-H_{Tmax} 試料で最も摩耗減量が多く、L-H_{Tmax} 試料で最も少ない。晶出炭化物の種類や量を変化させた試料の場合でも摩耗減量は摩耗距離に比例して増加し、また、熱処理条件と摩耗減量の関係は同様であった。

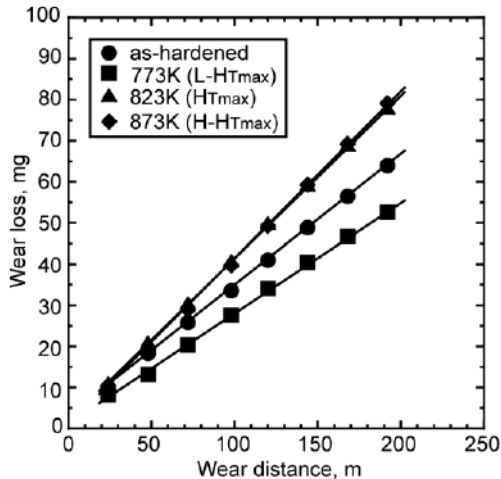


Fig.6 Relationship between hardness, amount of retained austenite (vg) and tempering temperature of Fe-2C-5Cr-5Mo-2W-5V alloy.

摩耗特性に及ぼす熱処理条件の影響を評価するために、摩耗減量-摩耗距離のグラフの傾き、つまり摩耗速度 (Rw:mg/m) を求め、試料のマクロ硬さとの関係として Fig.7 に示す。データには多少のばらつきはあるが、試料の種類や熱処理条件にかかわらず、Rw は硬さの上昇とともに減少し、耐摩耗性は向上することを示している。一方、Rw と熱処理試料の残留オーステナイト量 (V_γ) との関係を示す Fig.8 に示す。この場合、Rw は V_γ の増加とともに漸次減少する傾向にある。

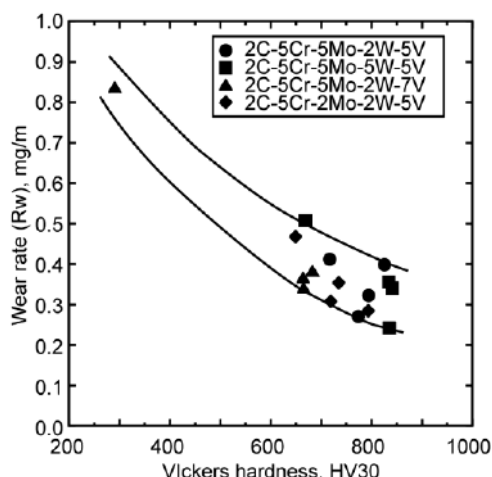


Fig.7 Relationship between wear rate (Rw) and amount of retained austenite (V_γ).

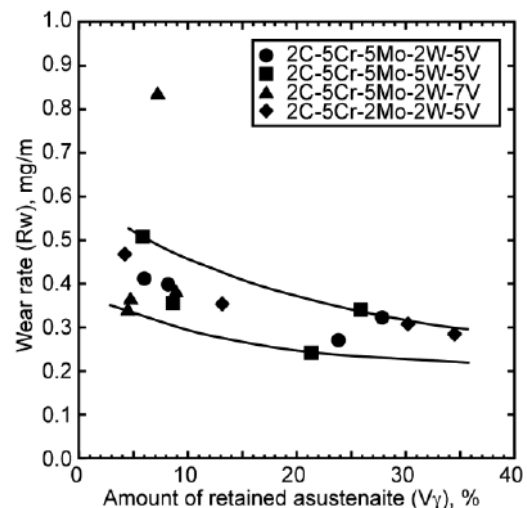


Fig.8 Relationship between wear rate (Rw) and amount of retained austenite (V_γ).

以上の結果から、Rw には硬さと残留 γ 量の両者が影響しているものと考えられ、Rw をマクロ硬さおよび V_γ を加味した重回帰分析を行なった結果、次式で示す関係が得られた。

$$R_w = -8.66 \times 10^{-4}HV30 - 2.36 \times 10^{-3}V_\gamma + 1.04 \quad (\text{mg/m})$$

ここで、HV30 はマクロ硬さ、V_γ は試料の残留 γ 量 (%) である。

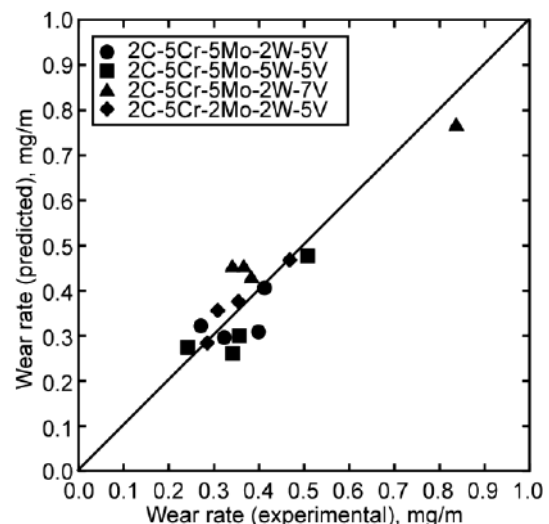


Fig.9 Experimental wear rate vs. predicted wear rate.

Fig.9 に実験値と上式から求められた摩耗量との関係を示す。実測硬さおよび残留 γ 量から得られた予測摩耗量は概ね実験値と一致しており、スガ式摩耗試験によるアブレーション摩耗特性は試料のマクロ硬さと残留 γ 量に密接に関係していると推測される。

しかし、Fig.7 中で同一試料で硬さが同じであっても R_w が異なるものがある。これは、熱処理条件の相違による基地組織の差異であり、この差は、基地中の V_γ の差と考えられる。この場合、 V_γ が多い熱処理条件の摩耗速度が低く、耐摩耗性が高い。そこで、残留 γ が摩耗特性にどのような影響を及ぼすかを明らかにするため、摩耗試験後の試料を用いて摩耗表面から内部に向かって残留 γ 量の分布を測定した。基本組成試料を 1373K 焼入れ後、773K で焼戻した試料 ($L-H_{Tmax}$ 、 V_γ = 約 25%) について摩耗試験を行い、その後、摩耗面から深さ方向に電解研磨により摩耗面の基地を順次除去しながら、 V_γ を測定した。

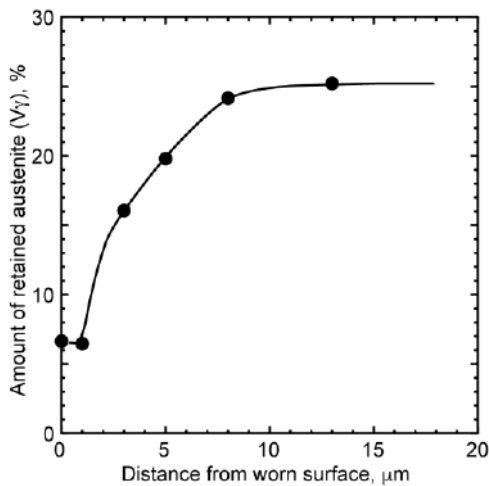


Fig.10 Relationship between amount of retained austenite (V_γ) and distance from worn surface of Fe-2C-5Cr-5Mo-2W-5V alloy tempered at 773K. (Suga wear test)

Fig.10 に摩耗面から深さ方向への V_γ の分布を示す。試験前の試験表面における V_γ は 25%程度であるが、摩耗表面では約 6%程度しか存在しない。 V_γ は摩耗表面から深さ方向に増加していき、深さが 10 μ m 以上になると試験前と同程度になる。これは、試験表面の基地に存在していた残留 γ が摩耗時に塑性変形応力を受けて加工誘起マルテンサイト化し、表層部の硬さが増加して摩耗の進行を抑制したものと考えられる。したがって、同程度の基地硬さであっても、 V_γ の高い試料の方の耐摩耗特性が改善されることが明らかとなった。

4. 晶出炭化物の種類・量が耐摩耗性特性に及ぼす影響

前章では、本合金の摩耗特性は基地の硬さや残留オーステナイト量に大きく影響されることがわかった。しかし、多合金白鑄鉄においては、高硬度な炭化物が 20%程度分布しており、これら炭化物の種類や量も耐摩耗特性に影響を及ぼすことは明らかである。そこで各種炭化物 (MC 、 M_2C 、 M_7C_3) の種類および量を大きく変化させた試料について摩耗試験を行い、炭化物の影響を明らかにした。ここでは、残留 γ 量や硬さの影響を無くすため、全ての試料で 1373K から焼入れ後、サブゼロ処理を行って V_γ を 5%以下とし、さらにマクロ硬さを約 800HV となる様に焼戻し処理を行なっている。

これらの試料を用いてスガ式摩耗試験を行い、摩耗減量と摩耗距離の関係を調査した結果、炭化物の種類に関係なく摩耗減量は摩耗距離とともに直線的に増加した。この結果から得られた R_w と炭化物総量との関係でまとめた結果を Fig.11 に示す。基本組成試料 (MC 量 : 10.5%、 M_2C 量 : 7.3%) に対して、 M_2C 量が 17%まで増加すると耐摩耗性は大きく低下している。一方、 M_2C 炭化物の代わりに M_7C_3 炭化物を晶出させた試料では、耐摩耗性が若干向上した。また、 MC 炭化物のみを晶出した試料 (MC 量 : 15.3%) では、基本組成試料と比較して、炭化物総量が減少するにも関わらず、耐摩耗性は同程度であった。

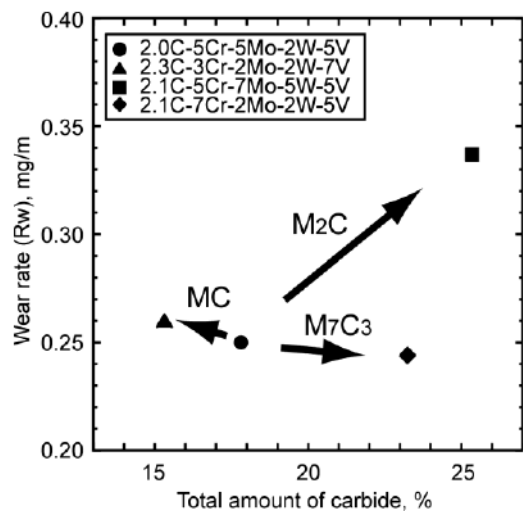


Fig.11 Relationship between wear rate (R_w) and total amount of eutectic carbide in specimens.

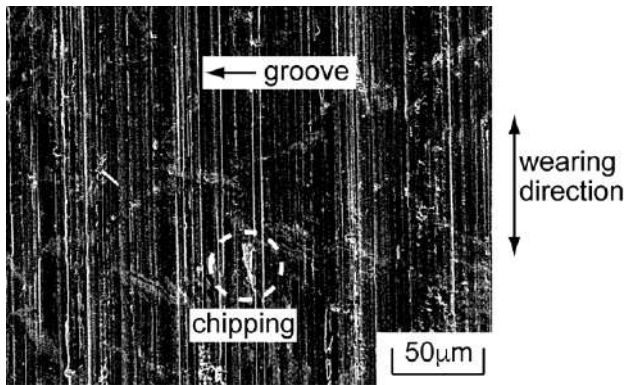


Fig.12 SEM photograph of worn surface of Fe-2C-5Cr-5Mo-2W-5V alloy.

摩耗表面の SEM 観察を行なった結果、いずれの試料についても Fig.12 に示すように全体的に摩耗方向に沿った摩耗痕となっており、表面の様相は各試料で大きな差異は見られなかった。また、写真中には chipping と思われる組織の脱落も観察された。摩耗表面の状態を詳細に観察するため、摩耗部断面マイクロ組織を観察した結果を Fig.13～15 に示す。摩耗断面では基底部分が摩耗しているだけでなく、粒状や紐状に観察される MC 炭化物が脱落していることがわかる (Fig.13)。また、 M_2C が多く晶出している試料においては、組織が大きく脱落している部分および M_2C に炭化物に沿った亀裂の進展が観察された (Fig.14)。 M_7C_3 炭化物が晶出している場合は、基底中には亀裂は生じているが、 M_2C 炭化物の場合と異なり、炭化物に沿った亀裂の伝播や組織の脱落は見られなかった (Fig.15)。

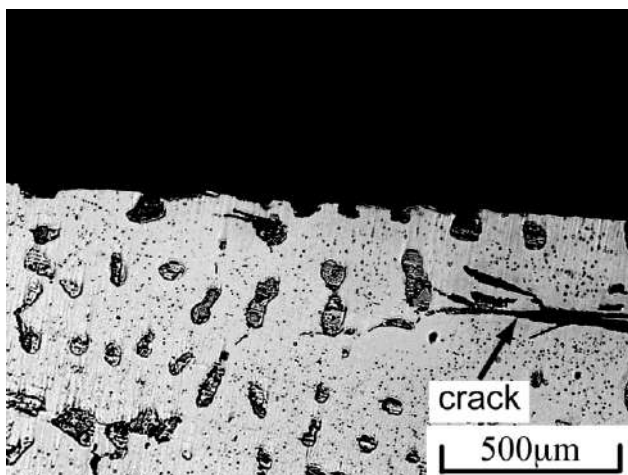


Fig.13 Cross-sectional microstructure of worn surface of Fe-2.3C-3Cr-2Mo-2W-7V (MC).

以上の結果を総合すると、じん性が低くラメラ状に成長している M_2C 炭化物が多く晶出している場合は、摩耗の進行中に M_2C 炭化物界面で亀裂が生じそれが炭化物間を伝播することにより、基地部とともに大きく脱落して摩耗減量が増大すると考えられる。一方、 M_7C_3 炭化物が晶出する場合は M_2C と同様に共晶成長とするものの、 M_2C 炭化物とは異なり共晶炭化物同士が内部で連携した形態をしているため、亀裂の進展に及ぼす影響は小さく、大きな脱落が生じにくく、耐摩耗性が向上したと推定される。

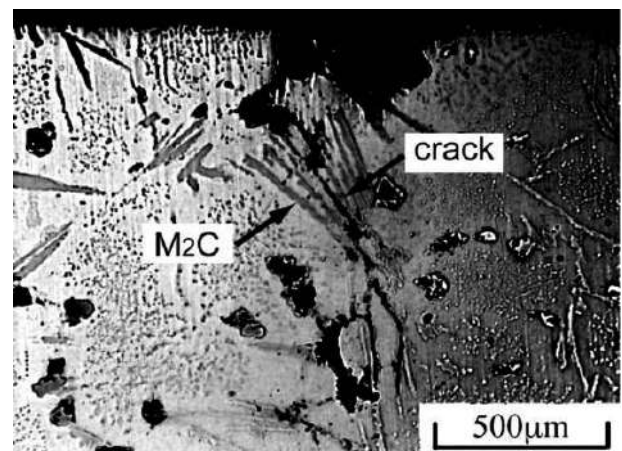


Fig.14 Cross-sectional microstructure of worn surface of Fe-2.1C-5Cr-7Mo-5W-5V (M_2C).

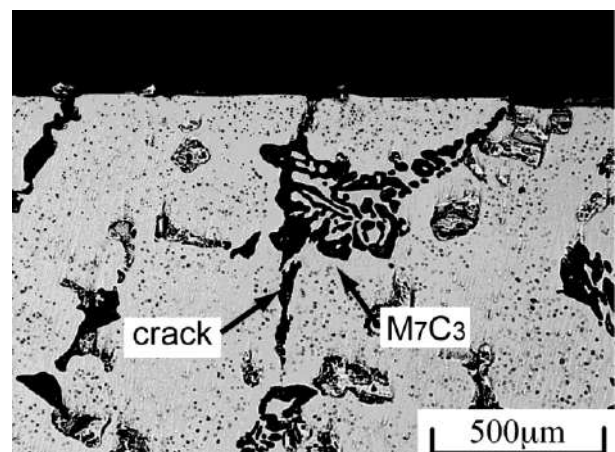


Fig.15 Cross-sectional microstructure of worn surface of Fe-2.1C-7Cr-2Mo-2W-5V (M_7C_3).

5. おわりに

これまで、多合金白鉄の組織制御と耐摩耗特性に及ぼすマイクロ組織の影響を述べてきた。摩耗は、実際に使用される箇所によって摩耗形態が異なるため、一概にここで示した結果が全てというわけで

はない。しかし、いずれの摩耗においても、構成相である基地および炭化物の種類、形態およびサイズが耐摩耗特性に大きく影響することは明らかである。したがって、適用する材料は、摩耗形態に応じたマイクロ組織に制御することが重要である。

参考文献

- 1) H. Wu, N. Sasaguri and Y. Matsubara: AFS Trans., 140 (1996), 103.
- 2) 武強宏、橋本光生、笹栗信也、松原安宏：鑄造工学 68 (1996)、637.
- 3) K. Yamamoto, T. Harakawa and K. Ogi: Int. J. cast Met. Res., 11 (1999), 297.
- 4) 武強宏、橋本光生、笹栗信也、松原安宏：鑄造工学 70 (1998)、722.
- 5) 山本郁、笹栗信也、松原安宏：鉄と鋼 99 (2013)、17.
- 6) 武強宏、笹栗信也、橋本光生、松原安宏：鑄造工学 69 (1997)、917.
- 7) 山本郁、古吟孝、原川俊郎、村井典子、桑野正司、大城桂作：鑄造工学 72 (2000)、90.
- 8) 松原安宏、笹栗信也、横溝雄三、武強宏：鑄造工学 71 (1999)、183.
- 9) W. Khanitnantharak, M. Hashimoto, K. Shimizu, K. Yamamoto, N. Sasaguri and Y. Matsubara: AFS Trans., 117 (2009), 435.
- 10) J. Opapaiboon, P. Sricharoenchai, S. Inthidech, K. Yamamoto, N. Sasaguri and Y. Matsubara: Proc. of 5th Int. Conf. on Abrasion Wear Resistant Cast Iron and Forged Steel for Rolling and Pulverizing Mills, ed. By Nylén, Abrasion 2014, Stockholm, (2014), 75.
- 11) 山本郁、宮川昇、大城桂作：鑄造工学 72 (2000)、163.
- 12) 橋本光生、西山泰行、山本郁、笹栗信也、松原安宏：鑄造工学 79 (2007)、163.
- 13) 笹栗信也、山本郁、横溝雄三、清水一道、松原安宏：鑄造工学 72 (2010)、667.
- 14) M. Pellizzari, A. Tremea and S. Ricco: Proc. of 5th Int. Conf. on Abrasion Wear Resistant Cast Iron and Forged Steel for Rolling and Pulverizing Mills, ed. By Nylén, Abrasion 2014, Stockholm, (2014), 119.
- 15) 中條靖男、清水一道、楠本賢太、原宏哉、河合秀樹：鑄造工学 88 (2016)、241.
- 16) 武強宏、橋本光生、笹栗信也、松原安宏：鑄造工学 67 (1995)、49.

技術解説

固形分散粒子を含まない溶液からの
亜鉛系複合電析Zinc Composite Electrodeposition from
Solid Particle-free Solution九州大学大学院
工学研究院
材料工学部門
教授博士 (工学) 中野 博昭
Hiroaki Nakano

1. はじめに

複合電析は、素材に耐摩耗性¹⁾、潤滑性²⁾、耐食性³⁾などの機能を付与することができる。従来の複合電析では、SiC, MoS₂, SiO₂等の難溶性の固形微粒子を電解液に添加した懸濁溶液から粒子を電析膜に共析させる。

しかし、微粒子は電解液中で凝集し易いため、電析膜に均一に分散した状態で微粒子を共析させることは困難であり、また、凝集した粒子は沈降するため電析プロセス上の問題点も多い⁴⁾。一方、Znの様な平衡電位が卑な金属の水溶液からの電析においては、副反応としてH⁺イオンの還元反応が生じ、陰極界面のpHが上昇する。そのため、低pHで加水分解する金属イオンを第二元素として添加すれば、その金属イオンが加水分解反応により酸化物となりZn電析膜に共析させることが可能となる。この様に電析時に生じる加水分解反応を利用すれば、難溶性の固形微粒子を電解液に添加しなくても、複合電析を行うことが可能となる。

Mg, Al, Tiなどの標準単極電位がZnより卑な活性金属がZn膜に含有されると耐食性が向上することが分かっている⁵⁾。本研究では電析Zn膜中への分散材として、V⁶⁾, Al⁷⁾, Mg⁸⁾, Zr⁹⁾, Ce等の活性金属について検討したが、ここでは紙面の都合上、V, Zrについて報告する。なお、Zrイオンを添加した溶液においては、その加水分解反応を促進させるため、更にポリエチレングリコール(PEG)を添加した。PEGはZn電析の分極効果によるH⁺イオン還元増加によりZn電析時の陰極界面のpHを上昇させ、Zr酸化物の共析量を増加させることが期待される。

2. 固形分散粒子を含まない溶液からのZn系複合電析

図1に従来の複合電析と本研究における複合電析の模式図を示す。本研究では、電解液に微粉末を添加することなく、従来の複合電析とは異なる手法にて電析を行なう。

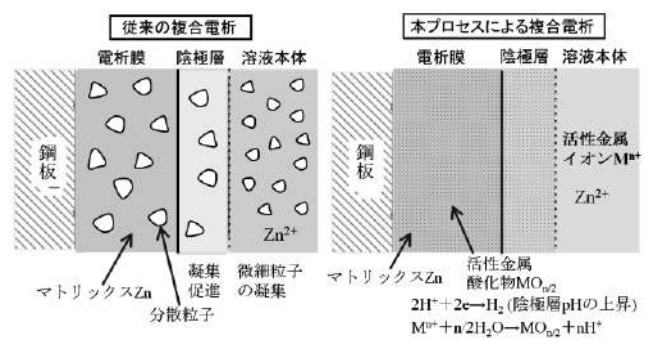
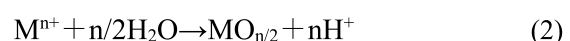


図1 従来の複合電析と本研究による複合電析の模式図

Zn電析においては、副反応として(1)式に示すH⁺イオンの還元反応が起こり、陰極界面のpHが上昇する。pHが上昇すると加水分解しやすい金属イオンMⁿ⁺は、(2)式により酸化物MO_{n/2}を形成するので、この酸化物を電析Znに取り込むことができれば、Zn-MO_{n/2}の複合電析が可能となる。



Znはその水酸化物を経由して電析することが報告されている¹⁰⁾。分散材のZnとの共析挙動を予測するために、各分散材(0.05 mol/L)が加水分解し始める臨界pH(pH_{crit})、この臨界pHから推定したZn電析時の陰極界面における各金属イオンの形態、また、

各形態の化学種から金属電析が熱力学的に可能となる平衡電位を Paurbaix¹¹⁾ の熱力学的データを用いて求めた。その結果を表 1 に示す。

表 1 金属イオンが加水分解し始める臨界 pH と Zn 電析時の陰極界面における金属イオンの形態および金属電析の平衡電位

(各金属イオンの濃度: 0.05mol/L)

金属	価数	pH _{crit}	溶液本体における形態	金属電析の平衡電位(V)	Zn電析時の陰極界面での形態
Zn	2	6.3	Zn ²⁺	-0.77	Zn(OH) ₂
Zr	4	1.9	ZrO ²⁺	-1.53	ZrO ₂
V	4	3.1	VO ²⁺	-1.18	V ₂ O ₄
Al	3	3.8	Al ³⁺	-1.67	Al(OH) ₃
Ce	3	7.9	Ce ³⁺	-2.48	Ce ³⁺
Ce	4	10.3	Ce(OH) ₂ ²⁺	-2.48	Ce(OH) ₂ ²⁺
Mg	2	9.2	Mg ²⁺	-2.37	Mg ²⁺

V, Al, Zr イオンが加水分解する臨界 pH は、Zn イオンのそれより低い。電析時の陰極界面の pH が加水分解反応を起こす臨界値を越えると陰極界面では V, Al, Zr イオンは加水分解反応により V₂O₄ や Al(OH)₃, ZrO₂ といった形態で安定に存在することが予想される。Mg, Ce イオンはその加水分解反応の臨界 pH が Zn より高いため、Zn 電析時においても、陰極界面では Mg²⁺, Ce³⁺, Ce(OH)₂²⁺ イオンとして存在すると考えられる。一方、本研究で用いた分散材の酸化還元平衡電位は、何れも Zn より大きく卑であり、金属状態で Zn と共析することは考えられない。以上のことから、V, Al, Zr イオンは、電析の際、酸化物となり Zn 電析膜に共析することが期待されるが、Mg, Ce の複合電析は難しいことが予想される。

2. 1 Zn-V 酸化物複合電析

図 2 に Zn-V 複合電析膜の V 含有率に及ぼす電流密度、電解液流速の影響を示す。なお、本報告における電析膜の V 含有率(mass%)は、電析膜の V, Zn 濃度より $[V/(Zn+V)] \times 100$ により算出したものである。電析膜の V 含有率は、何れの流速においても電流密度が高くなるほど一旦減少し、更に電流密度が高くなると増加に転じた。高電流密度の領域において、電流密度が高くなるほど電析膜の V 含有率が

増加したのは、電流密度の増加に伴い水素発生速度が速くなり陰極界面で pH が上昇し VO²⁺イオンが加水分解し易くなるためと考えられる。次に、流速の影響に着目すると、流速が速くなるほど、電析膜の V 含有率と電流密度の関係を示す曲線が高電流密度側にシフトすることが分かった。高電流密度の領域においては、電析膜の V 含有率は、流速が速くなると低下した。これは、流速が速くなると陰極界面への H⁺の拡散が促進されるため、陰極界面の pH が上昇し難くなり、すなわち、VO²⁺イオンの加水分解が起こり難くなるためと考えられる。

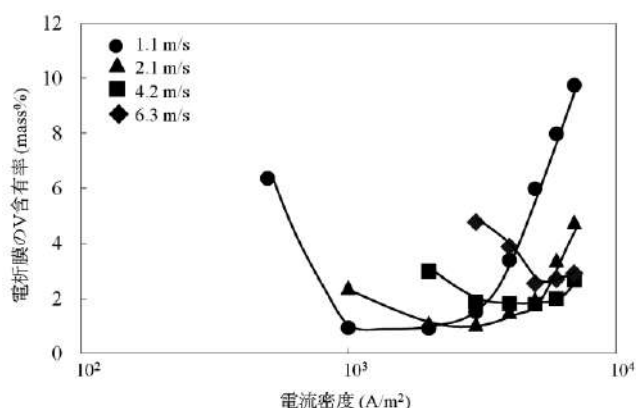


図 2 Zn-V 複合電析膜の V 含有率に及ぼす電流密度、電解液流速の影響 (ZnSO₄ · 7H₂O 0.52mol/L, VOSO₄ · 5H₂O 0.21mol/L, pH 2, 40°C)

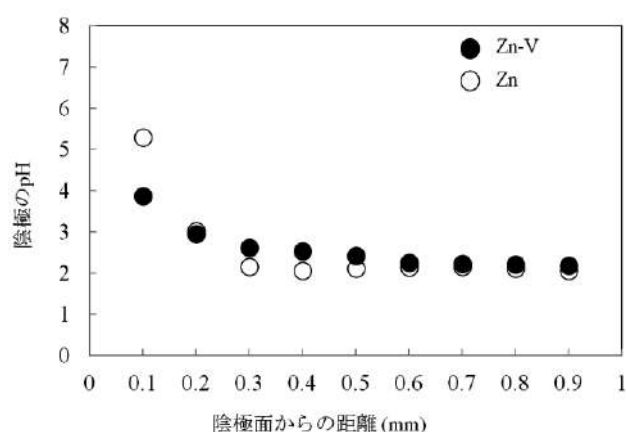


図 3 電流密度 200A/m² で Zn, Zn-V 複合電析を行なった際の陰極近傍の pH

VO²⁺, Zn²⁺を含む溶液および Zn²⁺のみを含む静止溶液から電析の際、微小 Sb 電極法により陰極界面の pH を直接測定した。図 3 に電流密度 200A/m² で

電析した際の陰極近傍の pH を示す。陰極表面の pH は、 Zn^{2+} のみを含む溶液では、浴本体よりかなり高い 5.3 まで上昇しているのに対して、 VO^{2+} , Zn^{2+} を含む溶液では、3.8 までしか上昇しなかった。 Zn^{2+} のみを含む溶液では、電解時の水素発生により $Zn(OH)_2$ 生成の臨界 pH まで pH が上昇していると考えられる。それに対して、 VO^{2+} , Zn^{2+} を含む溶液では $Zn(OH)_2$ 生成の臨界 pH より低い pH でその上昇が停滞した。これは、pH4 付近での VO^{2+} の加水分解反応による緩衝作用が生じるためと考えられる。以上の結果より、 VO^{2+} , Zn^{2+} を含む溶液からの電析では、水素発生により陰極表面の pH が上昇するものの V_2O_4 形成による緩衝作用のため、 $Zn(OH)_2$ 生成の臨界 pH までは pH が上昇せず、陰極界面では V_2O_4 のみが形成されると考えられる。 Zn^{2+} は、 $Zn(OH)_2$ を経由しないで V_2O_4 層を通過して Zn に還元され、その際に V_2O_4 を電析膜に取り込むと推察される。

流速 1.1, 2.1, 4.2 m/s において $5000 A/m^2$ で電析させた Zn-V 酸化物を EPMA にて観察したところ、流速を増加させると、V 含有率は低下するものの V の分布状態は、均一になることが分かった⁶⁾。攪拌を行うことにより V の分布が均一になっていることから、 VO^{2+} イオンの加水分解反応が攪拌により陰極界面でより均一に生じていることが推察される。

種々の流速下で得られた V 含有率の異なる電析膜の腐食電流密度を分極曲線より求めた。その結果を図 4 に示す。電析膜の腐食電流密度と V 含有率の関係にはバラツキが見られるものの、V 含有率が 4mass%以下の領域では、V 含有率が増加するほど腐食電流密度は低下した。これは、V 酸化物のバリアー効果により、アノード反応、カソード反応が抑制されるためと考えられる。著者らは、静止液から得られた電析膜の腐食電流密度にはバラツキが多く、V 含有率と腐食電流密度との間に明確な相関関係が認められないことを報告した⁶⁾。静止液から得られた電析膜の腐食電流密度と図 4 に示す腐食電流密度を比較すると、本研究の電解液を攪拌して得られた電析膜は静止液からの場合に比べその腐食電流密度が小さくなる傾向が見られた。電析膜の V 酸化物の分布状態は電解液を攪拌した方が均一に

なっていることから、V 酸化物の均一性が腐食電流密度に影響を及ぼしている可能性がある。

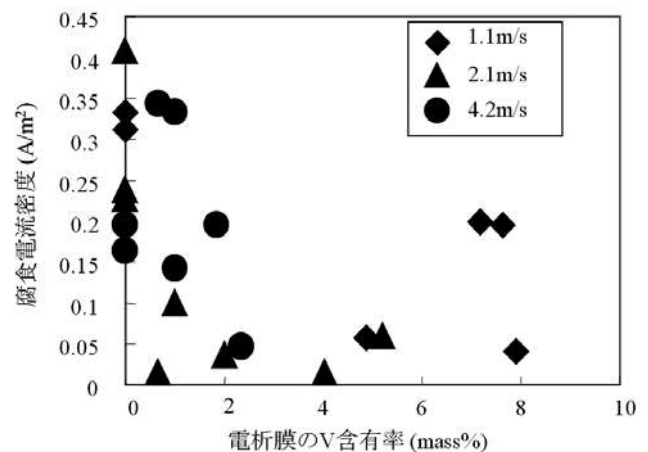


図 4 種々の流速下で得られた Zn-V 酸化物複合電析膜の 3%NaCl 水溶液中における腐食電流密度と V 含有率の関係

2. 2 Zn-Zr 酸化物複合電析

図 5 に電流密度を変化させて得られた電析膜の Zr 含有率に及ぼす PEG 添加の影響を示す。電析膜の Zr 含有率は、PEG を添加すると、電流密度が $1000 A \cdot m^{-2}$ 以上において急激に増加し、電流密度が高くなるほど増大した。電析膜の Zr 含有率増加に対する PEG 添加の効果は、電流密度 $1000 A/m^2$ 以上において顕著となった。

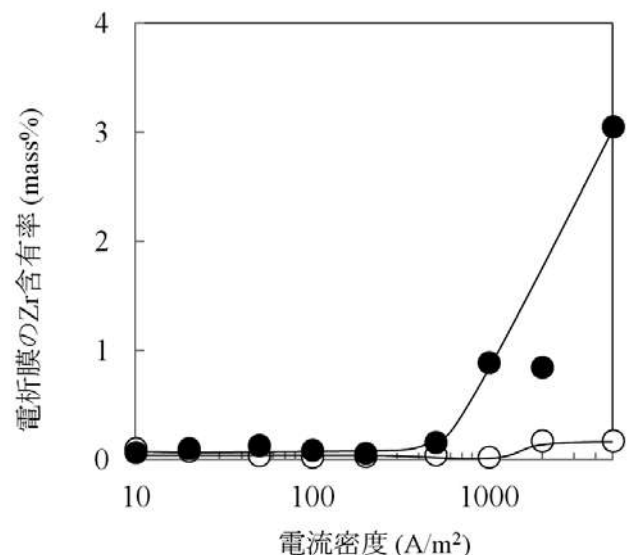


図 5 Zn-Zr 複合電析膜の Zr 含有率に及ぼす電流密度、PEG 添加の影響

[$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.52 mol/L, $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 0.1 mol/L, pH2, 40°C, 無攪拌

○ PEG 無し、● PEG(1 g/L) 添加]

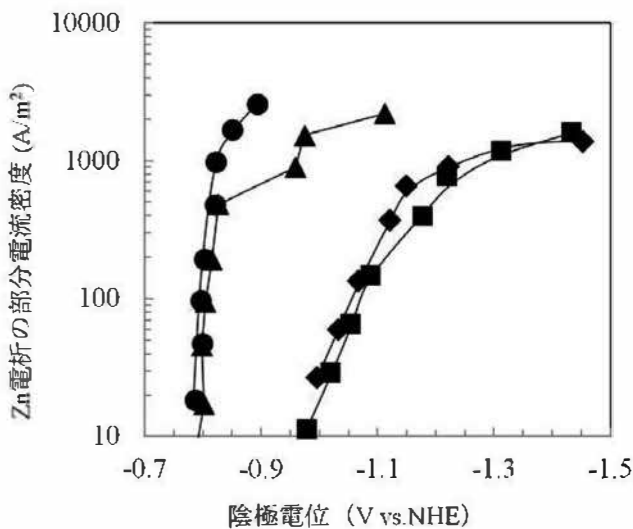


図 6 Zn^{2+} , Zr イオンを含む電解液からの Zn 析出の部分分極曲線に及ぼす PEG 添加の影響
 [●純 Zn, PEG 無し、▲Zn-Zr, PEG 無し、
 ◆純 Zn, PEG(1 g/L)添加、◆純 Zn, PEG(1 g/L)添加]

図 6 に Zn^{2+} , Zr イオンを含む電解液からの Zn 析出の部分分極曲線に及ぼす PEG 添加の影響を示す。Zr イオンの影響を明らかにするため Zn^{2+} のみを含む電解液からの部分分極曲線も併せて示す。Zn-Zr 溶液からの Zn 析出の部分分極曲線は、PEG を添加すると大きく分極した。Zn 単独液からの Zn 析出の部分分極曲線も PEG 添加によりほぼ同程度、分極しており、Zr イオンの有無にかかわらず、PEG 添加により Zn の析出が大きく抑制されることが分かった。PEG を添加した溶液では、Zn 析出の部分電流密度が 1000 A/m^2 近傍になる時、陰極電位は -1.2 V より卑な電位域まで大きく分極していた。pH2 の水溶液からの水素発生反応は、陰極電位が -1.2 V より卑になると、下記(3)式より(4)式の反応が主になることが報告されている¹²⁾。溶液中の H_2O の濃度は H^+ の濃度に比べると遥かに高いため、(4)式の反応が主になると陰極界面の pH は、上昇し易いと考えられる。



このため、PEG を添加すると、Zr イオンの加水分解反応が起こり易くなり、電析膜の Zr 含有率が増

加したと考えられる。電析膜の Zr 含有率の増加に対する PEG 添加の効果は、電流密度 1000 A/m^2 以上において顕著となっており(図 5)、これは、 1000 A/m^2 以上において(4)式による水素の発生速度が増加、すなわち、 OH^- の生成速度が増加したためと考えられる。

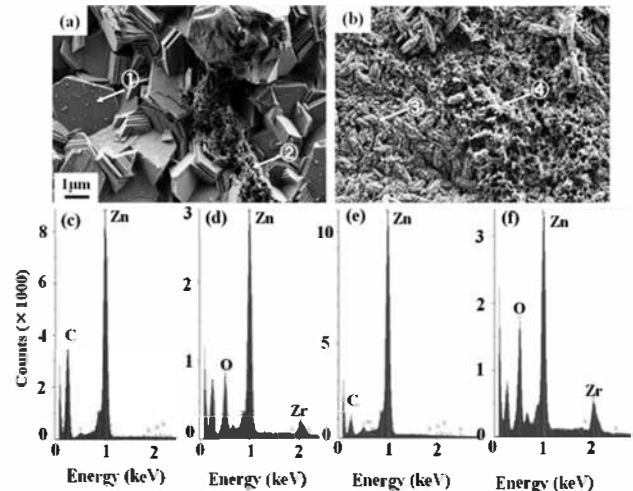


図 7 PEG 有り無しの溶液から得られた Zn-Zr 酸化物複合電析膜表面の SEM 像および EDX による点分析結果
 [(a) SEM without PEG、(b) SEM with PEG、
 (c) EDX of ①、(d) EDX of ②、(e) EDX of ③、
 (f) EDX of ④]

図 7 に PEG 有り無しの溶液から得られた Zn-Zr 酸化物複合電析膜表面の SEM 像および EDX による点分析結果を示す。PEG を含まない溶液から得られた電析膜(図 7 (a))は、Zn の板状結晶が大きく成長し積層しており、板状結晶の隙間(図 7 (a)の②の箇所)に微細なスポンジ状の結晶が見られた。この微細なスポンジ状結晶の箇所からは、Zr と O が検出されており(図 7 (d))、Zr 酸化物が析出していると考えられる。PEG を添加した溶液から得られた電析膜(図 7 (b))は、Zn の板状結晶が消失し網状結晶(③)とスポンジ状結晶(④)を示した。網状結晶の箇所(図 7 (e))からは Zn が、スポンジ状結晶の箇所(図 7 (f))からは Zr と O が検出された。PEG を添加した方が Zr 酸化物の表面被覆率が増加した(図 7 (a, b))。Zr の共析率は、PEG 添加により増加しており(図 5)、このため、表面の被覆率も増加したと考えられる。

3. まとめ

表2に各種分散材のZnとの共析の状況をまとめた。V酸化物は添加剤無しでも共析したが、それ以外の分散材は、Zn電析を大きく抑制するような第4級アンモニウム塩を添加しないと酸化物として共析せず、分散材の共析のし易さは、その種類により異なった。何れの分散材とも陰極界面のpHが上昇するような電析条件下でその酸化物の含有率が増加した。加水分解する臨界pHが、Znイオンのそれより低いV, Al, ZrイオンとZnイオンより高いMg, Ceイオンとでは、酸化物の共析メカニズムが異なることが予想される。電析Znの耐食性は各種酸化物の共析により改善された。

表2 各種分散材のZnとの共析の状況

金属	価数	共析の有無	
		添加剤無し	添加剤有り
Zr	4	△	○
V	4	○	○
Al	3	×	○
Ce	3	×	○
Ce	4	×	○
Mg	2	×	○

○共析有り、△僅かに共析、×共析無し

参考文献

- 1) 石森 茂、清水 充、本田信一、大塚信治郎、豊田正義：金属表面技術、28(1977)508-512.
- 2) S. S. Tulsi : Trans. Inst. Met. Finish. 61(1983) 142-149.
- 3) 塩原幸光、岡戸昭佳、阿部雅樹、鷺山 勝；鉄と鋼、77(1991) 878-885.
- 4) 榎本英彦、古川直治、松村宗順：複合めっき、p161(日刊工業新聞社、1989)
- 5) 森本康秀、黒崎将夫、本田和彦、西村一実、田中 暁、高橋 彰、新頭英俊；鉄と鋼、89(2003) 161-165.
- 6) 中野博昭、大上 悟、案浦康德、永井啓明、大穂元人、福島久哲：鉄と鋼、100(2014)376-382.
- 7) 大上 悟、中野博昭、小林繁夫、秋山徹也、福島久哲、奥村和生：表面技術、53(2002)920-925.
- 8) 中野博昭、大上 悟、小林繁夫、福島久哲、荒賀邦康、奥村和生、茂 博雄：鉄と鋼、90(2004)801-806.
- 9) 原 洋輔、植田大樹、大上 悟、中野博昭：日本金属学会誌、82(2018)366-374.
- 10) 秋山徹也、福島久哲：鉄と鋼、81(1995)417-419.
- 11) M. Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press(1966)
- 12) M. Stern: J. Electrochem. Soc. 102 (1955) 609-616.

オゾンを経化剤とした 触媒酸化する技術の原理と応用

Principle and Application of Catalytic Oxidation
Process Using Ozone

九州大学大学院
総合理工学研究院

教授
博士（工学）永長 久寛
Hisahiro Einaga



1. はじめに

東アジアから中央アジア諸国の経済発展は目覚ましい一方、これら地域における大気汚染は重要な環境問題であり、1970年代以降に様々な環境問題を克服してきた日本が果たす役割は非常に大きい。産業界や自動車から排出される揮発性有機化合物（VOC）、CO、NO_xを速やかに除去し、大気中への拡散を抑制することが必要であり、その方法としては分離法、分解法の2つのプロセスの高度化が不可欠である。分解法として吸着法、燃焼法、蓄熱燃焼法が挙げられるが、これらはいずれも高濃度の汚染物質処理に用いられる。触媒酸化法は比較的低濃度領域までの排ガス処理に対応できるが、一般に希少な貴金属を活性成分としているため、これらに替わる、安価なプロセスの開発が強く求められている。一方、近年の貴金属の高騰、価格変動が触媒化学の分野でも懸案事項であり、現在はこれら貴金属の使用量を低減させつつ（貴金属ミニマム化）、高い触媒活性、選択性、寿命の触媒三大機能を向上させることが重要な課題となっている。

触媒技術を排ガス浄化などの環境プロセスに適用するには排ガスの発生源や汚染物質の多様性に留意する必要がある。例えば、大気汚染の原因物質の発生源として、自動車などの移動発生源から工場・事業所などの固定発生源まで多岐にわたり、排出濃度や排出量、温度も様々である。また、環境保全の対象を生活空間に広げると、空気質汚染や健康被害の原因となる物質はNO_x、ディーゼルパーティキュレート、VOCs、バイオエアロゾルなど無機化合物から有機化合物、高分子と幅広く、その形態も気体から固体まで多種多様である。従って、単一の触媒材料でこれらすべてに対処することは困難であ

り、対象物質に合わせて触媒を設計・最適化する必要がある。

VOCは光化学オキシダントの生成原因物質であり、それ自身が人体に有害なものが多い。産業界から排出されるVOCはその濃度が数百ppm以下と低く、排出される際の温度も常温に近い場合も多い。平成17年の改正大気汚染防止法の施行を端緒としてVOCの排出規制が強化され、低濃度VOC処理技術の確立が喫緊の課題となっている。

活性酸素の制御による触媒酸化プロセスの開発

Formation processes of active oxygen species on metal oxides

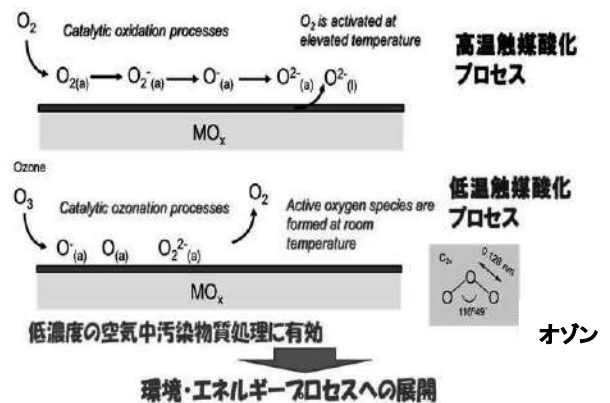


図1 オゾンを経化剤とした触媒酸化法の特徴

2. 触媒酸化プロセス

遷移金属酸化物は汚染物質を酸化分解処理する250°Cから1000°C程度の高温で酸化触媒として機能する。この際、分子状酸素が金属酸化物触媒の表面上に吸着し、触媒を昇温させるとO₂⁻（スーパーオキシド）、O₂²⁻（ペルオキシド）などの吸着種に変化する。さらに温度を上げると原子状酸素が生成し、これらの活性酸素種がVOCを酸化分解する。一方、オゾンを経化剤として用いると、遷移金属酸化物の表面上で原子状酸素に分解し、これらが活性酸素種

となる (図 2)。この反応は室温付近においても進行するため、オゾン酸化剤とした触媒酸化法は低温条件下での低濃度の VOC 分解処理に有効となる。なお、オゾンは半減期が数時間以上と長い、200°C以上の高温では自己分解が進行しやすいため、燃焼法との併用は有効ではない。

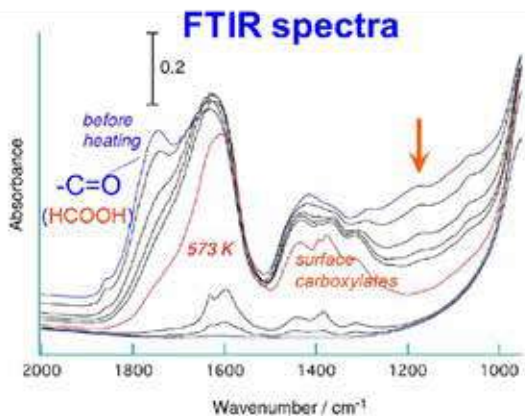
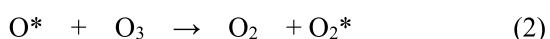
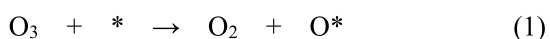


図 2 FTIR によるベンゼン酸化分解過程の追跡

触媒上でのオゾンの分解挙動についてはこれまでに分光学的な手法により検討されてきた。Oyama らは、in situ Raman 分光法を駆使して生成する酸素種を同定するとともに、速度論的な解析を行うことで MnOx/Al₂O₃ 触媒上のオゾン分解挙動を明らかにした²⁻⁷⁾。



(*は触媒表面の活性点を示す)

オゾンの分解により触媒表面に吸着した原子状酸素(O*)が生成し、これがさらにオゾンと反応し、ペルオキシド(O₂*)を経てO₂に分解する。Oyama らは、アセトンの酸化分解反応を行い、ペルオキシド(O₂*)の生成速度、分解速度が、アセトンの酸化速度に一致しないことから、酸化反応に寄与する活性種はペルオキシド(O₂*)ではなく、原子状酸素(O*)であると結論付けている。

金属酸化物上でオゾンが分解し、生成した活性酸素種(O*)はベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素を酸化分解することができる。アルミナ担持酸化マンガン(MnO_x/Al₂O₃)を触媒とし、反応ガス中にオゾンを共存させると室温(22°C)においてもベ

ンゼンがCO_xまで酸化分解する⁸⁾。この際、ギ酸、酸無水物、カルボン酸などの部分酸化生成物、およびギ酸が触媒表面上の水酸基と結合したフォルメート種が生成しており、これらの中間生成物が触媒上に蓄積して活性点が被毒されるために反応速度が低下することがわかった(図 2)⁹⁾。なお、フェノールなどの芳香族炭化水素などの生成量は僅かであることから、芳香環の開裂は速やかに起こるものの、ギ酸、吸着フォルメート種からCO_xへの酸化分解は比較的遅いものと考えられる。さらに、アルカン(シクロヘキサン)の酸化分解挙動についても検討を行ったところ¹⁰⁾、触媒表面上にはアルコール、ケトン、カルボン酸、酸無水物などの部分酸化生成物が検出された。これらは同じくVOC酸化分解速度低下の原因となるが、ベンゼン酸化分解生成物に比べて酸化されやすく、そのためシクロヘキサン酸化反応ではベンゼン酸化反応よりも基質の酸化分解速度の低下が抑制される。このように、触媒表面上の部分酸化生成物の生成・分解挙動がVOC分解速度を支配する重要な因子であり、分解速度の低下を抑えるためには、これら生成物を速やかに除去することが必要である。

ベンゼン酸化反応で生成した部分酸化生成物を速やかに酸化分解・除去してベンゼン酸化速度の低下を抑制するためには、触媒加熱が有効である。例えば、MnOx/Al₂O₃触媒層の温度を100°Cに上げることでベンゼン分解速度の低下を抑えることが可能となる。また、反応ガス中に水蒸気を添加するとベンゼン酸化反応速度が向上することを見出した¹¹⁾。この際、表面吸着したフォルメート種などの部分酸化生成物のオゾンによる酸化分解が水蒸気により促進される。従って、実際のVOC分解除去プロセスの構築には低品位排熱の利用と水蒸気加湿が鍵となる。

3. 触媒材料の最適化

3.1 VOC酸化分解速度の向上

オゾン酸化触媒の活性成分としては第四周期の遷移金属、複合金属酸化物が有効である。高表面積のシリカ担体に担持した、鉄、ニッケル、銅の酸化物はいずれも室温でオゾンを速やかに分解活性を

示すが、ベンゼンなどの有機化合物が共存すると活性が著しく低下する。FTIR および昇温酸化試験より、これらの遷移金属酸化物ではベンゼンの部分酸化生成物が活性点に吸着し、オゾンの分解が抑制されることがわかった¹²⁾。一方、マンガン、コバルトの酸化物は、ベンゼン部分酸化物の逐次酸化が速やかに起こるために活性点の被覆が抑制され、ベンゼン酸化活性が維持される。すなわち、反応基質の酸化分解のみならず、中間生成物の酸化プロセスの促進が重要である。特にマンガンが最も高い逐次酸化能を有する。なお、シリカ、アルミナなどの担体のみではこれら金属酸化物担持触媒に比べてベンゼン酸化速度が著しく低下し、CO₂までの完全酸化は進行せずにギ酸などの副生成物が主に生成する。マンガンもしくはコバルト酸化物の担持は活性発現に不可欠である。

触媒活性成分をマンガンとした場合、含浸担持法で触媒を調製する際の前駆体を変えることで活性点構造を変えることができる¹³⁾。硝酸マンガン水溶液を原料とすると凝集した酸化マンガン(Mn₃O₄もしくはMnO₂)が担体上に担持されるが、酢酸マンガンを用いると高分散担持された酸化マンガンが生成する(図3)。これらの酸化マンガン種はいずれもベンゼンのオゾン酸化分解反応を促進するが、高分散された酸化マンガンの方が高い分解活性を示す。また、酸化マンガンの担持量は5-10wt.%程度が適切であり、さらに担持量を増やしても活性向上にはつながらない。

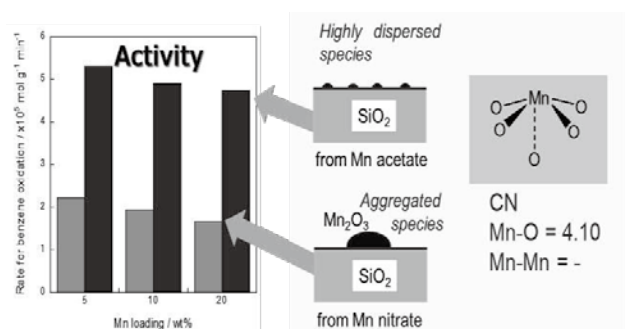


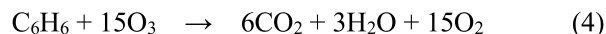
図3 担体上の酸化マンガンの構造とベンゼン分解活性

次いで担持Mn酸化物触媒について担体の効果を検討したところ、ベンゼンの酸化速度は触媒の表面積に依存するものの、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアのいずれの担体を用いても、表面積当た

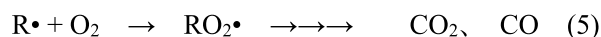
りのベンゼン酸化速度はほぼ同程度であった(図3)¹⁴⁾。従って、高表面積化できる担体材料が有望であり、これに酸化マンガンを高分散担持できれば高活性触媒を得ることができる。

3.2 オゾン有効利用率の向上

オゾンはH₂O₂などの酸化剤と比べても安価ではないため、より少量のオゾンによりVOC酸化反応を進行させる、すなわち、オゾンと反応基質の分解比(すなわち1分子の反応基質を分解するのに要するオゾン分子の数)を低下させることがエネルギー効率の向上のためには必要である。担体の種類を様々に変えてオゾン/ベンゼン分解比を比較検討したところ、シリカを担体とすることで最も低い値(~10)が得られた。オゾンの分解機構(式(1)-(3))から、オゾン1分子から原子状酸素が1原子生成してベンゼンを酸化分解すると仮定すると、ベンゼンの分解反応の化学量論式は式(6)で表され、オゾンとベンゼンの分解量の比は15となる。



オゾン/ベンゼン分解比がこの値よりも小さい場合、ベンゼンが活性酸素種(O*)と反応して生成した有機ラジカル種が分子状酸素によりさらに酸化されると考えられる(式(5))。



(R•はラジカル中間体を示す)。

このように、オゾン触媒酸化反応ではオゾンのみでなく、分子状酸素(O₂)による自動酸化(autoxidation)が重要な過程と考えられる。

3.3 ゼオライト担体の利用による副生成物の生成

上記の結果より、ベンゼンのオゾン触媒酸化反応において、表面積の大きいシリカ系担体上に酸化マンガンを高分散担持すると活性、オゾン有効利用率の観点から有効な触媒を調製できることがわかった。しかし、これらの触媒では中間生成物のギ酸が脱離しやすく、環境中に排出されやすいという欠点が見つかった。このため、これら中間生成物を捕捉し、脱離を抑制するための材料としてゼオライトを担体として用いた。Table 1に、各種ゼオライトを担体とした際のベンゼン分解活性の結果を示す。

Table 1 Catalytic activities for benzene oxidation with ozone over Mn loaded catalysts^a

Catalyst	Rate /10 ⁻⁵ mol g ⁻¹ min ⁻¹	Products	CO ₂ ^b / %	Mn conc. ^c / %	Mn/Al ratio ^d	Si/Al ratio
Na-Y	0.1	HCOOH, CO	— ^e	0.0	— ^f	5.1
Mn-Y	19.1	CO ₂ , CO	82	5.6	0.336	5.1
Mn-β	18.1	CO ₂ , CO	72	2.7	0.356	18
Mn-MOR	1.1	CO ₂ , CO	— ^e	2.0	0.276	20
Mn-ZSM-5	0.6	CO ₂ , CO	— ^e	2.1	0.328	23
5wt%-Mn/SiO ₂	4.8	CO ₂ , CO, HCOOH	40	4.8	— ^f	— ^f
15wt%-Mn/SiO ₂	3.3	CO ₂ , CO, HCOOH	40	13.0	— ^f	— ^f
5wt%-Mn/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1.3	CO ₂ , CO, HCOOH	— ^e	4.8	0.77	6.3

^aBenzene 300 ppm, ozone 1500 ppm, O₂ 10%, reaction temperature 343 K. ^bCO₂ selectivity (%) based on carbon balance.

^cMn concentration /% = (Mn weight / catalyst weight) x 100. ^dMn/Al ratio was determined by ICP analysis.

^eThe values were not precisely obtained due to low activity under our conditions. ^fThe ratio cannot be calculated.

Y型およびβ型ゼオライトにイオン交換法で調製した触媒は、単位触媒重量あたりの速度で比較すると、高表面積のシリカ担持触媒 ($S_{BET} = 484 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) に比べて高い活性を示した^{15),16)}。また、シリカ担持触媒では、SV を大きくするとギ酸が副生しやすいものの、ゼオライト系触媒ではこれらの生成が抑制され CO₂ 選択率が向上した。なお、アモルファスの SiO₂-Al₂O₃ を担体とすると分解速度が低下したことから、この活性向上は担体の組成変化 (Al の添加) に起因するものではない。一方、細孔径の小さいゼオライト (ZSM-5, MOR) を担体とするとほとんど酸化活性を示さなかった。

ベンゼン酸化活性はゼオライトの Si/Al 比に大きく依存する。Si/Al 比を 5.0 とした標準的な Y 型ゼオライトでは、水蒸気を添加するとむしろベンゼン分解速度が低下する。これらのゼオライトでは水蒸気の吸着能が高いためにベンゼンの吸着が抑制されてしまう。一方、Si/Al 比の大きい疎水性ゼオライトを使用することで室温でも水蒸気添加により反応が速やかに進行した。この際、酸化マンガンは高分散に担持された状態であり、室温付近から 100°C 程度の温度域で高活性、高選択性を示した (図 4)。また、ゼオライトは製造メーカーによって物性や触媒特性が異なり、ベンゼンの分解反応でも活性が低く、失活しやすい、再現性が悪い、といったことが起こりやすいため、注意が必要である。但し、性能の高い疎水性の Y 型ゼオライトが入手できれば本稿で述べた結果が再現性良く得られる。

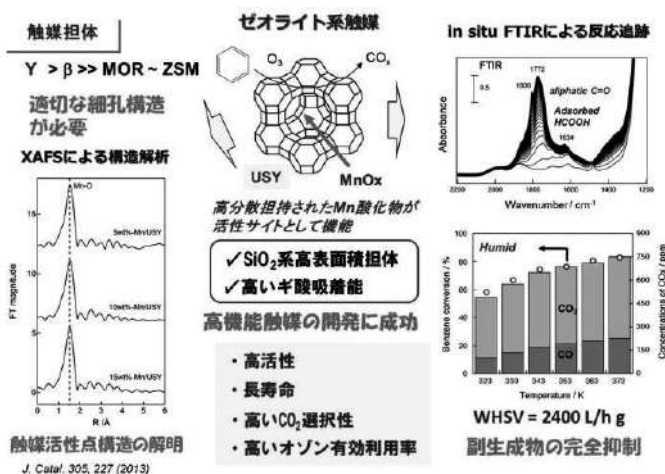


図 4 ゼオライトに担持された酸化マンガンの構造と触媒特性

4. 放電リアクタとの複合化

大気圧放電はオゾンナイザーとしても用いられる一方、低濃度 VOC 処理法としても盛んに検討されている。この方法では、放電により非平衡プラズマ状態を発生させ、高速電子などの高い反応性を有する活性種により VOC を分解する。このため、オゾン酸化触媒と放電リアクタとの組み合わせは有効な VOC 処理手法の一つである。我々が用いた放電-触媒複合リアクタでは、アルミホイルを巻いたガラス管の内側に銅電極を配置し、これらの間に高電圧を印加することで容易に放電させることができ、この

放電部においても VOC が酸化分解するが、リアクタ内部もしくは後段に Mn 酸化物触媒を配置することにより、放電部で生成したオゾンに触媒酸化法に利用できる。このリアクタを用いてベンゼン酸化反応を行ったところ、放電リアクタ単独に比べてベンゼンの分解率が 3 倍程度向上した¹⁷⁾。さらに、放電リアクタ単独では CO 生成率が高く、CO から CO₂ への酸化が進行しないのに対し、Mn 酸化物を装填することにより CO₂ 選択率が向上することがわかった。放電リアクタの改良やオゾン有効利用率の高い触媒の開発によりさらなる分解率の向上が見込まれる。

5. おわりに

オゾン酸化法は低濃度の VOC を効率良く酸化分解する技術として有効であるが、将来さらに VOC の環境基準が厳しくなることが予想されるため、少ない消費電力で VOC を処理する技術の開発が課題となっている。このためには、オゾン発生効率の高い低温プラズマリアクタの開発とともに、様々な機能材料、特に吸着特性に優れた材料との複合化が重要な研究要素となる。すなわち、実用的な VOC 分解システムを構築するためには VOC を濃縮し、放電リアクタ内部で効率良く分解反応を進行させること、発生するオゾンを有効利用して VOC を酸化分解することが必要である。

VOC の分解技術は中国、東南アジアからインドまでの幅広いアジア域で今後ますます重要な技術になることが予想される。日本の環境技術としてさらに高度化することが求められる。

参考文献

1. P. Hunter, S. T. Oyama: Control of Volatile Organic Compound Emissions: Conventional and Emerging Technologies. Wiley-Interscience, New York, 2000
2. W. Li, G. V. Gibbs, S. T. Oyama, J. Am. Chem. Soc., 120, 9041(1998)
3. W. Li, S. T. Oyama, J. Am. Chem. Soc., 120, 9047(1998)
4. R. Radhakrishnan, S.T. Oyama, J.G. Chen and K. Asakura, J. Phys. Chem. B, 105, 4245(2001)
5. R. Radhakrishnan, S.T. Oyama, J. Catal., 204, 516(2005)
6. C. Reed, Y. Xi, S.T. Oyama, J. Catal., 235, 378(2005)
7. C. Reed, Y. Xi, S. T. Oyama, J. Catal., 235, 378(2005)
8. H. Einaga, S. Futamura, React. Kin. Catal. Lett., 81, 121(2004)
9. H. Einaga, S. Futamura, J. Catal., 227, 304(2004)
10. H. Einaga, S. Futamura, Appl. Catal. B: Environ., 60, 49(2005)
11. H. Einaga, S. Futamura, J. Catal., 243, 446(2006)
12. H. Einaga, N. Maeda, and Y. Nagai, Catalytic Properties of Supported Metal Oxides for Oxidation Using Ozone, Catal. Sci. Technol., 5, pp. 3147-3158 (2015).
13. H. Einaga, S. Yamamoto, N. Maeda, and Y. Teraoka, Structural Analysis of Manganese Oxides Supported on SiO₂ for Benzene Oxidation with Ozone, Catal. Today, 242, Part B, pp.287-293 (2015).
14. H. Einaga and A. Ogata, Catalytic Oxidation of Benzene with Ozone over SiO₂-supported Manganese Oxides, J. Hazard. Mater., 164, pp.1236-1241 (2009).
15. H. Einaga, S. Futamura, Catal. Communi., 8, 557(2007)
16. H. Einaga, Y. Teraoka, and A. Ogata, Catalytic Oxidation of Benzene by Ozone over Manganese Oxides Supported on USY zeolite, J. Catal., 305, pp.227-237 (2013).
17. Einaga plasma S. Hamada, H. Hojo, H. Einaga, Effect of Catalyst Composition and Reactor Configuration on Benzene Oxidation with a Nonthermal Plasma-catalyst Combined Reactor, Catal. Today, 332, pp. 144-152 (2019).

技術解説

大気圧低温プラズマの装置開発と 表面処理応用

Development of Atmospheric Low-Temperature Plasma
and Application to Surface Treatment

東京工業大学
未来産業技術研究所
准教授



博士 (工学) 沖野 晃俊
Akitoshi Okino

はじめに

物質の第4の状態であるプラズマは物理的・化学的に高い活性を持つため、さまざまな分野で応用されている。例えば、10,000°C以上の高温を容易に実現できる事を利用した廃棄物処理や核融合などへの応用、気体に固有の波長の光を発する事を利用した光源や元素分析などへの応用があげられる¹⁾。さらに、反応性の高い粒子や高エネルギーの粒子が生成されることを利用し、半導体プロセッシングには欠かせない技術となっている。これまで、各種の産業応用には、減圧下で生成されるプラズマが広く使用されてきた。しかし、21世紀に入った頃から、大気圧下で生成するプラズマに関する研究やその応用が注目を集めるようになってきた^{2)~4)}。これは、ガス温度が室温に近い低温の大気圧プラズマ源の開発が進んだ事と、一様で安定な大気圧プラズマを大面積もしくは大容量で生成する技術が大きく進歩した事が要因である。低温の大気圧プラズマは直接手を触れることもできるが、ガス温度が低いため、プラズマ中のラジカルなどは減圧下と比較してむしろ高密度に生成されるため、高い反応性や処理能力を持つ。つまり、減圧チャンバに入れられない大型の物質や生物試料、熱に弱い素材をプラズマ処理できるようになり、表面処理による高機能化や接着性の向上などが期待されている。

本稿では、表面改質等への応用を視野に入れて開発した新しい大気圧プラズマ装置を紹介し、いくつかの適用例について記述する。

1. 新しい大気圧低温プラズマ装置

大気圧プラズマの特徴は、高密度の活性粒子を生成できる事と、真空容器や排気設備が不要な事であ

る。従来の低気圧プラズマでは真空容器を使用するため、プラズマ照射はバッチ処理となったが、大気圧プラズマでは連続処理が行える事が大きな長所である。ただし、大気圧下でプラズマを生成すると一様ではなく火花状の放電が生成しやすいため、安定で均一なプラズマを生成する事が容易ではない。このため、各種のガスを比較的自由にプラズマ化できる低気圧とは異なり、大気圧では使用できるプラズマガスに制限があった。近年、これらの問題を解決するいくつかの新しい大気圧プラズマ装置が開発されている。

1.1 ジェット型マルチガスプラズマ

これまでが開発されている大気圧プラズマ装置のほとんどは放電が容易なヘリウムや空気などをプラズマガスとして用いている。これらの装置を用いて表面処理を行う場合、ヘリウムの場合は周囲の空気中の、空気の場合はその中の酸素や窒素などが活性化され、効果を発揮する。これらの場合、発生される活性種の種類や比率は空気に依存することになる。このため、処理速度は放電電力などで制御できるものの、処理効果は限定的となっていた。

我々の研究室で開発したジェット型マルチガスプラズマでは、図1に示すように窒素、酸素、二酸化炭素、空気、水素などのプラズマやこれらの混合ガスでも自由にプラズマを生成する事ができる。このため、生成される活性種を選択できるのが大きい特徴となる。簡単に言えば、酸化したい場合には酸素、還元したい場合には水素、窒化したい場合には窒素を使用すればよい。また、化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition : CVD) の原料となる有機系ガス等の混合も可能なので、表面コーティ

ングへの応用も期待できる。この装置では、2つの電極間に50Hz~40MHzの正弦波もしくは数kVのパルス電圧を印加することで放電プラズマを生成し、そのプラズマをガス流で吹き出す装置構成となっている。電界が外部に漏れない構造にする事で、金属や生体を近づけても外部に放電が生じないプラズマを生成できる。また、室温に近い低温プラズマを生成できるため、金属や半導体だけでなく、繊維、紙、生体などへのプラズマ照射が実現できる。

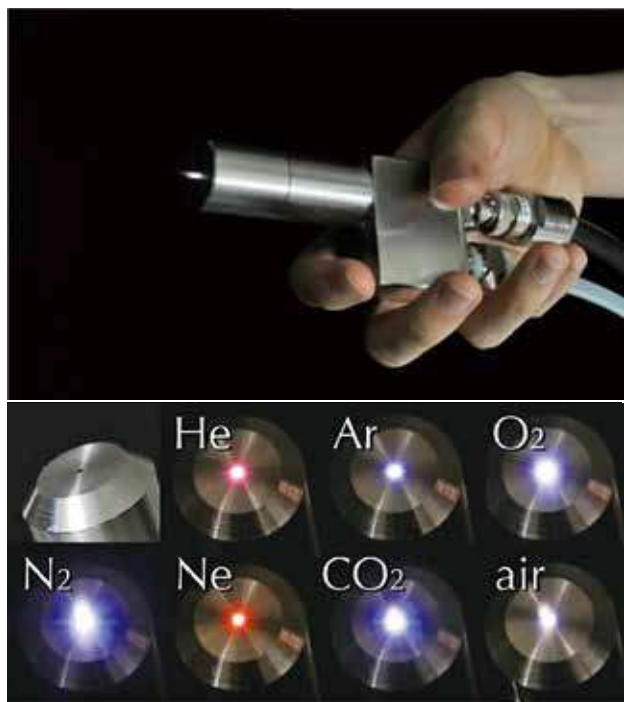


図1 ジェット型マルチガスプラズマ

1. 2 温度制御プラズマ

大気圧低温プラズマの研究は世界的に流行しているが、低温と言ってもその温度は50℃~数100℃である。通常、これらのプラズマ源は図2に示すように、室温程度で供給されたガスを放電によってプラズマを生成するため、プラズマのガス温度は必ず室温よりも高くなる。

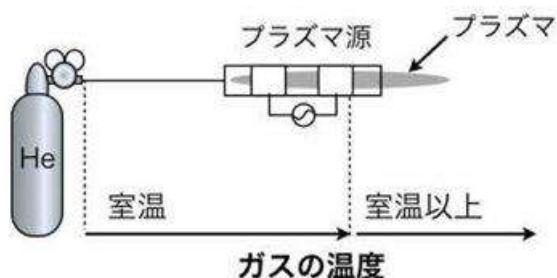


図2 通常の低温プラズマ装置

温度の上昇を抑える必要がある場合には、プラズマを生成するための放電電力を抑制したり、ガス流量を増やすなどの方法が用いられている。しかし、これらの方法ではプラズマに与えられる単位体積あたりのエネルギーが減少するため、生成されたプラズマの密度や処理効果も低下する。これを回避し、ガス温度を制御できるプラズマ装置として温度制御プラズマが開発されている。この装置では図3に示すように、ボンベから供給されたガスを、液体窒素等を用いたガス冷却装置によって冷却したのち、ヒーターによって加熱し、プラズマを生成する。

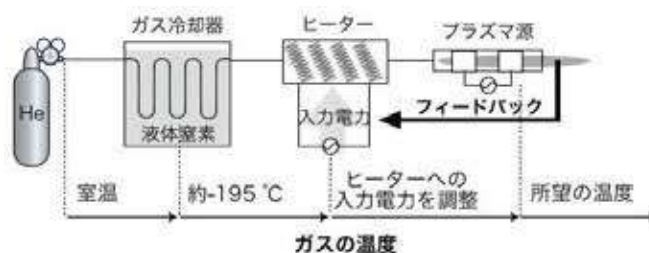


図3 温度制御プラズマ

生成されたプラズマのガス温度をヒーターにフィードバックする事で、プラズマのガス温度を所望の値に制御する事ができる。これにより、零下から高温まで1℃以下の精度でのガス温度の制御を実現した⁵⁾。このため、照射する素材の耐熱温度等に応じた温度のプラズマ照射や、目的とする化学変化の適正温度のプラズマ照射が可能となる。

2. 大気圧プラズマの表面改質への応用例

2. 1 表面親水化処理

物質にプラズマを照射すると、表面に付着した有機物がラジカルによって酸化除去される。例えば酸素プラズマを照射すると、表面に付着した炭素は二酸化炭素に、水素は水に、窒素は二酸化窒素に変換されて表面から取り除かれる。その結果、物質の表面は原子レベルでクリーニングされる。材料表面に付着した有機物を除去しているため材質によらずに効果を発揮し、図4に示すように様々な材料の親水化が可能である。

処理対象が樹脂等の高分子の場合は、表面に水酸基やカルボキシル基などの親水基が付与される場合もある。



図4 様々な素材のプラズマ処理前後の水接触角の様子

一例として、フレキシブル基盤材料であるポリイミドフィルムの処理について紹介する。ポリイミドは疎水基を有するために接着性が乏しく、また、鉛フリーハンダの導入に伴って銅配線との接合強度や電気伝導度の低下が問題になっている。従来は溶剤を用いたウェットな表面処理でこれらを解決していたが、廃液処理や腐食、劣化リークといった問題が生じていた。マルチガスプラズマ源を用いて各種ガスのプラズマによる表面親水化の効果を調べた。図5に、ガス種の違いに対する表面親水化効果を示す。

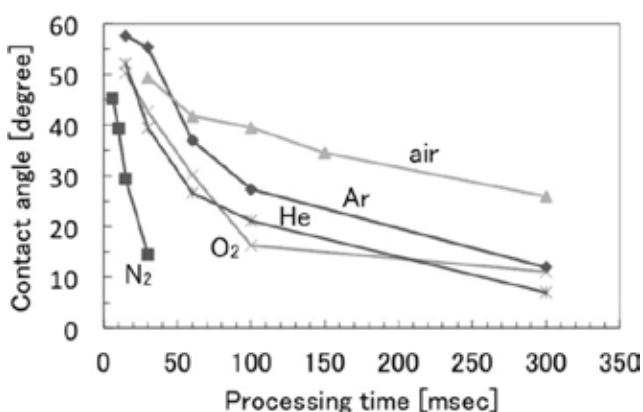


図5 ガス種によるポリイミドフィルムの親水化効果の違い

横軸は搬送速度から求められる、ポリイミド上の任意点における実質的なプラズマ照射時間、縦軸は処理後の純水の接触角を示す。一般に、プラズマ処理によるぬれ性の向上はプラズマ中で生成される

オゾンや酸素ラジカルによるものと考えられているため、低気圧プラズマによる処理では、酸素もしくはアルゴンと酸素の混合ガスが一般的に用いられているが、この実験では窒素プラズマで最も高い親水化効果が認められた。これは、プラズマガスを適切に選択することでより、高い親水化効果を得ることができる事を示している。

2. 2 酸化物の還元処理

プラズマに水素を混合すると水素ラジカルが発生して還元雰囲気を作るため、酸化物の還元処理が実現できそうである事が予想される。これまでに、アルゴンプラズマの発生後に水素を混合する手法や、ジェット型マルチガスプラズマ源を用いて水素混合アルゴンを利用する方法などが報告されている。後者は水素を直接プラズマ化するため、高密度な水素ラジカルの生成が期待できる。5%の水素を混合したアルゴンプラズマを用いた実験では、200 mm/sec の高速な還元処理が実現されている。処理後の銅板表面をレーザーラマン顕微鏡および XPS で分析した結果、処理後の CuO ピーク強度が大幅に低下している事が確認された。また、処理前後の銅板断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果、酸化膜厚は 10 nm から自然酸化膜程度の 2 nm 以下にまで減少できている事が確認されている。

2. 3 コーティング処理

表面コーティング技術は耐摩耗性向上、抗菌効果やガスバリア性の付与など、材料に様々な特性を与えることができる。プラズマを用いたコーティング技術は、低気圧プラズマによる CVD が広く使用されているが、大気圧プラズマを用いたコーティング技術に関する研究も進みつつある。大気圧プラズマを用いる場合、プラズマガスとコーティング用のガスを混合し、そのガスをプラズマ化することで処理対象物表面に成膜するのが一般的である。この手法は微量のコーティング材料を気相で導入するため、成膜には比較的長い時間を要する。処理速度を向上させる方法として、液体状の前駆物質を処理対象の表面に塗布しておき、そこにプラズマを照射する事で表面をコーティングする手法を提案した。図6に

示すように塗布した前駆物質中に存在する有機物をラジカルによって気化除去し、残留した無機物で成膜を行う。



図6 大気圧プラズマによるコーティングの原理

この手法では、前駆物質の塗布量によって膜厚をコントロールすることができる。図7は不織布の表面に前駆物質としてテトラエトキシシランを塗布し、ヘリウムと酸素の混合ガスで生成したプラズマを3秒照射後に純水を滴下した様子である。

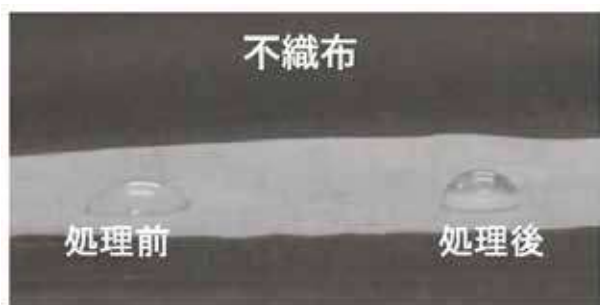


図7 コーティング処理前後の不織布に水滴を滴下した様子

未処理の物と比較すると、テトラエトキシシランをぬってプラズマ照射した場合は撥水性を示している事がわかる。これはテトラエトキシシランによりセラミックコーティングが生成され、撥水性が付与されたためである。

一般的なコーティングは処理面に一様な膜を生成するが、この方法を用いれば微細パターンコーティングが可能である。例えば、インクジェット技術等を用いて基盤上に前駆体の微細パターンを描画した後、大気圧プラズマを照射する事で、微細構造を持つコーティングが一度に形成される。

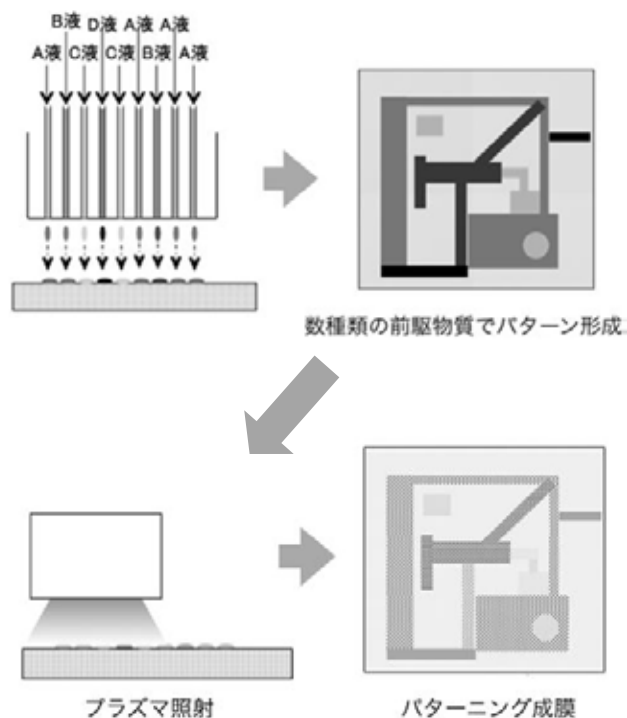


図8 プラズマによる微細パターンコーティング

さらに、多種類の前駆物質を塗布しておけば、一度のプラズマ照射で多種類の膜を同時に形成することができる。また、複数回処理により、多層構造や3次元構造も実現可能である。

3. 大気圧プラズマによる表面処理の例

繊維の加工において、濡れ性、接着性、帯電性、光沢、触感など表面に関する特性は重要な役割を果たしている。繊維材料のバルクの特性を活かしながら表面を改質する事によって、新しい特性を付与する事は繊維の高付加価値化につながる。従来は化学薬品処理等によるウェットプロセスが広く使用さ

れてきたが、被処理物の乾燥に要するエネルギー、排水処理、有機溶剤の回収などが問題となっていた。大気圧プラズマを用いた処理はドライプロセスのため、これらの問題点を低減または回避することが可能である。図9に様々な素材に対し、ジェット型マルチガスプラズマ源を用いてガス流量 10L/min で生成した窒素プラズマを照射した後、20 μ L の純水を滴下した様子を示す。

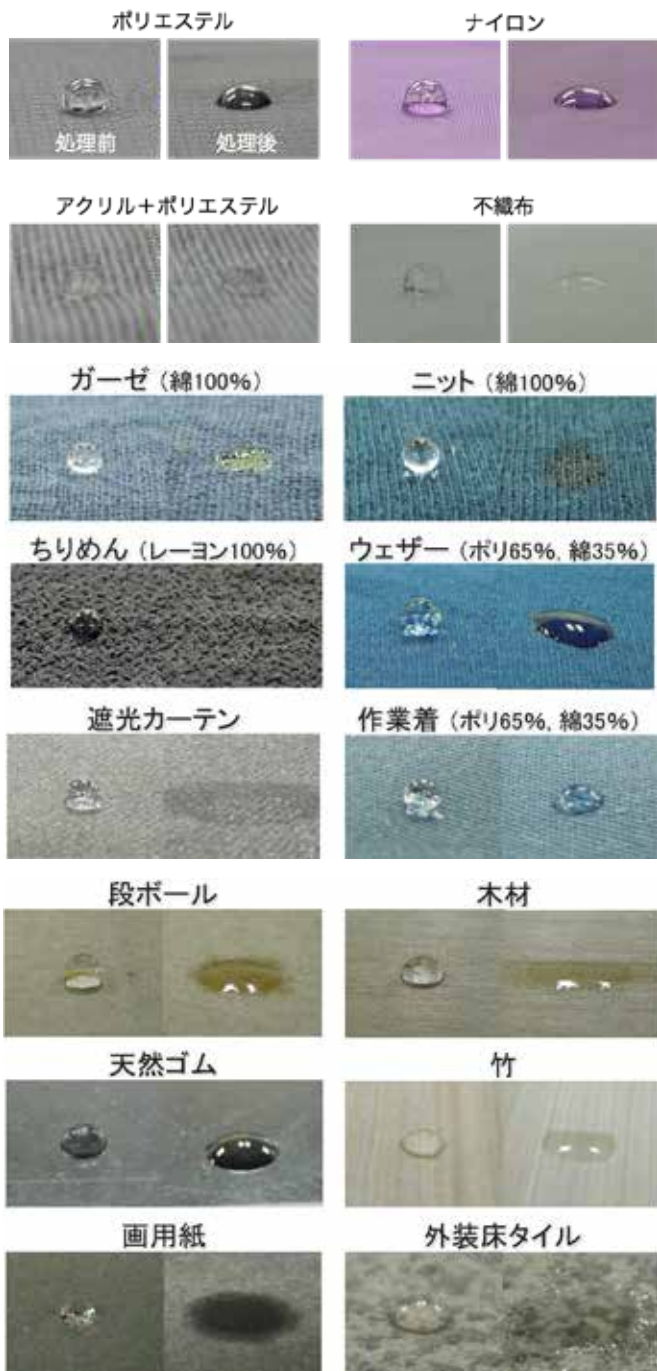


図9 様々な繊維や素材のプラズマ処理前後の比較

ほとんど全ての素材は数秒～60秒のプラズマ処理で顕著に親水化された。

糸状の繊維を処理する場合、上述のようなプラズマガスを噴射する方法では、均一な処理には多方向からの照射が必要であることなどから、高コストな処理になっていた。そこで糸状の形態の繊維を処理する方法として、均一で高密度なプラズマ中に繊維を導き、連続的かつ均一にプラズマ処理できる方法が開発されている。ここでは、釣り糸の表面処理の例を紹介する。

釣り糸には、柔らかくて耐摩耗性に優れ、適度な強度を有するナイロンが最も一般的に使用されているが、水に沈みにくくする目的で撥水性が求められる場合がある。従来は撥水剤を塗布していたが、数時間程度の使用で撥水剤が剥落し、撥水性が失われてしまっていた。そこで、プラズマ処理によって撥水剤と化学結合し得る官能基を繊維表面に形成した後、撥水剤を塗布することにより、より強固なナイロンと撥水剤の結合を実現した。図10に、プラズマ処理を行った釣り糸と、プラズマ処理を行っていない釣り糸に撥水剤を塗布した前後、および海釣りを使用した後の水接触角の推移を示す。

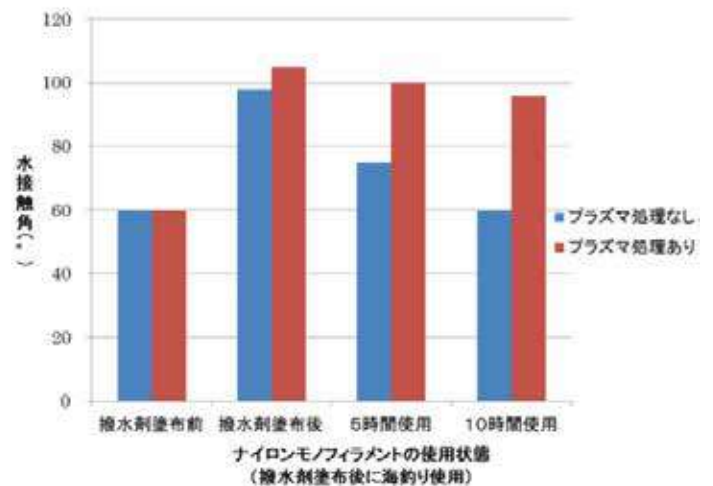


図10 ナイロンモノフィラメントの撥水効果の推移

釣り糸にはナイロン繊維（直径 0.220mm モノフィラメント）を用いた。

プラズマ処理を行わなかった場合も撥水剤を塗布すると水接触角は大きく増加したが、海釣りで10時間使用すると接触角は撥水剤塗布前と同等まで減少し、撥水剤の効果は消失した。これに対し、プラズマ処理後に撥水剤を塗布した場合、海釣りで

10 時間使用しても高い接触角が保持された。このプラズマ処理を行った釣糸は、株式会社サンラインから Plasma Rise 等の名称で 10 種類程度発売されている。

4. おわりに

大気圧プラズマは従来の低圧プラズマで必須であった真空容器を必要としないため、自動車等の大型物体、生体、液体などの処理も可能である。我々の研究室では、零下から高温までプラズマの温度を制御する技術を持つため、医療や農業などの応用研究も実施している。

また、大気圧低温プラズマはガスの温度を上げないため、プラズマ生成に必要なエネルギーが小さい。ガスとしての温度は低い、その中には大量の活性種や高エネルギーの電子が混合されているという、熱的に大変非平衡な状態を作る事ができる。このため、活性種や高速電子を用いた、高効率ガス分解処理などへの応用も期待されている。

大気圧低温プラズマが様々な応用分野で高いポテンシャルを持っている事は間違いないが、ここ 15 年ほどの歴史しかない新しい研究分野である。このため、現在はまだ手探りの状態で様々な研究が行われている状況で、まさに発展途上かつ未開拓といった現状となっている。筆者はプラズマの生成や、分光分析等への応用しか知見がないため、材料、化学、機械、生命などの分野に詳しい皆様にご協力頂いて、様々な研究を進めたいと考えている。

参考文献

1. 千葉光一、沖野晃俊 他、分析化学実技シリーズ ICP 発光分析、共立出版 (2013).
2. 沖野晃俊編、大気圧プラズマ技術とプロセス応用、シーエムシー出版 (2017).
3. 宮原秀一、沖野晃俊 他、技術シーズを活用した研究開発テーマの発掘、技術情報協会 (2013).
4. 宮原秀一、沖野晃俊 他、バイオフィルムの基礎と制御、NTS (2008).
5. T. Oshita, A. Okino *et al.*, Temperature Controllable Atmospheric Plasma Jet, *IEEE Trans. on Plasma Sciences*, 43, 6, pp.1987-1992 (2015).

技 術 論 文

CPC 法による熱間圧延用ワークロールの材質改善

Material Improvement of Roll for Hot Rolling by Using CPC Process



技術開発センター
第一開発室 リーダー
博士(工学) 園田 晃大
Akio Sonoda

技術開発センター
第一開発室 主任
近藤 加寿心
Kazusi Kondou

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

当社では CPC (Continuous Pouring process for Cladding) プロセスによって熱間圧延用ワークロールの製造を行っている。圧延用ワークロールには耐摩耗性などの多くの特性が要求され、硬質の高速度鋼 (ハイス) 系ロールが使用されている。当社では圧延用ロールのコストパフォーマンス向上のため、ロール材質の改善を行ってきた。本稿では、特殊元素の添加によって、ハイス材のマイクロ組織の組織制御を行い、特性の評価を行った結果を報告する。特殊元素の添加によって、組織の微細化の効果が得られ、耐摩耗性などの特性改善がみられた。また、実機ロールへの改善材の適用を行った結果、従来ロールよりも優れた特性がみられた。

Synopsis:

FUJICO has been producing the rolls for hot rolling by using CPC(Continuous Pouring process for Cladding) process. The rolls for rolling require many characteristics such as abrasion resistance, therefore the rolls for rolling is clad by high-speed steel. FUJICO has improved the materials for rolling rolls to improve cost performance. In this paper, the evaluation and results of refining microstructure are reported by addition of a special element in high-speed steel. Addition of special element refines the microstructure, and improves the abrasion resistance. Developed roll with improvement material obtained good rolling results compared with the conventional roll.

1. 緒言

当社では、独自の CPC (Continuous Pouring process for Cladding) 法を用いて、製鉄所にて使用される熱間圧延用ロールの製造を行っている。この圧延用ロールとは、鋼板や棒鋼、線材などを熱間圧延するためのロールであり、使用条件によって要求される仕様が異なる。圧延用ロールに要求される代表的な特性は、耐摩耗性や耐肌荒れ性であり、近年では、従来の高クロム鋳鉄ロールや、グレン鋳鉄ロールに代わって、耐摩耗性に優れたハイスロールが広く適用されている¹⁾。当

社においても、ハイス材を肉盛り層とした圧延用ロールを最適なロール材質などを選定して、これまで多く製造してきた²⁾。

圧延用ロールのコストパフォーマンス向上のためには、ロール性能の向上と製造コストの低減を追求しなくてはならない。当社でもこれまで多くの改善取り組みを行ってきた³⁾。本稿では、ロール性能の向上のために行ったハイスロール材質の改善取り組みについて報告する。ハイス材は、C と V、Cr、Mo、W 等の元素を含み、金属組織中に硬質の炭化物を生成

する代表的な耐摩耗材^{4),5)}である。耐摩耗性や耐肌荒れ性向上のためには、炭化物を均一に分散させる組織制御やマトリックスの組織微細化^{6),7)}が重要であるとの考えに立って、上記の効果が得られると見込まれる特殊元素を添加したハイス材を制作し、各種の特性調査を行った。

2. 試験方法

2.1 供試材

供試材は、C、V、Cr、Mo、W等の添加元素の調整を行い、Arガス雰囲気の高周波誘導炉で溶解した。溶湯温度1680℃で溶解した後、金型モールド（外径φ194mm、内径φ90mm、長さ400mm）に鋳造した。供試材の成分をTable 1に示す。C、V、Crはハイス材での含有量レベルにて一定とし、Mo+W量が多い系統（I系）と少ない系統（II系）に大別した。さらに、炭化物の均一分散や組織微細化効果が期待される特殊元素XおよびYの添加の有無で分類した。A材とE材は特殊元素の添加が無く、B材とF材は特殊元素Xのみの添加となる。C材とG材は特殊元素Yのみの添加で、D材とH材は特殊元素XとYの複合添加となっている。なお、A材が従来材に相当し、B~H材が改善材との位置づけになる。

Table 1 Chemical composition of sample materials

○: Addition

Type	No.	Composition					
		C	Cr	V	Mo+W	X	Y
I	A	Const	Const	Const	Low	-	-
	B					○	○
	C					-	○
	D					○	○
II	E	Const	Const	Const	High	-	-
	F					○	-
	G					-	○
	H					○	○

2.2 組織観察

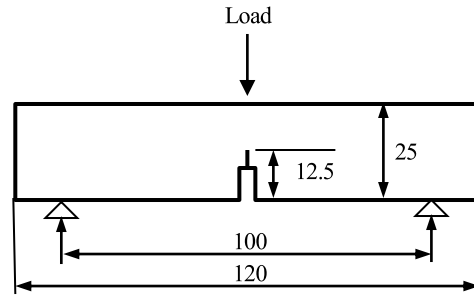
金型モールドから取り出した鋳塊の底部から30~50mmの範囲で、表層から15mmの位置にて採取した試験片を鏡面まで研磨してレーザー顕微鏡によってミクロ組織の観察を行った。試験片の腐食は、M₂CおよびM₇C₃炭化物を着色する村上試薬と、基底を着色するナイトール液を複合的に用いた。これは、初晶オーステナイト(γ)粒界に生成する共晶M₂C炭化物を腐食することによって、結晶粒の測定を容易にすることと、最終的に着色されない共晶MC炭化物の判別を容易にするためである。結晶粒径の測定は、画像解析によって初晶γの大きさを観測して行った。

2.3 強度特性評価

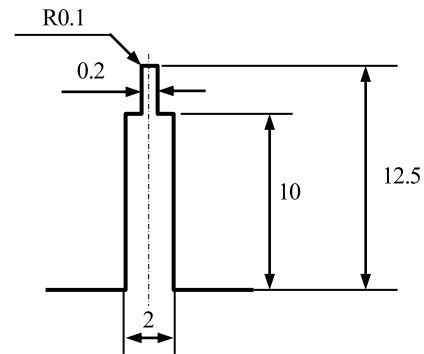
引張試験はJIS-4号試験片を用いて万能試験機を用いて測定を行った。また、破壊靱性値(K_{1C})の測定は、

Fig.1に示すような切欠きを導入した試験片を用いて、3点曲げ試験によって行った。

また、高温硬さの測定は5×5×10mmの試験片を採取して所定の温度（常温~700℃）まで加熱しながら、ビッカース硬度計で荷重1.0kgfにて行った。



(a) 3-point bending test piece



(b) Details of notched department

Fig.1 Dimensions of specimen for measurement of the fracture toughness value.

2.4 高温摩耗試験

熱間摩耗試験は当社が開発した熱間摩耗試験機⁸⁾を用いてTable 2の試験条件で行った。

Table 2 Experimental conditions of wet rolling-sliding wear test at high temperature

Counterpart material	S45C
Size of counterpart piece	φ100×15mmt
Size of test piece	φ80×10mmt
Load	10kgf
Rolling velocity	600rpm
Sliding ratio	5%
Temperature of counterpart material	600℃ & 800℃
Cooling conditions	Water cooling, 600ml/min
Test time	50min & 15min

2.5 耐熱クラック特性

12.5×25×45mm の試験片を制作し、予め所定の温度 (550~650°C) に保持された電気炉に投入し、10 分間保持した後、直ちに 25°C の水中 (15L) へ浸漬し、浸透探傷試験法によって試験片表面に発生するクラックの有無を確認した。

3. 試験結果及び考察

3.1 組織観察結果

I 系の A~D 材のマイクロ組織を Fig.2 に、II 系の E~H 材のマイクロ組織を Fig.3 に示す。それぞれ上段の組織が低倍率、下段の組織が高倍率で観察した像となっている。黒く着色されている箇所が共晶 M_2C 炭化物であり、その中に囲まれた粒が初晶 γ 二次デンドライトアームスペーシング (以下 2-DAS と記す) となっている。この 2-DAS の測定結果については Fig.4 に示している。また、着色されていない白い粒が共晶 MC 炭化物となる。

I 系、II 系ともに、特殊元素 X、Y を添加した材料の 2-DAS が比較的小さい傾向があり、結晶粒微細化効果が確認された。ただし、特殊元素 X のみを添加した B 材や F 材よりも、特殊元素 Y が添加されている C 材、D 材、G 材、H 材の方が、結晶粒が小さい傾向があった。すなわち、特殊元素 Y の結晶粒微細化の効果が大きいと言える。

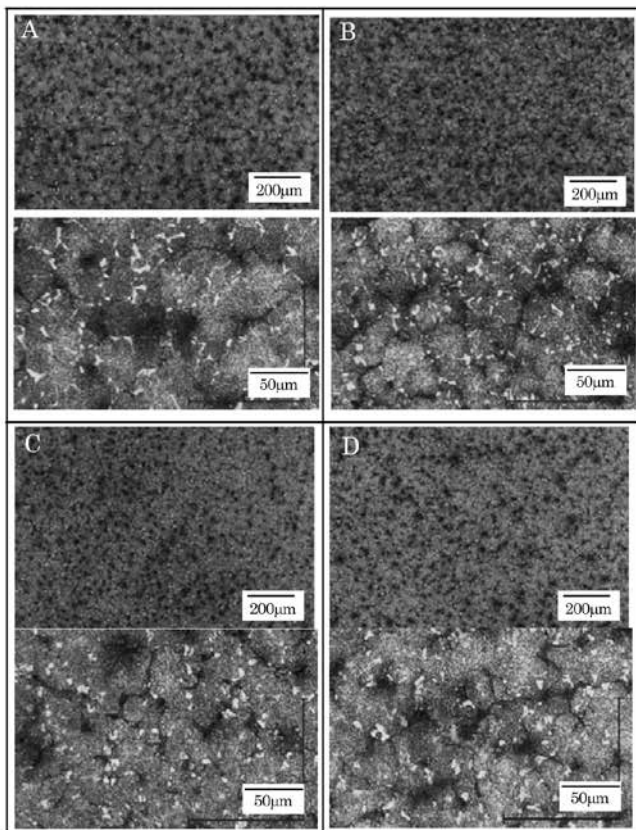


Fig.2 Microstructures of test specimens. (Type I material)

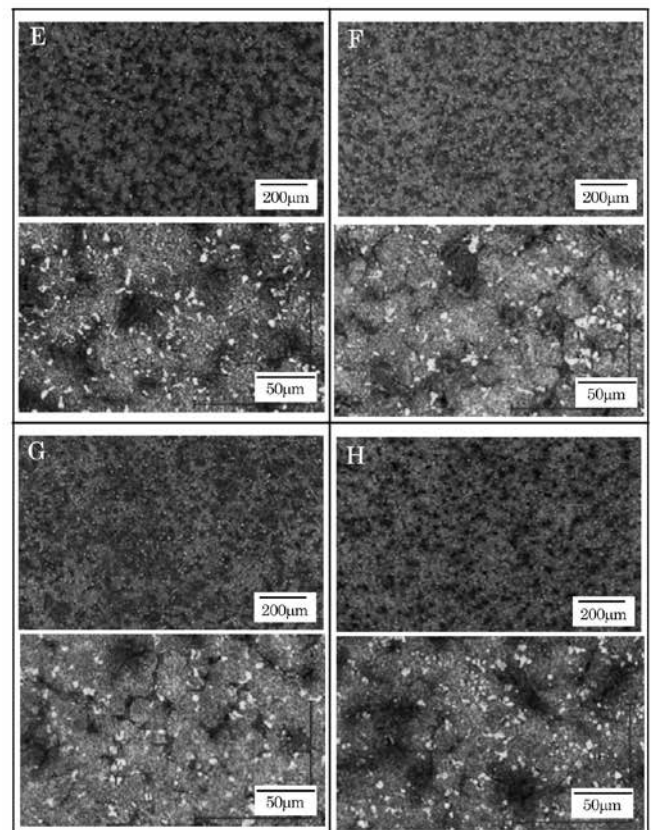


Fig.3 Microstructures of test specimens. (Type II material)

また共晶 MC 炭化物については、特殊元素の添加が無い A 材や E 材では、きれいな粒状ではなく、一部ひも状の形状がみられるなど、形状がやや不均一であったのに対し、他の特殊元素添加材では、きれいな粒状となっていた。さらに、分散化効果も同様に特殊元素 X、Y を添加した材料にみられ、特に特殊元素 Y の影響が大きい傾向があった。

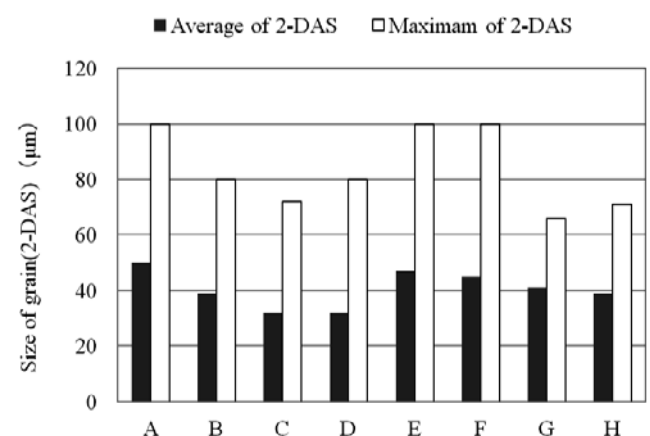


Fig.4 Grain size of 2-DAS.

3.2 強度特性

引張強度の測定結果を Fig.5 に、破壊靱性値の測定結果を Fig.6 に示す。全体的には、引張強度、破壊靱性値ともに I 系に比べて II 系の方が低い傾向がみられた。引張強度については、I 系、II 系ともに特殊元素

Xのみの添加がB材、F材のように強度を低下させる方へ作用する傾向がみられた。ただし、特殊元素Y添加の強度低下への影響は、さほど認められず、C材、G材については、B材、F材よりも強度は向上しており、D材、H材（特殊元素X、Y複合添加）ではさらに強度の改善が確認された。

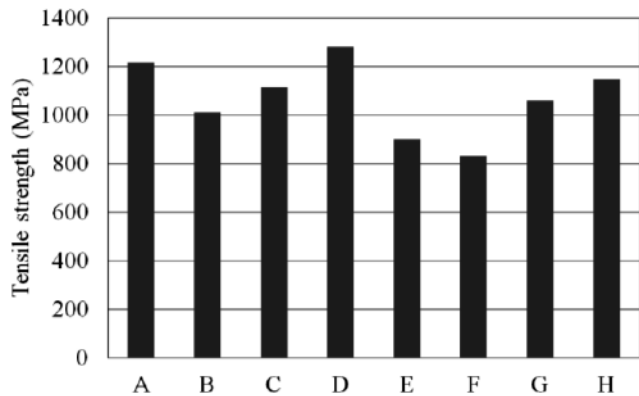


Fig.5 Results of tensile strength tests.

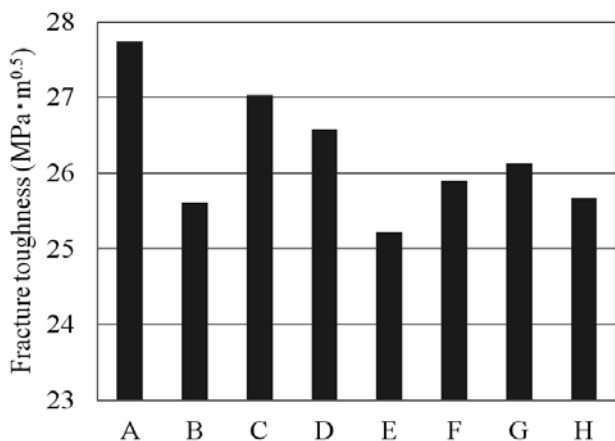


Fig.6 Results of fracture toughness tests.

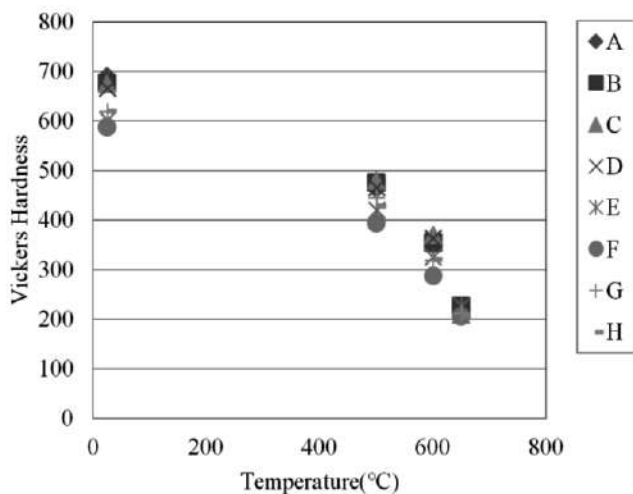


Fig.7 Effect of measurement temperature on Vickers hardness.

破壊靱性値については、I系では特殊元素Xの添加が著しく低下させてしまうが、特殊元素Y添加の影響は少なかった。II系では、特殊元素X、Yともに添加による破壊靱性値の改善が認められた。

Fig7に示す高温硬度については、初期（常温）硬さの影響で、測定結果に範囲はあるものの、いずれの材質も600°Cより高温では急激に硬度低下する傾向を示しており、特筆するほどの大きな差は無いといえる。

3.3 高温摩耗試験

高温摩耗試験結果を Fig.8 に示す。なお、A材の摩耗量を基準（1.0）として、他の材料との耐摩耗性を比較している。I系に比べてII系の方が、比較的耐摩耗性が良好である傾向がみられた。また、B材やF材のように、特殊元素Xのみの添加による耐摩耗性への効果はほとんどなかったが、C材やG材のような特殊元素Yの添加、およびD材やH材のような特殊元素XとYの複合添加材は耐摩耗性を向上させ、特に複合添加材が最も良い結果となった。

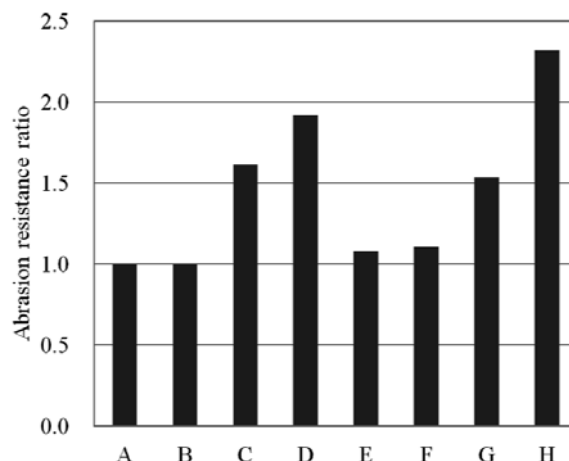


Fig.8 Results of hot wear tests.

3.4 耐熱クラック特性

耐熱クラック試験の結果を Table 3 に整理する。I系の方がII系と比べて、より高温までクラックが発生しない傾向があり、耐熱クラック性は優位であった。また、I系、II系ともに特殊元素Xの添加材は耐熱クラック性を低下させ、特殊元素Yの添加材は耐熱クラック性を改善する傾向があった。

3.5 添加元素の影響

特殊元素X、Yともに、添加による初晶γの微細化効果が認められ、特に特殊元素Yの影響が強かった。ただし、特殊元素Xのみの添加では、強靱性や耐摩耗性を劣化させる結果となった。Table 4 に統合型熱力学ソフトウェアのサーモカルク⁹⁾によって予想した凝

Table 3 Results of thermal shock test

No.	Temperature (°C)		
	550	575	600
A	○	○	×
B	○	×	
C	○	○	×
D	○	×	
E	○	×	
F	×		
G	○	○	×
H	×		

○:No crack, ×:Crack

固直後の固相割合を示すが、特殊元素 X 添加材では、初晶 γ の割合が少なく、微細効果が少ないことにより、靱性を低下させ、耐摩耗性にも影響するものと考えられる。

一方で、特殊元素 Y の添加材では、靱性の低下は無く、耐摩耗性を付与する結果となった。さらに特殊元素 X、Y の複合添加では、特殊元素 X 添加のマイナス効果をカバーし耐摩耗性をより向上させる。これらの現象は、特殊元素 Y 添加による優れた結晶粒の微細化効果の影響であると考えられる。

Mo+W の添加量が異なる I 系と II 系の材質を比較すると、耐熱クラックの評価からもわかるように、Mo+W 量の少ない I 系の材質の方がクラック発生に対する抵抗が大きく、実際のロール使用における耐事故性が高いといえる。これは、クラックの伝ば経路となりやすい Mo や W を主とする共晶 M_2C 炭化物の生成量が、I 系の方が少ないことが影響したものと考えられる。

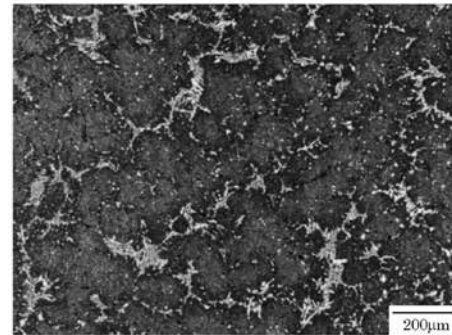
そこで、当社では実機への改善材の候補として、「耐事故耐摩耗型」として C 材、D 材、また、「超耐摩耗型」として H 材を抽出することとした。

Table 4 Solid phase percentage of materials

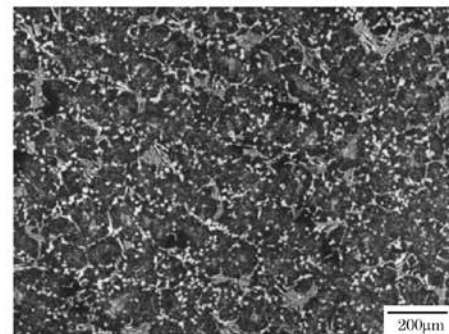
No.	Solid phase percentage (%)			
	Primary γ	Eutectic MC	Eutectic M_2C	Eutectic γ
A	32.0	12.0	0.0	56.0
B	11.0	12.5	0.0	76.5
C	31.5	12.0	0.0	56.5
D	8.7	12.2	0.0	79.1
E	28.0	12.2	1.0	58.8
F	7.0	12.6	1.0	79.4
G	27.0	13.2	1.0	58.8
H	6.8	13.2	1.0	79.0

3.6 実機への適用結果

今回評価を行った材質から「超耐摩耗型」の H 材を選定して CPC 法による圧延用ワークロールの製造を行った。製造したロールの金属組織を比較のため従来ロールの金属組織と合わせて Fig.9 に示す。



(a) Conventional

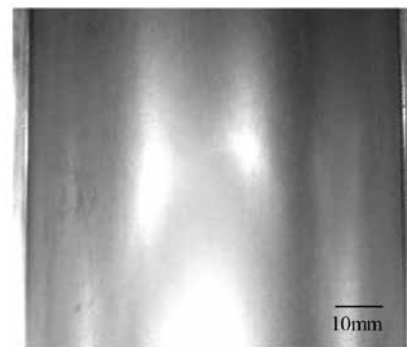


(b) Developed

Fig.9 Microstructures of CPC roll.



(a) Conventional



(b) Developed

Fig.10 Comparison of CPC roll surface texture.

実際のロール製造においても、従来ロールよりも結晶粒が微細化していると共に、炭化物がより均一分散している様子が確認された。また、Fig.10 に使用中のロール表面状態を示す。従来のロールには肌荒れ模様がかったが、H材を適用した圧延用ロールは表面の状態が滑らかであり、肌荒れの発生が起きていなかった。また、耐摩耗性も良好であり、従来ロールと比べて1.3倍の耐久性の向上が期待できる。

4. まとめ

特殊元素を添加したハイス材の特性評価を行い、以下の結果が得られた。

- 1) 特殊元素の添加によって、結晶粒が微細化する効果が確認された。今回の調査では、特に特殊元素 Y の効果が大きかった。
- 2) 特殊元素 X のみの添加では、強度や靱性が低下する傾向があったが、特殊元素 Y のみの添加では、低下への影響が少なく、一部では改善効果も見られた。特殊元素 X と Y の複合的な添加では、単独での添加と比べて強度の改善がみられた。
- 3) 高温摩耗特性では、特殊元素 Y 添加の効果が大きく、特殊元素 X と Y の複合的な添加ではさらに改善する結果となった。
- 4) 耐熱クラック特性では、特殊元素 Y の添加で改善効果がみられた。
- 5) 特殊元素 X と Y を複合的に添加した実際の圧延用ロールにおいても、組織微細化や耐肌荒れ性の向上、耐摩耗性の向上など優れた効果が得られた。

参考文献

- 1) 橋本光生：フジコー技報12(2004) 23
- 2) 坂本眞一、玉川進、斉藤弘道、津田篤信、山本厚生：フジコー技報3(1995) 10
- 3) 園田晃大、花田喜嗣、牟用煥、姜孝京、永吉英昭：フジコー技報23(2015) 25
- 4) 市野健司、小関智也、豊岡高明、平岡久、片岡義弘：まてりあ、39-2 (2000) 181
- 5) 大城桂作、小野幸徳、周宏、宮原宏郁：鉄と鋼 81-9 (1995) 44
- 6) 若生昌光：まてりあ、35-12 (1996) 1311
- 7) 高田啓督、越智達朗、石川房男、安田茂、前田千芳利：日本金属学会報、6 (1993) 429
- 8) 坂本眞一：フジコー技報5(1997) 39
- 9) B.Sundman, B.Jansson and J.O.Andersson: Calphad, 9(1985), 153.

技 術 論 文

Fe-75%Si 合金を用いた溶湯浸透法による SiC 反応焼結体の作製

Fabrication of Reaction Sintered SiC Ceramics by Infiltration of Fe-75%Si Alloy Melt



技術開発センター
第一開発室
課長
花田 喜嗣
Yoshitsugu Hanada

技術開発センター
第一開発室
課長
博士(工学) 肖 陽
Yo Sho

要 旨

本研究では、反応焼結法を利用した SiC を作製し、その組織観察や機械的性質について調査した。Fe-75%Si 合金を用いて作製した SiC 焼結体の組織観察や Fe および Si 元素の分布測定をレーザー顕微鏡と EPMA を使い、また機械的性質として硬度や破壊靱性値をビッカース硬度計により調査した。

その結果、Fe-75%Si 合金溶湯は一次焼結体への良好な浸透性を示し、得られた二次焼結体の組織は気孔が非常に少なかった。また Fe の炭化物の生成はなく、FeSi 相あるいは FeSi₂ 相として存在していた。二次焼結した SiC の破壊靱性値は、一次焼結体中の C 含有量が増えるにつれて上昇することがわかった。Fe-Si 合金を用いることにより、機械的性質は従来の焼結 SiC よりも改善される。それは基地中に FeSi、FeSi₂ と SiC が一様に微細に分布されることが起因であると考えられる。

Synopsis:

Structure and mechanical properties of SiC fabricated by the reaction sintering method have been investigated by varying the blending composition of Si, C and SiC powders. The sintered SiC was successfully performed through the infiltration of Fe-75%Si alloy melt. The microstructure and distributions of Fe and Si elements were observed using laser microscope and EPMA respectively. The hardness and fracture toughness were measured using a micro-Vickers hardness tester.

The results indicate good infiltration of Fe-75%Si alloy melt into the first sintered body and that the second sintered body had a small amount of porosity. Iron carbides could not be found in the sintered structure but finely distributed iron silicides of FeSi and FeSi₂ were found. Furthermore, the fracture toughness of the body increased with increasing C content in the first sintered body. The mechanical properties were improved more than that of conventional sintered SiC when Fe-Si alloy was employed. The improvement in the properties is thought to be due to uniform and fine distribution of FeSi, FeSi₂ and SiC in the matrix.

1. 緒言

炭化ケイ素 (SiC) は軽量、高硬度、耐摩耗性、耐熱性、高温安定性、高剛性、耐腐食性、高熱伝導率など多くの優れた性能を持つ材料であることから、研磨材や耐火物などに大量に用いられている。SiC の特長を活かせば、鉄基材料の高温における耐

食や耐摩耗部材と置き換えることにより設備の長寿命化が見込まれ、ランニングコストの低減や設備停止による生産量低下を抑えることができる。特に使用環境が 1073K を超えると鉄基材料は、軟化や酸化が生じ耐食や耐摩耗のような性能を十分に発揮できないため、温度上昇による性質の変化が小さい

SiC への転換が施されれば、高温における設備の耐久性が高くなり安定稼働が可能となる。しかしながら、SiC は金属と比較して靱性が劣りかつ加工が困難であることが欠点である。SiC は製造方法の最適化によって劇的な性能の向上を得ることが難しい。大きな特性の改善や新規の機能を付加するには、その目的の性質を持つ素材の複合化によって高い機能を得る手法が有効である²⁾。これまで、SiC 基地中に SiC 繊維を含有させて強度を増加させる方法^{3, 4)} や高靱性の Al の基地中に硬質な SiC 粒子を分散させて耐摩耗性を改善する方法^{5, 6)}、あるいは SiC プリフォームに鋳鉄を浸透させる複合化の試み^{7, 8)} など SiC の複合化については多くの研究がある。SiC を含めた複合材の製法の一つに反応焼結法が挙げられる。一般的には C を含むプリフォーム体に Si の溶湯を浸透させ、SiC の生成および溶湯の充填を行う手法である⁹⁾。反応焼結法は浸透した溶湯が内部に残存するため、SiC の純度や強度は加圧加熱法などの焼結法に比べて低い。しかしながら、焼結体の気孔率を小さく抑えることができ、また浸透させる材料の選択により SiC 材料に新たな機能を付加できる製造方法であると考えられている⁹⁾。そこで SiC の欠点である低い靱性や加工が困難であることに対して、基地の材料特性を改善すれば、他の焼結法では得られない優れた SiC 材料が得られる可能性がある。

本研究では、浸透用金属として Fe-75%Si 合金を用い、反応焼結法により SiC の作製を行った。Fe-75%Si 合金は鋳鉄の接種剤として多用されている。また、熔融 Fe-Si 合金は熔融 Si と同様に SiC との濡れ性が良いことが知られているが^{10, 11)}、Si を用いて反応焼結した SiC よりも靱性が高くと考えられる。さらに本研究では、ニアネットシェイプ化を目的として二段反応焼結法を適用した。二段階の反応焼結を行うことで、全体的に製造時間が長くなるが、一次から二次の焼結工程で寸法変化を非常に小さく抑えられるため、最終的な仕上げ加工のコストを下げるができる。しかしながら、二段反応焼結法を用いた Fe-Si 合金の溶湯浸透による SiC を製作する研究に関する報告はなく、安価な SiC 材料の製造方法として著者らは検討を行った。特に Fe-Si 合金による SiC の生成過程を明らかにし、性能の評価を行う必要がある。本研究では、原料粉末の組成を変化させ、SiC の焼結組織や機械的性質について検討を行った。

2. 実験方法

初期原料は Si と C に加えて SiC の粉末、成形用に樹脂を用いた。Si は純度 99.99% (平均粒径 5.7 μ m) の粉砕粉末、C は純度 99% (平均粒径 47nm) のカ

ーボンブラック粉末、SiC は純度 94% (平均粒径 5 μ m) の粉末を用いた。これらの粉末のバインダーとして熱可塑性のフェノール樹脂 (平均粒径 20 μ m) の粉末を用いた。浸透用金属は鋳鉄の一般的な接種剤である Fe-75%Si 合金の塊を用いた。Table 1 に示すようにフェノール樹脂の配合率を 16%と一定にし、SiC, C, Si の配合率を変化させた 5 種類の試料を用意した。樹脂を除いた各粉末の割合に応じて名称をそれぞれ 10SiC, 2SiC-1C-1Si, 1SiC-2C-1Si, 1SiC-1C, 10C とした。

Table 1 Compounding ratio of raw materials for SiC reaction sintering test

Sample	(mass%)			
	SiC	C	Si	Resin
10SiC	84.0	-	-	16.0
2SiC-1C-1Si	42.0	21.0	21.0	16.0
1SiC-2C-1Si	21.0	42.0	21.0	16.0
1SiC-1C	42.0	42.0	-	16.0
10C	-	84.0	-	16.0

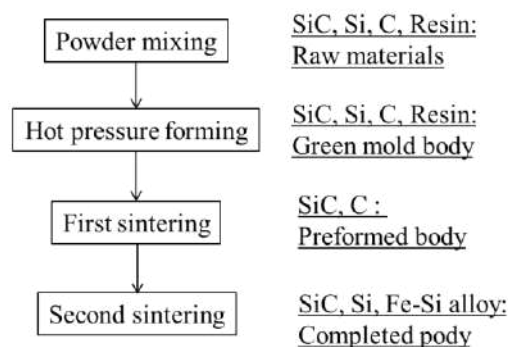


Fig. 1 Process of two-step reaction sintering method to produce SiC ceramics.

本研究における焼結体作製の手順を Fig. 1 に示す。まず、各粉末は秤量した後、薬さじを用いて十分に混合し、ポットに入れて回転落下式攪拌機により 24h の乾式混合を行った。混合した粉末を内寸 50mm × 50mm × 20mm の金型に入れ、金型表面を加熱した直後に油圧シリンダで約 20 MPa の圧力を加え成形した。各試料は厚さが 2mm となるよう研削した。次に Ar ガス不活性雰囲気中にて 1273 K の保持により一次焼結を行った。続いて、二次焼結は炉内圧力 10⁻¹ Pa 以下にて温度 1693 K で保持した。Fig. 2 に二次焼結方法の概略図を示す。一次焼結後のプリフォーム体を緻密な黒鉛るつぼに入れ、その上に浸透用金属として Fe-75%Si 合金を載せた。その後、炉内を真空状態に保ちながら昇温し合金を熔融させ、プリフォーム体をその溶湯内に浸した状態で保持した後、約 10h かけて室温まで冷却した。

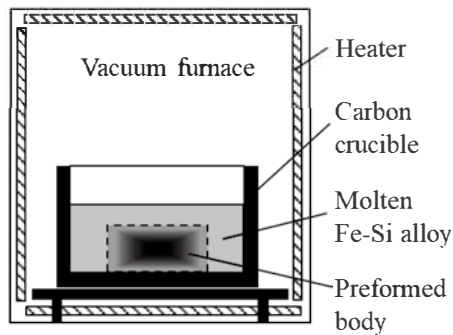


Fig. 2 Schematic illustration of second sintering process using vacuum furnace.

得られた焼結体は、まずマイクロメーターを用いて寸法を測定した。その後、分析前に幅 30mm 以下に切断して熱間樹脂埋めし、切断面が鏡面になるまでダイヤモンドペーパーとアルミナ砥粒のバフによる研磨を行った。研磨後はアルコールで脱脂し、さらに超音波洗浄により汚れを除去した。原料粉末および焼結体の相同定には X 線回折 (X-ray diffraction, XRD: Bruker AXS D8-DISCOVER) を用いた。X 線回折では Cu K α 線を用い、20° から 100° までステップ幅 0.01° のステップスキャンにより回折パターンを得た。焼結体においてはレーザー顕微鏡 (キーエンス VHX-5000) により組織観察を行った。また組織写真の 2 値化画像解析により、粒子径測定や焼結体内部の SiC 粒の面積占有率を測定した。さらに電子線マイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer, EPMA: 日本電子 JXA-8200SP) を用いて SEM 像の観察および元素分布の評価を行った。ファインセラミックスの室温破壊靱性値試験方法 JIS R1607 に準拠する IF 法に基づき^{12,13}、マイクロビッカース硬度計 (フューチャーテック FM-810e) により室温破壊靱性値の測定を行った。試験条件は荷重を 0.98~4.9 N として、試料面に対して垂直にビッカース圧子を 10s 間印加させた。得られたビッカース圧痕を観察し、圧痕の寸法とき裂の長さを測定した。1 試料につき 10 箇所を測定を行い、最大と最小を除いた平均値を試料の硬度と破壊靱性値とした。

3. 結果と考察

3.1 原材料の状態

Fig. 3 に (a) SiC, (b) Si, (c) C の原料粉末の外観および浸透金属に用いる (d) Fe-75%Si 合金の断面の顕微鏡写真を示す。SiC 粉末はおよそ 5 μ m の塊状粒で構成されており、他の粒と比べて大きい。Si 粉末は 10 μ m 程度の大きな粒に 1 μ m 程度の小さな粒がまわりついているように見える。C 粉末は非常に小さな粒が凝集しており、写真から個別の素粒が確認

できなかったが、他の粒に比べて粗大な粒は見られなかった。Fe-Si 合金は異なる 2 種類の相から構成されており、EPMA の定性分析から濃い灰色部分は Si で、薄い灰色部分は FeSi₂ が示唆された。Fe-Si 系状態図¹⁴) によると、Fe-75%Si 合金では室温で Si と FeSi₂ の相から成り、FeSi₂ の相は固溶幅を持たない。それらの相比率は Si が 42%、FeSi₂ が 58% である。

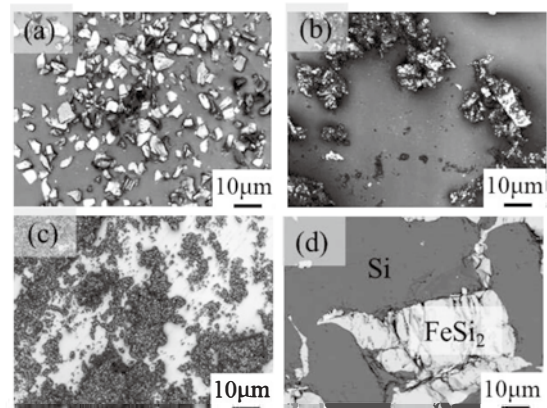


Fig. 3 Microphotographs of raw materials (a) SiC, (b) Si, (c) C powders and (d) cross-section of Fe-Si alloy lump.

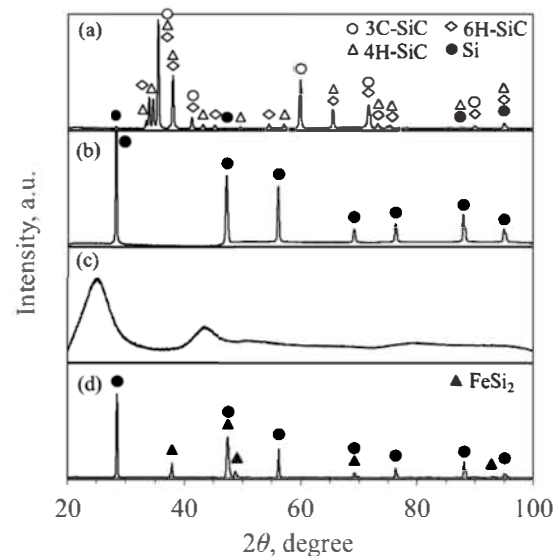


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of raw materials (a) SiC, (b) Si, (c) C powders and (d) Fe-Si alloy.

次に Fig. 4 に (a) SiC, (b) Si, (c) C の各粉末、(d) Fe-75%Si 合金の X 線回折パターンを示す。SiC 粉末には 3C、4H および 6H 型の 3 種の SiC と Si の存在が観察された。今回用いた SiC 粉末では各相のピーク割合および回折強度から 3C 型の SiC が大半を占め、続いて 6H と 4H の SiC、Si はわずかに存在していることがわかる。また Si 粉末は Si のみのピークを示し、C 粉末はハローパターンとなった。浸透

用金属である Fe-Si 合金は Si と FeSi₂ を示した。

Table 2 Composition ratio and porosity of first sintered specimens (calculated)

Sample	SiC (mass%)	C (mass%)	Si (mass%)	Porosity (vol%)
10SiC	90.2	9.8	-	51.6
2SiC-1C-1Si	77.3	22.7	-	58.6
1SiC-2C-1Si	54.7	45.3	-	58.7
1SiC-1C	45.1	54.9	-	53.7
10C	-	100.0	-	54.8

3.2 焼結後の状態

Table 2 に一次焼結後の各材料の組成を示す。一次焼結ではバインダー樹脂の炭素化により、焼結体の重量が減少する。著者らは、バインダーであるフェノール樹脂だけを一次焼結と同じ条件で熱処理した予備の実験を行っている。その結果、重量減少が約 43%であった。したがって、添加した樹脂の 57% が C として追加され、5 種の配合条件のいずれにおいても C が存在することになる。樹脂の炭素化による生じる気孔率は、炭素化前後の体積変化率である。したがって、気孔率 α は炭素化前後の体積により展開すると、以下の式から見積もられる。

$$\alpha = 1 - (1 - \gamma)\rho_r/\rho_c \quad (1)$$

ここで、 γ は樹脂の炭素化による重量減少率(-)、 ρ_r は樹脂密度 (kg/m³)、 ρ_c は炭素密度 (kg/m³)である。樹脂量 16%に対して完全に炭素化すると、62vol.%の気孔ができると試算される。さらに Si が添加されている 2SiC-1C-1Si と 1SiC-2C-1Si の試料は、反応焼結により既に存在する Si と C が結合し SiC を生成するため、予め配合した SiC に加えて反応により生成した SiC が存在する。その結果、Table 2 に示す構成となり、いずれの条件でも Si が存在しない状態となると考えられる。一次焼結後の気孔率は、一次焼結後の気孔を含まないとする試料の理論密度 ρ_{r1} と見かけ密度 ρ_{s1} を用いて、以下の式から見積もられる。

$$\alpha_1 = 1 - \rho_{s1}/\rho_{r1} \quad (2)$$

理論密度 ρ_{r1} は、Table 1 の Si と C の配合比から SiC となる量、過剰 Si もしくは C の量を求め、さらに一次焼結後の組成から気孔を含まない場合として試算した。見かけ密度 ρ_{s1} は、実際に一次焼結した後の試料を測定して求めた。一次焼結後の気孔率は、Table 2 に示すようにそれぞれ 51.6%、58.6%、58.7%、53.7%、54.8%と見積もられた。これは 1mol ずつの Si と C によって 1mol の SiC が生じた場合、その体積変化は 32%の収縮があると計算できる。そのため、反応焼結が起こった 2SiC-1C-1Si と

1SiC-2C-1Si は、他よりも気孔率が大きくなると考えられる。

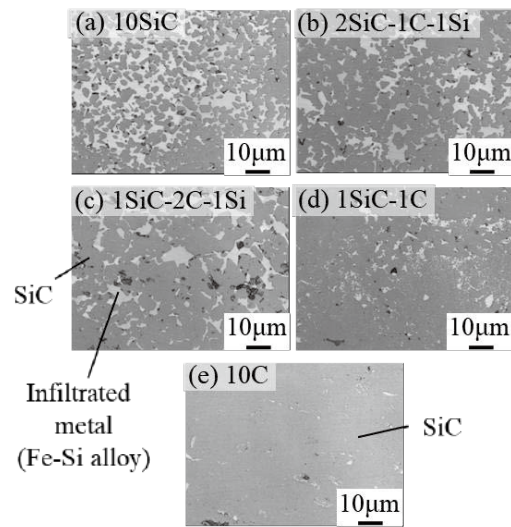


Fig. 5 Cross-sectional microstructure of specimens after second sintering.

次に Fig. 5 に各試料の二次焼結後の断面組織を示す。EPMA と XRD 分析により濃い灰色は SiC であり、それに対し淡い部分は浸透して凝固した Fe-Si 合金であると考えられる。SiC 粒に注目すると、Fig. 5 (a)の試料 10SiC に示されるように、予め添加した SiC の量が多いと 3 μ m 程度の粒子が多く分散し、粒子の形態が比較的是っきりと確認できる。それらは 5 μ m 程度の間隔を保ったまま広がっているが、所々凝集し一体化して粒子が大きくなっている箇所も見られる。Fig. 5 (b)から(d)に示めされるように C の量が多くなると SiC 粒子は大きくなり、さらに粒数が減少することがわかる。原料の SiC が配合されていない 10C 試料 (Fig. 5 (e)) では、ほぼ様な組織となる。また、いずれの試料においても、大きな気孔は確認されなかった。

これらの二次焼結後の断面組織から画像処理を行った。Fig. 6 に一次焼結体の C 含有量と二次焼結後の(a) SiC 面積率、(b) SiC 粒子の個数、(c) 寸法変化率との関係を示す。寸法変化率は一次焼結から二次焼結にかけての体積の変化である。SiC 面積率は C 量の増加に伴い急激に増え、含有量が約 50%のとき面積率 90%に到達し、それ以降は上昇が緩やかになった。一方で、SiC 粒子の個数は C 量の増加に伴い減少した。ここで、一次焼結体の気孔に浸透した Fe-Si 合金溶湯中の Si 成分と一次焼結体に既に存在する C が反応することで SiC が生成される。このとき、1mol の C に対する 1mol の SiC の体積比は 1.93 倍と膨張するため、一次焼結体の気孔を埋める作用があることが考えられる。SiC が生成される量が多いほど、一次焼結体内での SiC が占める容積が増し結果として気孔が少なくなる。また、原料の C は数

十 nm と超微粉であり凝集体を形成しているが、比較的大きい数 μm の SiC に対しては SiC 粒子の周囲に C 粉末が付着しやすい。そのため、SiC 粒子を核としてその周囲に SiC が形成されることで、さらに粒子が大きく成長すると考えられる。

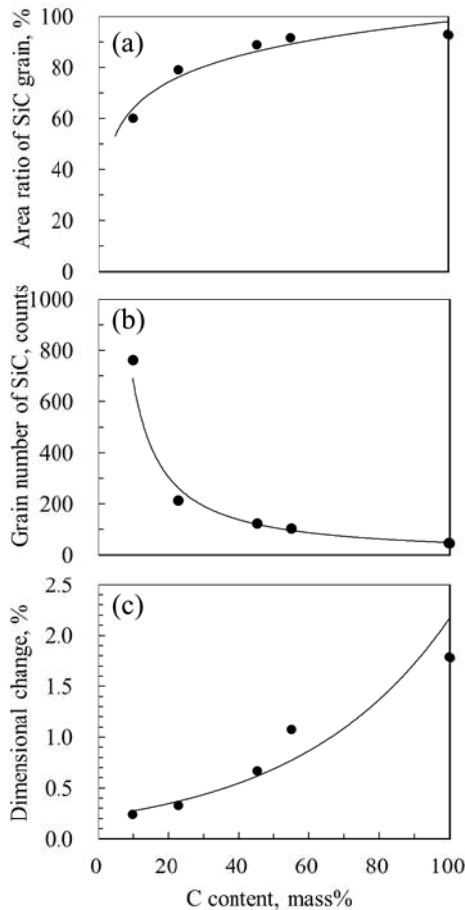


Fig. 6 Effects of C content of first sintered specimens on (a) area ratio of SiC grain, (b) grain number of SiC and (c) dimensional change after second sintering.

二次焼結における C から SiC への反応に伴う膨張率は、Table 2 の 10SiC, 2SiC-1C-1Si, 1SiC-2C-1Si, 1SiC-1C, 10C の試料で、それぞれ 14.8%, 27.0%, 47.0%, 60.7%, 87.2% と見積もられた。SiC の生成に伴う膨張率が一次焼結体の気孔率以下であれば生成される SiC は気孔内に収まる。しかし、気孔率以上の膨張がなされる場合は一次焼結体の内部から膨らみが生じるため、焼結体全体に割れが発生しやすい状態となることが考えられる。1SiC-1C と 10C の試料に関しては、一次焼結体の気孔率がそれぞれ 53.7%、54.8% であるため、気孔率以上の膨張が発生することがわかり、その不足分はそれぞれ 7%、32% である。このときの体積変化率は 1.2% と 1.8% となっていた (Fig. 6(c))。実際の二次焼結体では試料の表面全体にき裂や歪が発生しており、特に 10C

試料では亀甲状にき裂が入り、大きな体積変化があったことを示している。逆に寸法変化率が 1% 以下の試料では、き裂の発生が少なかった。このように C 量は焼結体の組織や寸法変化率に大きな影響を与えることがわかる。純度の高い SiC 焼結体を得るためには、より多くの C の添加が必要であるが、焼結による寸法変化を低減するためには、適切な気孔が必要である。反対に寸法変化を抑えるために C 量を低下させると、SiC の生成量が少なくなり一次焼結体の気孔はすべて埋まらずに、Fe-Si 合金溶湯の割合が増加する。本実験における適切な配合条件は、一次焼結体の気孔率 58.7% に対して、C 含有率は 45.3% であった。

反応焼結法の特長の一つとして、焼結体の気孔を溶湯で充填できることが挙げられる。これは SiC の純度を低下させる欠点でもあるが、一次焼結体との濡れ性が良く凝固時の収縮を発生しない合金を選択することで、二次焼結体内の気孔を非常に小さくすることが可能である。Fig. 5 に示されるように、粒子の周りの数 μm の隙間にも基地が存在しており、Fe-75%Si 合金溶湯は一次焼結体との濡れ性が良く内部気孔を低減させる効果が高いことがわかった。

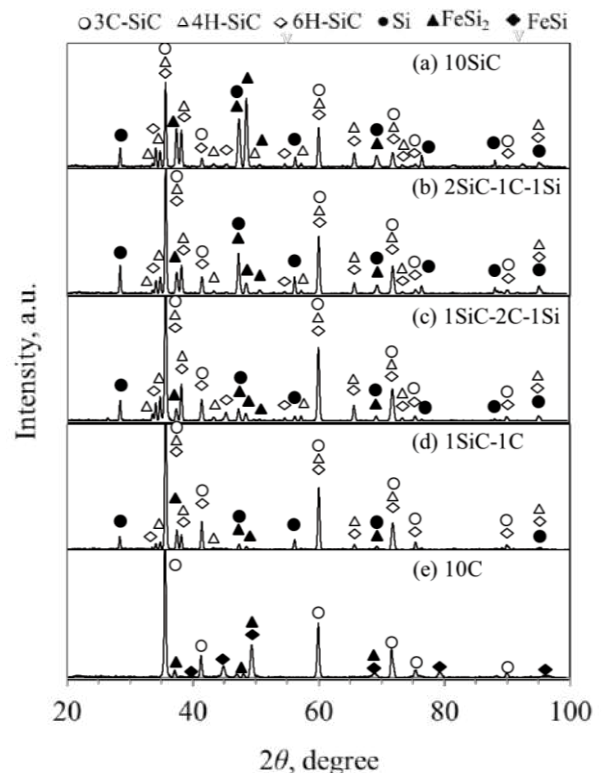


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of second sintered specimens.

次に Fig. 7 に二次焼結後の X 線回折パターンを示す。Fig. 7 (a) に示す 10SiC 試料の焼結体は、3C, 4H, 6H 型の 3 種類の SiC および Si と FeSi₂ のピークが

観察された。3C, 4H, 6H 型の SiC は原料の SiC 粉末と同様であった (Fig.4 (a))。また、Si と FeSi₂ は Fe-75%Si 合金の相と同様である (Fig.4 (d))。したがって、両者が合わされた相から成る組織であることを示している。Fig. 7 (a)から(d)では得られる回折ピークの強度が異なるものの、検出される相はいずれも同様の相である。しかしながら、Fig. 7 (e)に示されるように 10C 試料の焼結体では、3C 型の SiC、FeSi₂ および FeSi の相である。ここでは SiC の 4H と 6H 型は認めらず、10C の試料は SiC と Si 粉末が含まれていないので、Fe-75%Si 合金の溶湯を用いて反応焼結させると 3C 型の SiC が生成されることを示している。Fig. 4(a)と Fig. 7(a)~(e)を比べると、3C-SiC のピーク強度の増大が確認でき、Fe-75%Si 合金の溶湯を用いた反応焼結によって得られる SiC の多くは、3C 型であると考えられる。また、FeSi 相が現れていることは、Fe-Si 系状態図によると Si 濃度が 50.1% 以下の状態であることを示唆している¹⁴⁾。当初 Si の成分は 75%であるが一次焼結体に含まれる C との反応で少なくとも、24.9%も消費されたことを示している。10C 試料では Si 相の代わりに FeSi 相が現れ、基地は FeSi および FeSi₂ 相の混合組織となった。このように Si の消費量を一次焼結体の C 含有量で調整することで、最終的に基地として現れる組織を制御できることがわかる。したがって、Fe-75%Si 合金溶湯を用いた場合、C 含有量が 54.9%までは Si と FeSi₂ 相を含む基地となり、C 含有量が 100%では FeSi₂ と FeSi 相を含む基地なることがわかった。さらに気孔率を低くすることや Si 成分が 75%より低い合金を用いることで、FeSi よりも Fe を多く含む Fe₅Si₃、Fe₃Si の相が出現することが考えられる。一方で、いずれの配合条件においても Fe や C の単体、あるいは Fe の炭化物の相は確認されていない。すなわち溶湯の Si 成分が優先的に C と反応し、SiC の生成をもたらすことを示している。

3.3 硬度および破壊靱性値

二次焼結後のビッカース硬度および破壊靱性値に及ぼす一次焼結体の C 含有量の影響を Fig. 8 に示す。また、ビッカース圧子の押し込みによる圧痕形成とき裂発生状況の代表例を示す。ビッカース硬度に及ぼす含有量の影響は小さく、各試料は約 2000 HV であった。焼結後の基地は Si と FeSi₂ や FeSi 相であるが、いずれも硬度は 600 HV 程度であった。SiC の断面面積率は 60%~90%であるが (Fig. 6(a))、Fig. 8 (a)で示されるように硬度はあまり影響を受けていない。SiC の面積率 60%以上の場合、反応焼結後の全体硬度は基地の硬度よりも SiC の影響を強く受けていると考えられる。また Si 溶湯を用いた反応焼結法で作製した SiC の硬度は 1800 HV 程度、常圧

焼結法の場合は 2500 HV 程度であると報告されている¹⁵⁾。Fe-Si 合金溶湯を用いた反応焼結法では Si を用いる場合と大差ないと言える。一方、破壊靱性値は Fig. 8 (b)に示すように C 量が多くなるにつれ 3.4 から 5.0 MPa·m^{0.5}まで増加した。常圧焼結 SiC¹⁾では 4.3 MPa·m^{0.5}、Si 溶湯を用いた反応焼結法¹⁵⁾では 3.1 MPa·m^{0.5}という報告があり、それらに比べて本研究で作製した SiC は、わずかながら高い靱性値を示している。

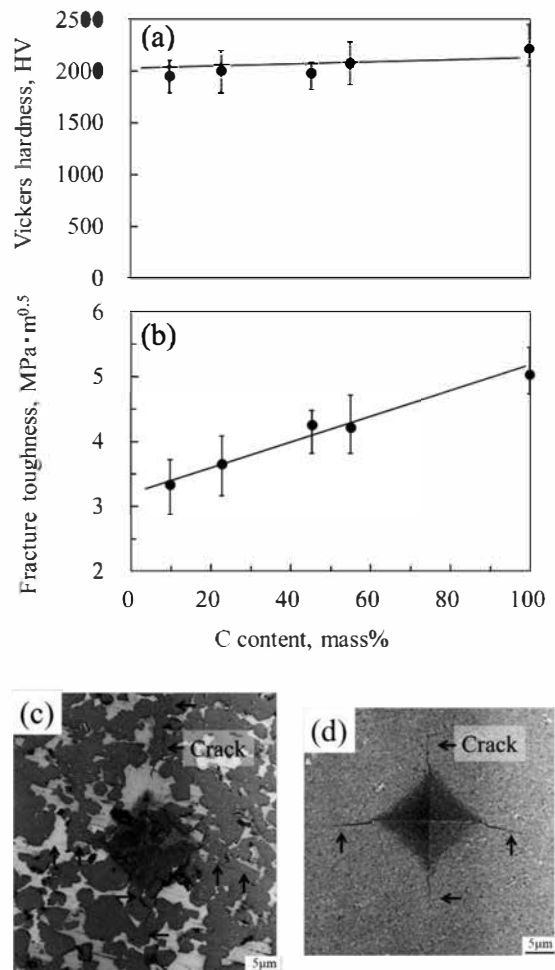


Fig. 8 Effect of C content of first sintered specimens on (a) Vickers hardness and (b) fracture toughness of second sintered specimens and microphotographs of indentation and cracks in specimens (c) 2SiC-1C-1Si and (d) 10C.

次に、Fig. 8(c)および(d)に試料 2SiC-1C-1C と試料 10C の圧痕例を示す。それぞれの圧痕径は 15μm 程度であり、圧痕の角から伸びるき裂が 4 本確認された。圧痕を含むき裂の長さは、C 含有量の比較的低い(c)では約 31μm で C 含有量が高い(d)では約 25μm であった。(c)に比べて(d)では、き裂は直線的な様相を呈している。(c)の組織は 5~10μm の SiC 粒子が多くあり、(d)の組織は均一である。したがって、き

裂はSiCの粒界や基地を通りやすいとされているため、(c)の場合は直線的にならなかったと考えられる。

次に、破壊靱性値に影響を与える要因について検討を行った。Fig. 9にSEM-EMPAによる二次電子像およびSiとFeの元素分布の観察結果を示す。Siを含む相としては原料添加したSiCおよび焼結によって生成したSiC、基地中ではSi、FeSi₂、FeSiが存在する。また、Feを含む相としては基地のみに含まれるFeSi₂、FeSiであるが、FeSi相は10C試料のみに現れる(Fig. 7)。Fig. 9(a)~(d)では基地中にSiとFeSi₂の相が明確に分離している。

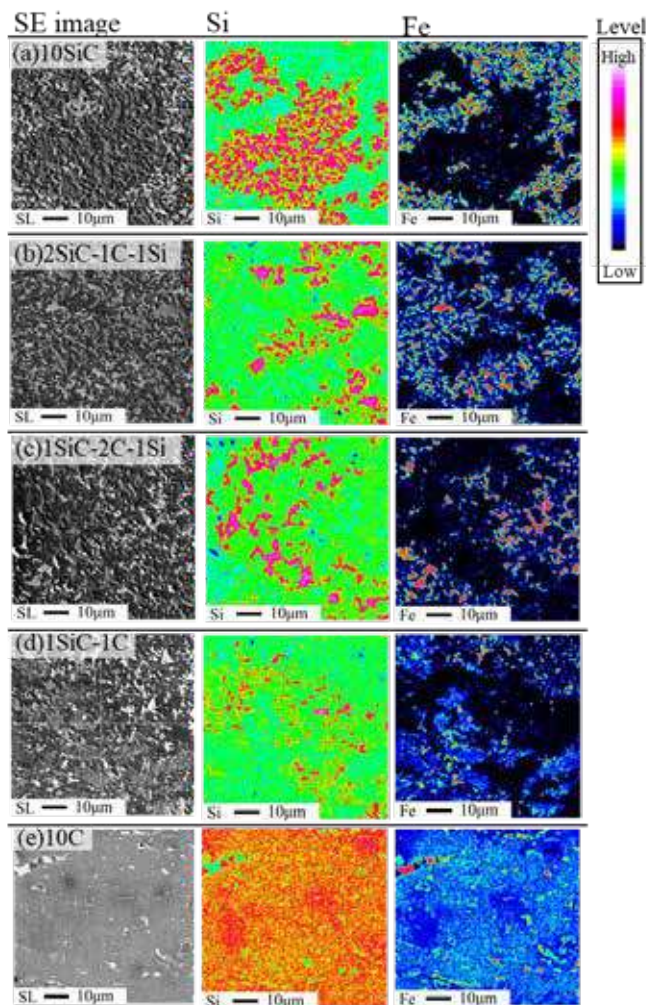


Fig. 9 SE image, distributions of Si and Fe elements by SEM-EMPA in second sintered specimens.

さらにFig. 9(a)を見ると、SiとFeSi₂はSiCの粒子によって細かく分断され無数の島があるように組織を形成している。FeSi₂よりSiの方がお互いに連結したように見られ、FeSi₂の方が小さく分散していた。一次焼結体のC含有量が増えるにつれ、Si相の分布は少なくなり、FeSi₂は広く分布している。また、Fig. 9(e)の場合はSiとFeの分布が他の試料と比べて、一様な組織となった。Si成分の大半は

SiCから成っている。Fe成分の分布ではFeSi₂相が全体的にあり、また濃度が高い所はFeSi相を示している。特にSiC、FeSi₂やFeSiはSiよりも高い靱性を持つため¹⁶⁾、靱性の向上に寄与すると考えられる。

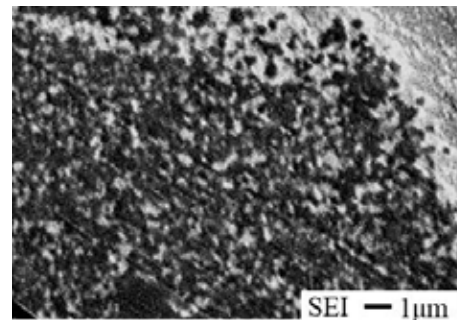


Fig. 10 High magnification image of microstructure in specimen 10C.

Fig. 9(d)と(e)のSE像を拡大して観察すると、Fig. 10に示すように1µm以下の小さな粒子の集合体が確認された。これは微粒子である原料のC粉末が焼結によりSiCとなった結果であると考えられる。原料のSiC粉末が多い条件ではこのような微粒子の集合体は確認されなかった。すなわち、C含有量が多くなると、焼結体の組織としてFeSi₂の基地に超微細なSiCの粒子が一樣に存在した状態であることがわかった。以上の結果から、焼結組織が破壊靱性に与える影響としてはSiCの増加、Si相の減少およびFeSi₂やFeSi相の拡大、それら組織の微細化と均一化が重要な要因であると考えられる。浸透用の溶湯としてFe-75%Si合金を選択し、既に存在するCとの反応でSiCを反応させつつ、基地中にFeSi₂やFeSi相を形成させる組織制御と、それらの相を均一に分布させることで、靱性の向上が得られたと結論付けられる。

4. 結言

原料粉末のC配合量を変化させて、Fe-75%Si合金の溶湯を用いた反応焼結によってSiC焼結体を作製し、得られた組織や機械的性質について検討を行った。その結果、以下のような知見が得られた。

1. Fe-75%Si合金の溶湯は、微小な粉末から構成される焼結体の細部にわたって浸透していることがわかった。
2. C含有量の増加に伴って生成するSiCの増加が確認できた。基地はSi、FeSi₂やFeSi相で構成され、これらの相はSiC粒子の周りをほとんど隙間なく取り囲むように生成していることがわかった。生成するSiCの増加によって基地中のSi相は減少し、FeSi₂やFeSi相が細かく、広く

- 分布する傾向を示した。
3. 生成する SiC の増加により最大で 2%程度の寸法変化を伴い焼結後は割れを生じるが、FeSi₂相の増加と基地組織の均一化により破壊靱性値が 2 倍程度改善した。
 4. これらの結果により、浸透用合金の組成と原料の C 配合量を調整することで、さらに機械的性質を向上させることが可能であると考えられる。

参考文献

- 1) H. Tanaka: J. Ceram. Soc. Japan, 110 (2002) 877
- 2) 平塚貞人: 鑄造工学 82 (2010) 769
- 3) K. Nakano, A. Kamiya, H. Ogawa, Y. Nishino: J. Ceram. Soc. Japan, 100 (1992) 472
- 4) 鈴木道之、井上良幸、佐藤光彦、石川敏弘、合田公一: 材料 52 (2003) 681
- 5) 丸野祐策、三村直哉、宮原広郁、大城桂作: 日本金属学会誌 70 (2006) 554
- 6) 中江秀雄、山浦秀樹、杉山雄大 鑄造工学 75 (2003) 29
- 7) 浅野和典、米田博幸: 鑄造工学 81 (2009) 529
- 8) 浅野和典、米田博幸: 鑄造工学 81 (2009) 529
- 9) 顧紅星、中江秀雄: 鑄造工学 76 (2004) 909
- 10) A. J. Whitehead, T.F. Page: J. Mat. Sci. 27 (1992) 839
- 11) 野城清、萩野和巳: 日本金属学会 52 (1988) 786
- 12) G. W. Liu, M. L. Muolo, F. Valenza, A. Passerone: Ceram. Int., 36 (2010) 1177
- 13) 日本工業標準調査会: JIS R 1607 (日本規格協会) (2010)
- 14) H. Kitahara, Y. Noda, F. Yoshida, H. Nakashima, N. Shinohara, H. Abe: J. Ceram. Soc. Japan, 109 (2001) 602
- 15) Thaddeus B. Massalski: Binary alloy phase diagrams, II Ed. (ASM International) (1990) 1771
- 16) S. Suyama, T. Kameda, Y. Itoh: Diamond and Related Materials, 12 (2003) 1201
- 17) V. Milekhine, M.I. Onsoien, J.K. Solberg, T. Skaland: Intermetallics, 10 (2002) 743

技術論文

光触媒材料の表面水酸基がガス分解性能に及ぼす影響

Influence of Surface Hydroxyl Group of TiO₂ Nanoparticles for Photocatalytic Degradation



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

技術開発センター
第二開発室 課長
樋口 友彦
Tomohiko Higuchi

要 旨

当社では光触媒材料の開発・評価について基礎的な試験を継続して行っている。その中で光触媒材料の分解性能がアセトアルデヒドガスを用いた分解試験の繰り返しで低下していく現象がみられた。光触媒材料の耐久性はその製品の機能に関係するため重要である。そこで本報では、アセトアルデヒドガスの繰り返し分解試験による分解性能の低下原因を調査すると共に、分解性能の回復方法に関する検討を行った。その結果、分解性能が低下した光触媒材料は、分解試験前よりも表面水酸基量が減少していることが示唆された。さらに、アセトアルデヒドガス分解性能が低下した光触媒材料について分解性能回復の検討を行い、過酸化水素水への浸漬またはオートクレーブ処理を行うことでアセトアルデヒドガス分解性能が回復する傾向がみられた。また、光触媒材料の表面水酸基量が非極性分子のトルエンガス分解性能に与える影響について調べ、表面水酸基量が少ない光触媒材料ほど分解性能が高くなる結果となった。

Synopsis:

We have been studied for the development of TiO₂ photocatalyst and the evaluation of photocatalysis efficiency. Although photocatalyst showed high photocatalytic degradation activity, photocatalyst underwent deactivation during repeated degradation cycles. The durability of TiO₂ photocatalyst is important to be related to the function of the product. In this paper, we have investigated the cause of reduced photocatalytic activity by the repeated test of the acetaldehyde decomposition and about the recovery method of photocatalytic degradation. Once the photocatalyst was deactivated during degradation of acetaldehyde, it was suggested that amount of surface hydroxyl group was decreased than before degradation experiment. On the basis of the surface hydroxyl group effect on photocatalytic reaction, deactivated TiO₂ catalyst could recover their activity through immersed in H₂O₂ or autoclave treatment. In addition, we investigated the influence that the amount of surface hydroxyl group was related to toluene gas degradation. The low surface hydroxyl group density of TiO₂ was enhanced photocatalytic degradation of toluene.

1. 緒言

光触媒材料は一般的に酸化チタン (TiO₂) 微粒子が

用いられている。酸化チタンには光が照射することで生じた正孔、励起電子、活性酸素等によって有機物を

分解する機能（脱臭、浄化、殺菌）、正孔による Ti-O 結合の弱まりで表面水酸基 (-OH) が増加し、超親水性となる機能（防汚、曇り止め）がある。当社は、光触媒技術を用いて空気清浄機(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)、脱臭グッズ（商品名：キラエアー、キラクリーン）など、様々な光触媒製品を商品化してきた^{1)~4)}。これらの製品に用いる光触媒材料は、その用途に合わせて様々な性能評価を行っており、その代表的な評価試験として光触媒材料の分解性能を評価する日本工業規格 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—第 2 部：アセトアルデヒドの除去性能」に基づいた試験がある。本試験方法の優れた点は最初にアセトアルデヒドガスを光触媒に接触させ、入口濃度と出口濃度が同じになり、安定した状態（光触媒材料にガスが十分吸着した平衡状態）で光を照射し、出口濃度の減少を測定するため、純粋に光触媒材料のガス分解性能のみを評価できることにある（Fig. 1）。上記の試験方法にて、同一の光触媒試験片を使用してアセトアルデヒドガスの分解試験を繰り返し実施した場合、徐々に分解性能が低下していく現象がみられた。光触媒の分解性能低下は、① 無機物（リン、硫黄、窒素、シリコンの酸化物等）が触媒表面を覆う、② 分解で生じた多量の間生成物が触媒表面を覆う、③ 分解し難い多量の油分・タール・ヤニが触媒表面を覆うという、触媒被毒の現象が良く原因として挙げられている^{5),6)}。しかし、当該試験方法は上記のような無機物や油分はほとんど混在せず、中間生成物が多量に蓄積するほどの試験負荷をかけておらず（低濃度、短時間）、また GC-MS 等による分析においても、中間生成物とみられる多量の成分の蓄積は確認できていない。そこで、本報では光触媒材料自体に何らかの変化が起きている可能性を考慮し、光触媒（酸化チタン）の表面水酸基 (-OH) がガス分解性能に与える影響に着目し、分析評価を行った。また、アセトアルデヒド分解性能が低下した光触媒材料に対して、分解性能の回復手法に関しても検討と検証を行った。

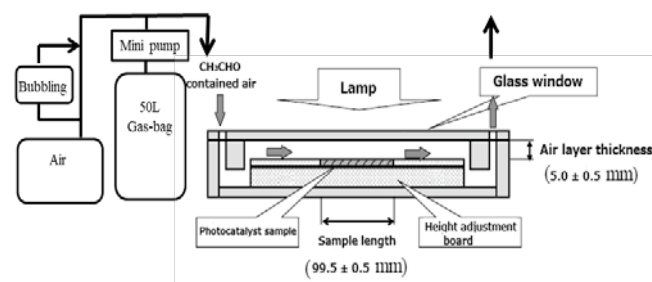


Fig.1 Illustration showing experimental setup for photocatalytic decomposition of CH₃CHO using a flow type reactor under UV light irradiation.

2. 実験方法

2.1 使用材料

試験に供した光触媒材料の仕様を Table 1 に示す。使用した材料は全て酸化チタン系光触媒材料で、PC-A、PC-C はルチル型酸化チタンに金属を担持した材料、PC-B は当社空気清浄機に使用しているアナターズ型酸化チタンとゼオライトを複合した材料である。合計 3 種類の光触媒材料を用いて試験を行った。

Table 1 Properties of TiO₂ sample catalysts

Catalyst	TiO ₂ type	Surface area (m ² /g)	Remarks
PC-A	Rutile	61	Metal/TiO ₂
PC-B	Anatase	90	Zeolite mixture
PC-C	Rutile	34.6	Metal/TiO ₂

2.2 試験片の作製

試験に用いる光触媒の試験片は長さ約 100 mm、幅約 50 mm のアルミ繊維フィルター（目付量 880g/m²）に、前述の 3 種類の光触媒材料を溶射法でコーティングし、作製した（Fig. 2）。当社の光触媒溶射技術の詳細については既報のため割愛する⁷⁾。

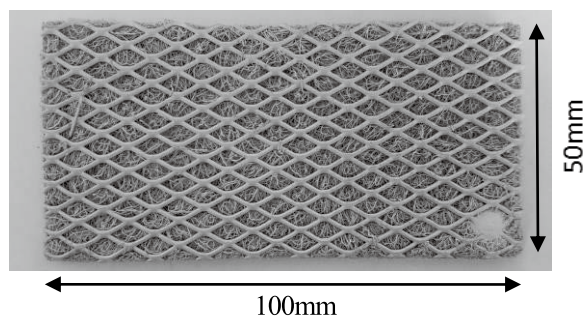


Fig.2 TiO₂ coated aluminum fiber filter.

2.3 評価方法

作製した試験片を日本工業規格 JIS R 1701 に規定される方法に基づき光触媒の分解試験を行った。試験容器は、JIS 法に規定されている装置を用いた。

光源は紫外線蛍光ランプ（波長 365 nm）で、試験片面での放射照度が 10 W/m² となるように調整した。反応ガスはアセトアルデヒドで、濃度は 10 ppm とした。アセトアルデヒドは標準ガス（濃度：1000 ppm、N₂ バランス）を使用した。容量 50 L のテドラーバッグを用いて空気と混合して濃度 100 ppm のアセトアルデヒドガスを調整し、エアポンプで供給できるようにした。このガスと、別途作製した湿潤空気を 100 ppm ガスと希釈混合し、試験装置に一過性で濃度 10 ppm、流速 1L/min、相対湿度 50% で供給した。供給されるアセトアルデヒドガスが安定していることを確認した後、紫外線ランプを 2 時間照射し、分解試験を行った。湿潤空気はエアポンプから供給される空気を純水でバブリングさせて湿度を制御した。

アセトアルデヒドガスの濃度変化は検知管（(株) ガステック：気体検知管 No. 92 L）によって測定した。

上記ガス分解試験をそれぞれ3種類の光触媒アルミ繊維フィルターに対して繰り返し試験を10回行った。表面水酸基の分析用として、ガス分解試験未実施の試験片と10回の繰り返しガス分解試験を実施した試験片から、光触媒材料をステンレス・スパチュラで削ぎ取り、粉末状の分析サンプルとした。表面水酸基の分析はフーリエ変換赤外分光光度計 (Nicolet 6700 : サーマフィッシャーサイエンティフィック、以下FT-IRと記す) 及びカルフィッシャー水分計 (MKC-510N : 京都電子工業、以下水分計と記す) で行った。また、表面水酸基量が極性分子 (親水性) であるアセトアルデヒドだけでなく、非極性分子 (疎水性) のトルエンへの分解性能に与える影響を確認するため、3種類の光触媒アルミ繊維フィルターを用いて、前述のJIS法に準拠したトルエンガスの分解試験を実施し、分解性能の比較を行った。トルエンガスの濃度測定には検知管 ((株) ガステック : 気体検知管 No. 122 L) を用いた。また、光の照射条件は紫外線強度 150 W/m^2 (365 nm LED) で行った。さらに、低下したガス分解性能の回復手法の検討として、アセトアルデヒドガス分解性能が低下した光触媒アルミ繊維フィルター試験片を 80°C の過酸化水素水 (濃度約 2 wt%) に3時間浸漬する方法、オートクレーブ (約 127°C 、約 2.5 気圧) で3時間処理する方法の2通りを実施した。その後、再度アセトアルデヒドガス分解試験を行い、低下した分解性能の回復が見られるかを検証した。また、この検証に用いた光触媒材料の表面水酸基量の分析はFT-IR分析、水分計に加えてX線光電子分光分析装置 (島津製作所 : KRATOS AXIS-NOVA、以下XPSと記す) による分析も行った。なお、本検証は短時間に分解性能を低下させるため、2時間から5時間に分解試験時間を延長して試験を実施した。

3. 結果及び考察

3.1 繰り返しガス分解試験

アルミ繊維フィルターに溶射した3種類の光触媒材料のJIS R1701に準拠したアセトアルデヒドガスの分解試験結果を Fig.3、Fig.4、Fig.5 にそれぞれ示す。

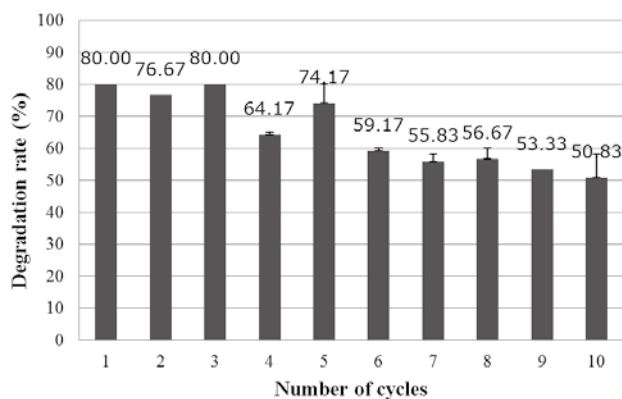


Fig. 3 Repeatability test of PC-A during the photocatalytic degradation of acetaldehyde.

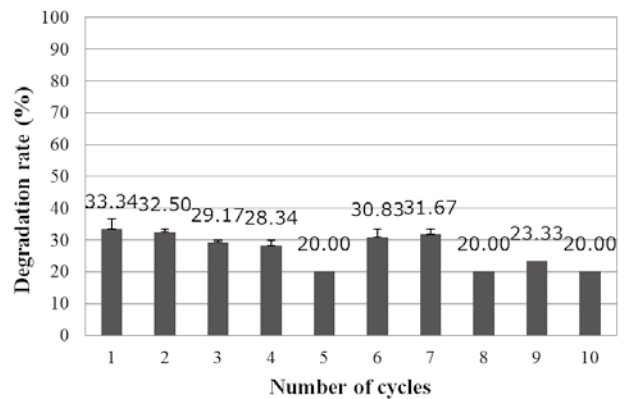


Fig. 4 Repeatability test of PC-B during the photocatalytic degradation of acetaldehyde.

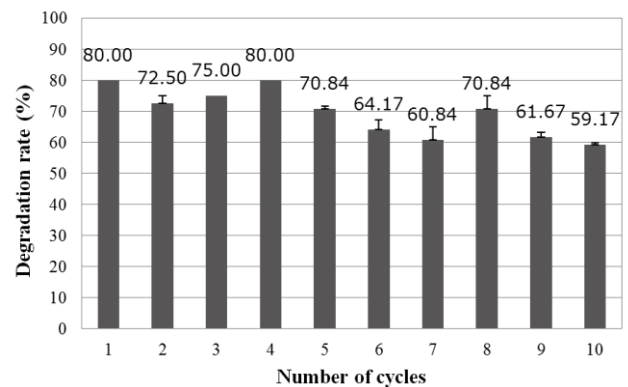


Fig. 5 Repeatability test of PC-C during the photocatalytic degradation of acetaldehyde.

アセトアルデヒドガス分解試験を行った3種類の光触媒材料は、その全てで繰り返し試験によるガス分解性能の低下が見られた。PC-Aは初期のアセトアルデヒドガス除去率が約80%から10回目で約51%まで低下 (約36%性能減)、PC-Bは初期除去率が約33%から10回目で約20%まで低下 (約40%性能減)、PC-Cは初期除去率が約80%から10回目で約59%まで低下した (約26%性能減)。

3.2 光触媒材料の表面水酸基の分析

10回の繰り返しガス分解試験を行った3種類の光触媒材料及びガス分解試験未実施の3種類の光触媒材料をアルミ繊維フィルターから分析用粉末として回収し、FT-IR分析及び水分計にて光触媒 (酸化チタン) の表面水酸基の分析を行った。全ての金属酸化物には完全に配位されていない金属イオンが存在し、水蒸気もしくは水の化学吸着による安定化が行われ、表面水酸基を形成している。また、その上層には物理吸着水が存在している (Fig. 6)。FT-IR分析は金属酸化物表面の物理吸着水と表面水酸基の-OHを同時に検出してしまいうため、一般的にその区別がつかないといわれている。そのため、水分計にて表面水酸基が脱着せず、物理吸着水が脱着する温度である 200°C で分析試料を加熱し、

含水量の測定を行った。FT-IR 分析と水分計のデータを併せて光触媒材料の表面水酸基量の分析を行った。

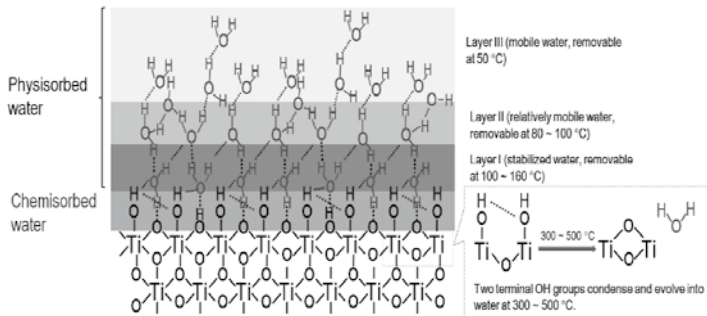


Fig. 6 Pictorial representation of proposed structure of water layers adsorbed on the surface of TiO₂. Adapted with permission from ref. 8 (Copyright 2013 American Chemical Society).

3種類の光触媒材料について、繰り返し分解試験実施前後のFT-IRの分析結果をFig.7、Fig.8、Fig.9に、それぞれの-OHピークの面積及び面積の比をTable 2に示す。

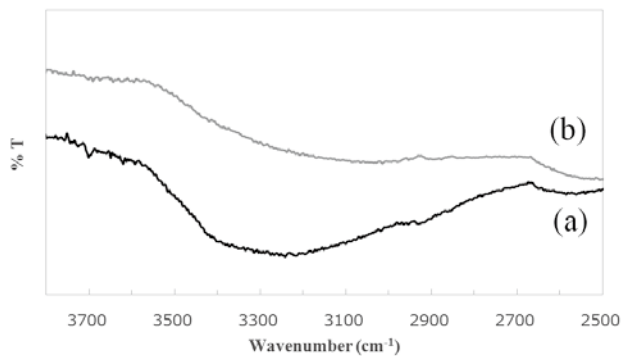


Fig. 7 FT-IR spectra of PC-A powders : (a) fresh PC-A (b) used PC-A (after ten cycles of photocatalytic degradation of acetaldehyde).

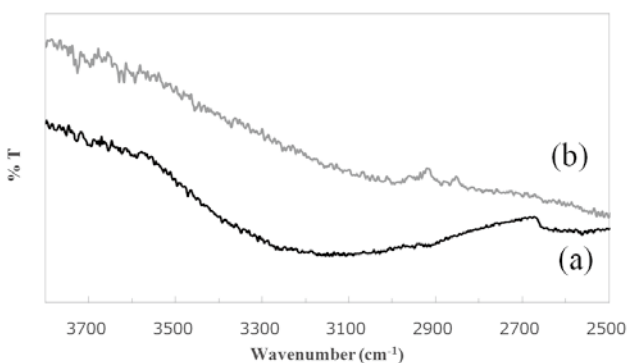


Fig. 8 FT-IR spectra of PC-B powders : (a) fresh PC-B (b) used PC-B (after ten cycles of photocatalytic degradation of acetaldehyde).

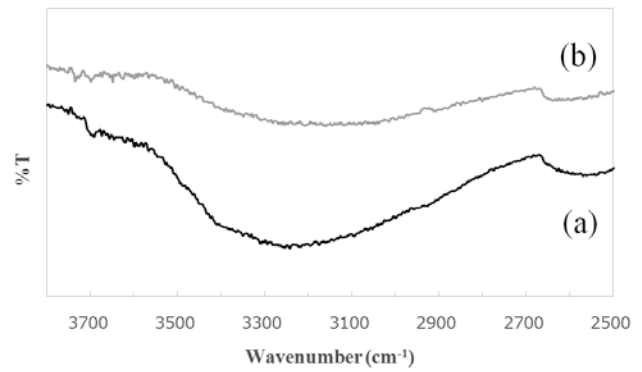


Fig. 9 FT-IR spectra of PC-C powders : (a) fresh PC-C (b) used PC-C (after ten cycles of photocatalytic degradation of acetaldehyde).

Table 2 Relative amount of surface OH groups of fresh and used TiO₂ determined by FT-IR

Sample	-OH Peak area	Relative Amount of Surface OH
PC-A 0 cycle	2120	1
PC-A 10 cycles	839	0.40
PC-B 0 cycle	878	1
PC-B 10 cycles	554	0.63
PC-C 0 cycle	1926	1
PC-C 10 cycles	1617	0.84

Table 2の結果から、物理吸着水と表面水酸基の合計である-OH量は、全ての材料において10回の繰り返し試験後のほうが少ない結果を示している。

次に、水分計を用いて各光触媒材料から200℃で脱着してくる水分量を測定結果をTable 3に示す。

Table 3 Water content of various samples as determined by Karl Fisher titration

Sample	Water content (%)	Physisorbed water (mmol/g)
PC-A 0 cycle	0.5107	0.283
PC-A 10 cycles	0.5267	0.292
PC-B 0 cycle	0.6781	0.376
PC-B 10 cycles	0.5575	0.309
PC-C 0 cycle	0.3550	0.197
PC-C 10 cycles	0.5232	0.290

PC-Aの場合、繰り返しガス分解試験前後での物理吸着水の量に差はほとんど見られなかった。すなわち、繰り返し分解試験の前後でのFT-IRピーク値の変化は表面水酸基の減少によって起きていると考えられる。PC-Bは他2種の光触媒材料と比較して物理吸着水が多い。それは、複合化しているゼオライトに含水して

いる水の影響ためと考えられる。また、ガス分解試験未実施の試料の物理吸着水のほうが多い。逆に PC-C はガス分解試験を実施した試料の物理吸着水が多い。

後述の 3.4 項の XPS 分析及び水分計の分析結果から、物理吸着水は表面水酸基と比較して少ないことが分かっており、FT-IR 分析により表面水酸基量を相対評価することは可能であると考えられる⁸⁾。

FT-IR 分析の結果から、アセトアルデヒドガス分解試験の繰り返しによる分解性能の低下に伴って、全ての材料に対して表面水酸基が減少する傾向を示している。その原因として、光触媒（酸化チタン）に光が照射されることで生じた正孔と、光触媒の最表面に位置する表面水酸基が優先的に反応し、 $-OH + h^+ \rightarrow \cdot OH$ となり、 $\cdot OH$ による有機物分解によって次第に表面水酸基が消費され、減少していったものと考えられる。表面水酸基がなくなったチタンイオンには水蒸気によって水酸基が再結合する場合や、大気中の酸素と結合し安定化する場合、その他分解により生じた（例えば、ギ酸等の酸）中間生成物が強固に光触媒表面に化学吸着する場合が考えられる。今回の繰り返しアセトアルデヒドガス分解試験においては、表面水酸基は減少していく傾向にあり、再び水酸基が結合する割合は少ないと予想される (Fig.10)。

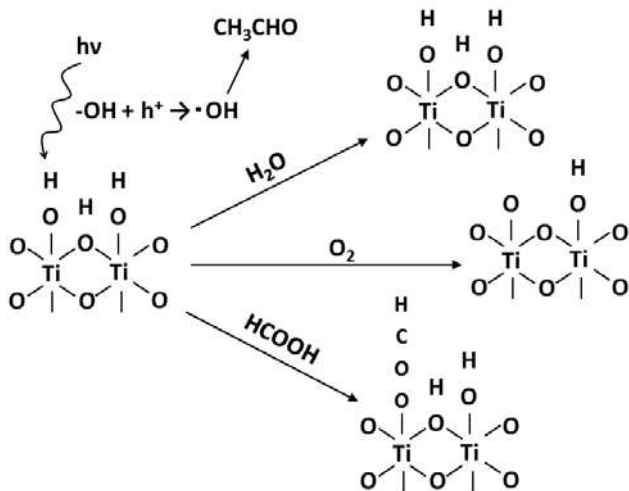


Fig. 10 Schematic illustrations of changes in amount of hydroxyl groups on TiO_2 surface.

ルチル型酸化チタンである PC-A、PC-C の表面水酸基量がアナターズ型酸化チタンである PC-B よりも多く、その原因として、ルチル型とアナターズ型は同じ正方晶系の結晶であるが、ルチル型は結晶面に露出している Ti の骨格が単位体積当たりが多いため、 $-OH$ が結合するサイトが多いことに起因すると考えられる (Fig.11)。

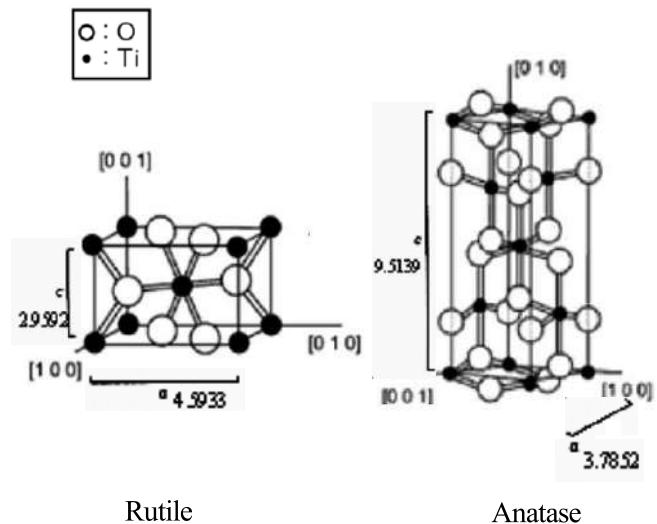


Fig. 11 Bulk structures of rutile and anatase⁹⁾.

3.3 表面水酸基のトルエンガス分解性能への影響

3 種類の光触媒材料について、JIS 法に準拠した試験方法で、アセトアルデヒドガスと同様の分解試験をトルエンガスにて実施した。その結果を Fig. 12 に示す。

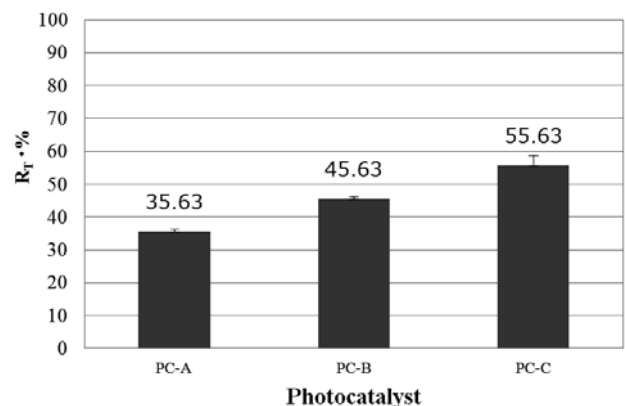


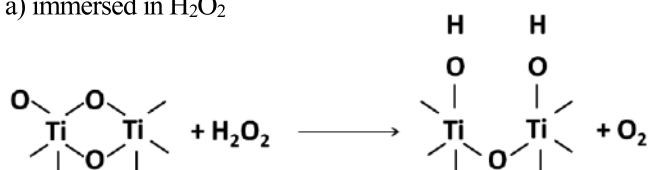
Fig.12 Degradation of toluene on various catalysts under UV light illumination. R_T : Removal of toluene, Light source : 365 nm LED 15mW/cm².

同じルチル型の酸化チタン光触媒である、PC-A と PC-C を比較するとアセトアルデヒドでは分解性能に差がなかった両材料が、トルエンでは PC-A が除去率約 36 %、PC-C が除去率約 50 %となり、PC-C のほうが分解性能が高い。表面水酸基の少ない PC-C が疎水性のガスであるトルエンの分解には有利に働いたと考えられる。PC-B についてもアセトアルデヒド分解試験では PC-A よりも分解性能が低かったが、トルエンでは除去率約 49 %となっており、表面水酸基の多い PC-A よりも高いガス分解性能を示している。

3.4 アセトアルデヒドガス分解性能の回復方法検討

繰り返し分解試験によって、アセトアルデヒドガス分解性能が低下した光触媒材料について、ガス分解性能を回復させるための検討を行った。これまでの分析結果から、光触媒表面の表面水酸基量の減少がアセトアルデヒド分解性能低下の起因となっていると考え、表面水酸基量を増加させる手法によって分解性能の回復を図る事とした。無機酸化物の表面水酸基量を制御する研究は多数行われており、表面水酸基を増加させる方法として、過酸化水素水への浸漬及びオートクレーブ処理の二つが簡便な手法として挙げられる¹⁰⁾。過酸化水素、オートクレーブ処理共に、Ti-Oの結合を弱め、Tiイオンに-OHが結合し、表面水酸基量が増すという原理が説明される (Fig. 13)。

a) immersed in H₂O₂



b) in autoclave

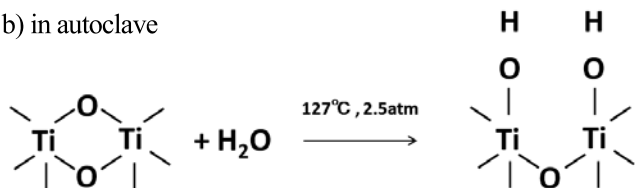


Fig.13 Plausible mechanisms of the formation of hydroxyl groups on the surface of TiO₂ NPs pretreated by hydrogen peroxide and autoclave.

具体的な実施方法として、約 80 °C に保った約 2 wt % 過酸化水素水に分解性能が低下した光触媒アルミ繊維フィルターを 3 時間浸漬する方法、及び分解性能が低下した光触媒アルミ繊維フィルターを 3 時間、オートクレーブ処理 (約 127 °C、約 2.5 気圧) する方法の 2 通りを実施した¹⁰⁾。上記 2 種類の処理を行った試験片にて再度アセトアルデヒドガス分解試験を実施し、分解性能の変化を確認した。また、上記 2 種類の試験片及び別途アセトアルデヒドガス分解試験にて分解性能を低下させた試験片の表面水酸基量の分析を FT-IR 分析、水分計及び XPS 分析にて行った。本検証には光触媒材料 PC-A を用い、分解試験時間は 5 時間の条件で行った。

過酸化水素水浸漬で処理した試験片、オートクレーブ処理した試験片及び別途アセトアルデヒドガス分解試験の繰り返し試験を行った試験片のアセトアルデヒドガス分解試験結果をそれぞれ Fig.14、Fig.15、Fig.16 に示す。

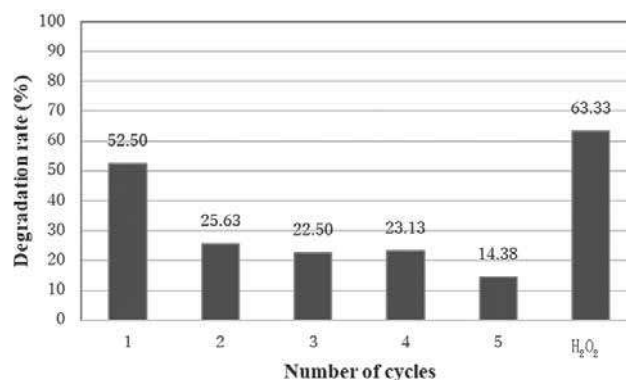


Fig.14 The PC-A reuse results of photodegradation of CH₃CHO for 5th uses and after regenerating with H₂O₂.

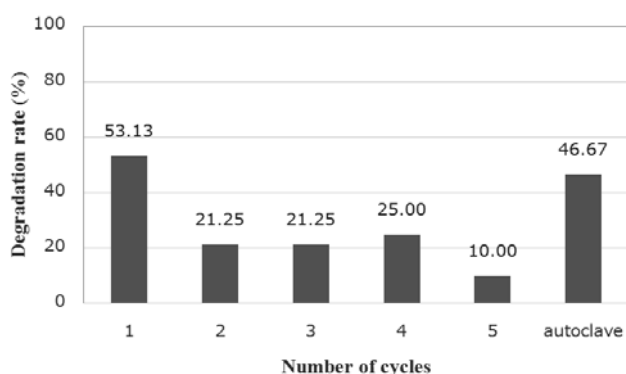


Fig.15 The PC-A reuse results of photodegradation of CH₃CHO for 5th uses and after regenerating with autoclave.

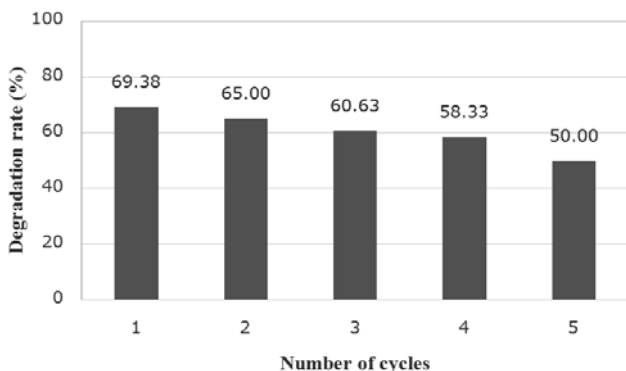


Fig. 16 Repeatability test of PC-A during the photocatalytic degradation of acetaldehyde.

過酸化水素水浸漬にて処理した試験片及びオートクレーブにて処理した試験片ともに、アセトアルデヒド分解性能の回復傾向がみられた。特に過酸化水素水による処理は初期のアセトアルデヒド分解性能よりも高い結果が得られた。過酸化水素水浸漬にて処理した試験片、オートクレーブにて処理した試験片及び別途アセトアルデヒドガス分解試験にて分解性能を低下させ

た試験片から回収した光触媒材料の XPS の分析結果を Fig.17 に示す。

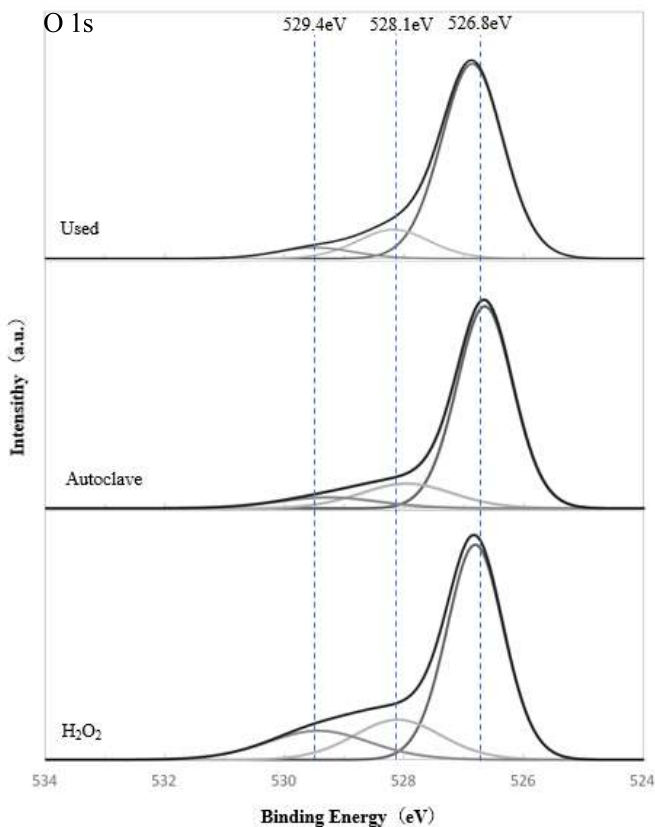


Fig.17 O 1s XPS spectra of the condition of hydrothermal treatment. The relative ratios of the peak areas are shown.

酸素 (O) のピークの内、結合エネルギーの 526.8 eV 近傍を TiO_2 由来の Ti-O 結合、528.1 eV 近傍を物理吸着水及び TiOH ブリッジ、529.4 eV 近傍を表面水酸基由来の Ti-OH 結合として波形処理を行い、Ti-OH 結合のピークを表面水酸基としてピーク面積から表面水酸基量を求めた (Fig. 18) ⁶⁾。

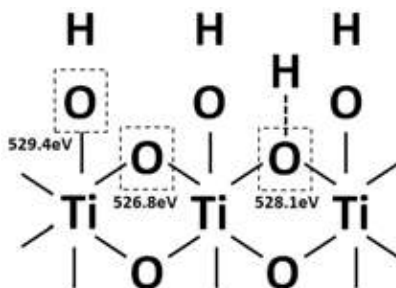


Fig.18 Binding energy (eV) of the O 1s species on TiO_2 .

過酸化水素水浸漬処理試験片、オートクレーブ処理試験片、別途アセトアルデヒドの繰り返しガス分解試験を行った試験片の光触媒材料の FT-IR 分析、水分計及び XPS 分析の分析結果を Table 4 に示す

Table 4. Concentration and relative amount of surface OH groups determined by FT-IR, Karl Fisher titration and XPS

Sample (PC-A)	Relative Amount of Surface OH ^a	Physisorbed -OH ^b (mmol/g)	Surface OH Groups ^c (mmol/g)	Removal Rate of CH_3CHO (%)
H_2O_2	1.26	0.302	4.403	63.33
Autoclave	0.98	0.308	1.449	46.67
Used	1.00	0.408	1.422	50

^a The relative amounts of surface OH were proportional to the peak areas of the OH stretching in the region of 3700 - 2500 cm^{-1} and were normalized to used PC-A. ^b Calculated from Karl Fisher titration.

^c Calculated from the XPS peak areas.

FT-IR 分析の結果は、3.2 項に記述した結果と同様の傾向が確認され、-OH のピーク面積が大きい過酸化水素水浸漬処理の方がアセトアルデヒド分解性能が最も高いことが確認された。XPS 分析結果についても、表面水酸基量が多い過酸化水素水浸漬処理の方がアセトアルデヒド分解性能が最も高い結果を示している。別途アセトアルデヒドの繰り返し試験を行った試験片とオートクレーブ処理を行った試験片は、FT-IR 分析、XPS 分析及びアセトアルデヒド分解性能の数値がほぼ同等となっている。

4. 結言

光触媒材料の有機物分解性能を表面水酸基量に結びつけて評価、分析、考察を行った。本報ではアセトアルデヒド、トルエンのガス分解試験結果と、FT-IR 分析、水分計及び XPS 分析から以下の結果が得られた。

- 1) 今回使用した光触媒材料はアセトアルデヒドガス分解試験の繰り返しにおいて、分解性能が低下していく傾向がみられた。また、分解性能が低下した光触媒材料は表面水酸基量が減少するという現象がみられた。
- 2) アセトアルデヒドとトルエンのガス分解試験の結果、表面水酸基が多い材料はアセトアルデヒドの分解性能が高く、表面水酸基が少ない材料はトルエンの分解性能が高い傾向があった。また、今回使用したルチル型とアナタース型酸化チタンを比較した場合、ルチル型酸化チタンのほうが、表面水酸基量が多かった。
- 3) アセトアルデヒド分解性能が低下した光触媒材料の分解性能回復手法として過酸化水素水への浸漬、オートクレーブ処理の 2 通りを実施した結果、両手法ともアセトアルデヒド分解性能回復の傾向がみられた。また、分析結果より、過酸化水素水へ

の浸漬及びオートクレーブ処理によって表面水酸基量が増加したことが示唆された。

光触媒材料の表面水酸基量は有機物分解に伴い変動しており、その原因は不明であるが、表面水酸基が光触媒の励起で生じた正孔によって・OHとなり、分解に寄与していることに起因すると考えられる。分解対象物質の極性によっては表面水酸基量が多いことが分解性能に不利に働くことがあり、種々の分解対象ガスについての評価、考察が必要である。任意に光触媒材料の表面水酸基量を制御することで、分解対象ガスの分解性能を向上させることができる可能性がある。

今後は、光触媒材料の分解性能に寄与する因子についてさらに解析を進め、分解対象のガス成分に応じた光触媒材料の開発、選定を行うと共に、様々なガス種の分解に対応する光触媒材料の開発を行っていく予定である。

参考文献

- 1) 樋口 友彦, 原賀 久人, 吉永 宏, 梅田 陽平, 山崎 健之: フジコー技報 17 (2009) 49
- 2) 樋口 友彦, 原賀 久人, 吉永 宏, 裴 銀榮, 山本清司: フジコー技報 19 (2011) 49
- 3) 焼山 なつみ, 山本 清司, 裴 銀榮, 樋口 友彦: フジコー技報 23 (2015) 31
- 4) 裴 銀榮, 樋口 友彦, 姜 孝京, 杉野 佑太: フジコー技報 25 (2017) 50
- 5) R. Portela, S. Suárez, S.B. Rasmussen, N. Arconada, Y. Castro, A. Durán, P. Ávila, J.M. Coronado and B. Sánchez, *Catal. Today*, 151 (2010) 64
- 6) J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, Y. Zhu, J. J. Lamson and R. Zhao, *Applied Catalysis B*, 89 (2009) 570
- 7) 樋口 友彦, 原賀 久人: フジコー技報 15 (2007) 68
- 8) C.-Y. Wu, K.-J. Tu, J.-P. Deng, Y.-S. Lo and C.-H. Wu, *Materials*, 10 (2017) 566
- 9) <https://www.material.tohoku.ac.jp/~medmate/research/okazumi/research-okazumi.html> 参照
- 10) 藤 正督: 表面科学 24 (2003) 625

技術論文

多層式ガス分解試験機を用いた単ガス成分における分解性能

Decomposition Performance of Single Gas Using Multi-layered Decomposition Reactor



技術開発センター
第二開発室 係長
藤井 恵理子
Eriko Fujii

技術開発センター
第二開発室 リーダー
博士(工学) 坂口 昇平
Shohei Sakaguchi

技術開発センター
第四開発室 係長
大久保 麻衣
Mai Ohkubo

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、高速フレイム溶射法によって光触媒(TiO₂)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。溶射法によって作製された光触媒表面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は、光触媒(TiO₂)の性能向上だけではなく、より効果のある製品構造を設計することが重要になる。そのため、光触媒との接触回数増加による性能効果や光源の違いによる分解効果を明確にする必要がある。

本稿では、アセトアルデヒドとトルエンを用いて、多層構造やランプ波長を変更した場合の分解性能について報告する。

Synopsis:

FUJICO has developed various photocatalyst (TiO₂) 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 thermal sprayed TiO₂ coatings 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 not only to improve the performance of photocatalyst (TiO₂) but also to design a more effective product structure. Therefore, it is necessary to clarify the influence of the contact number with the photocatalytic filter and the difference in the light source on the decomposition performance.

In this paper, we report the effects of multi-layered structure and lamp wavelength on decomposition performance using acetaldehyde and toluene.

1. 背景

酸化チタン(TiO₂)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。その光触媒作用により水や空気

中の有害物質を分解できるため、水処理や空気浄化、抗菌、脱臭分野に広く利用されている。

弊社は、高速フレイム溶射法によって光触媒(TiO₂)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）など一般用脱臭・除菌機能を有する光触媒製品や、大規模工場のゴム生産ライン、汚泥処理場、厨房などの産業用大型脱臭装置（商品名：ソーラーリアクター）を商品化してきた¹⁾⁶⁾。さら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材料の開発も実施してきた⁷⁾。しかし、処理流量の決まった環境では、より効果的に脱臭するために酸化チタン材料の性能向上だけでなく、装置としての性能向上も必要である。

そこで、残存ガスを削減させるため、光触媒フィルターを幾層に重ね、光触媒との接触回数を増加させる。また、分解性能の向上のため、紫外線（より短波長の光源）を用い、分子結合の切断や、活性酸素の増加による光触媒との相乗効果を図る。

本稿では、アセトアルデヒドとトルエンのガスを用いて、光触媒フィルターの積層段数やランプ波長を変更した場合の分解性能について報告する。

2. 紫外線の活用

紫外線は波長が 10~400 nm の範囲の光で、波長が短くなるほどエネルギーが強く、波長によって様々な作用がある。100~230 nm の波長は強力な酸化作用を有し、オゾンを生産する。オゾン自体も酸化力を有し、アルデヒドであれば、カルボン酸になり、トルエンのような芳香族であれば、ベンゼン環へのヒドロキシル基導入や、ベンゼン環の解裂、側鎖の酸化といった反応がある。260 nm 前後の波長は強い殺菌力を有する。360~390 nm 付近の紫外線を、光触媒に照射することにより、脱臭・除菌機能を発揮させる。また、短波長を分子に照射することで結合を分解できる。結合エネルギーと光の結合分解波長の関係の計算式を以下に示す。

$$E_w = N \cdot h \cdot c / \lambda$$

ただし、 E_w ：光量子のエネルギー、 N ：アボガドロ数 (6.0221367×10^{23} /mol)、 h ：プランクの定数 (6.626069×10^{-37} kJ·s)、 c ：光速 (2.997925×10^{17} nm)、 λ ：波長 (nm)。

Table 1 Relationship between binding energy and resolution wavelength for molecular band

Molecular bond	Binding energy (kJ/mol)	Resolution wavelength (nm)
C—C	352.9	339.0
C—H	408.6	292.8
O—H	457.5	261.5
O=O	491.9	243.2
C=C	588.1	203.4
C=O	795.3	150.4

光の結合分解波長は λ (波長) と E_w を入れ替え、 E_w を結合エネルギーとして求める。

$$\lambda = N \cdot h \cdot c / E_w$$

Table 1 に結合エネルギーと光の結合分解波長の一例を示す。このようにそれぞれの波長を利用できれば、分子結合を分解できる。

3. 実験方法

3.1 実験材料

試験ガスはアセトアルデヒド、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/m²) に二酸化チタンスラリーを溶射して作製した。試験時は長さ 約 115 mm、幅 約 65 mm の板状を用い、長さ 約 100 mm、幅 約 50 mm の開口部を覆うように多層式の試験機 (Fig. 1) に設置した。

3.2 実験装置

フィルター枚数および光源を変化させ、光触媒コートフィルターの性能評価を行った。Fig. 1 に多層式の評価装置の概略を示す。試験容器は、自社で製作したフィルターの多層構造が可能となる装置を用いた。光源は、365 nm にピーク波長を有する BLB ランプ (FL4BLB/N、(株) 東芝製)、254 nm にピーク波長を有する殺菌灯 (GL4、(株) 東芝製)、185 nm にピーク波長を有するオゾンランプ (GL-4Z、極光電気 (株) 製) の紫外線蛍光ランプを用いた。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希釈して、濃度が 10 ppm、相対湿度が 50%程度で流量 20 L/min 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) によって確認した。185 nm オゾンランプの使用時は、オゾンスクラバー (メルク・アンド・カンパニー製) で気体検知管の干渉を抑えて測定した。

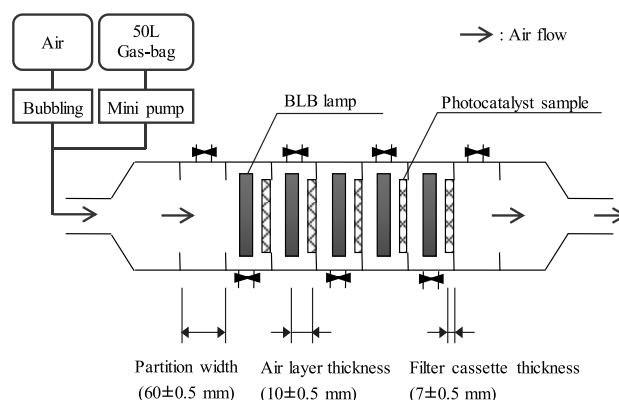


Fig.1 Schematic illustration showing experiment process and multi-layered reactor.

3.3 ガスの除去性能算出方法

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—第2部：アセトアルデヒドの除去性能」および同 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—第3部：トルエンの除去性能」を参考にガスの除去性能を算出する。

Fig. 2 に各試験条件での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。

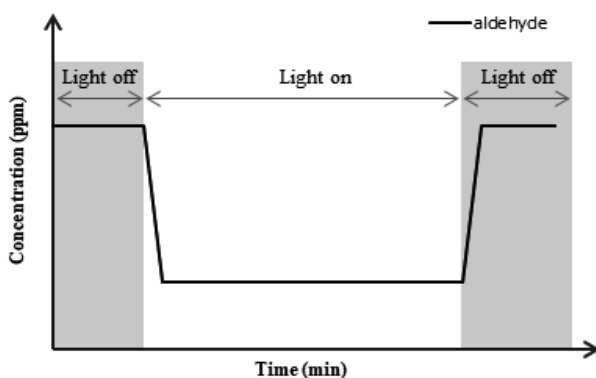


Fig.2 Measurement example of acetaldehyde concentration in test operation.

3.4 実験内容

3.4.1 多層構造による分解性能

試験装置内に片面溶射したフィルターを1枚設置する場合と、両面溶射したフィルターを5枚設置する場合の分解性能を調査した。光源は365 nm BLB ランプを、光触媒面に光が当たるように設置した。アセトアルデヒド、または、トルエンでの通過面数の違いによる除去性能を比較評価した。

3.4.2 ランプ波長と分解性能との関係

試験装置内に片面溶射したフィルター1枚を設置し、光源は365 nm BLB ランプ、または、254 nm 殺菌灯、185 nm オゾンランプのいずれかを、光触媒面に光が当たるように設置した。アセトアルデヒド、または、トルエンでのランプ波長の違いによる除去性能を比較評価した。また、185 nm オゾンランプにおいては、光の波長による効果と発生するオゾンによる効果も確認した。

3.4.3 波長の異なるランプの組み合わせにおける多層構造での分解性能

光源は、フィルター1枚目の前に185 nm オゾンランプを、1枚目と2枚目の間に254 nm 殺菌灯を、その後2枚目以降に365 nm BLB ランプを設置した。ア

セトアルデヒドおよびトルエンでの除去性能を365 nm BLB ランプのみ設置した場合と比較評価を行った。

4. 結果と考察

4.1 多層構造による分解性能

アセトアルデヒドを光触媒フィルターの1面に通過した場合および10面に通過した場合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 (R_A) の結果をそれぞれ Table 2 と Fig.3 に示す。Table 2 と Fig.3 より、光触媒フィルターの1面の通過では、アセトアルデヒド除去率が7%であったが、通過面を増やすごとにアセトアルデヒド除去率は高くなった。最大で10面を通過させると、アセトアルデヒドの除去率は41%であった。Fig.3 より、通過面が多くなるにつれ、除去率の変化が小さくなる傾向を示している。これは、Table 2 より、各面ごとのアセトアルデヒドの除去率が、バラツキはあるものの、10%前後で推移していることから、面を通過するごとに処理濃度が低くなっているため、全体的な除去率の変化が小さくなると思われる。

Table 2 Acetaldehyde decomposition performance for each number of passage surfaces

Test conditions	R_A (%) in number of passage surfaces						
	0	1	2	4	6	8	10
1 passage surface	0	7					
For each passage surface		7					
10 passage surface	0		15	19	32	36	41
For each passage surface			15	5	16	6	8

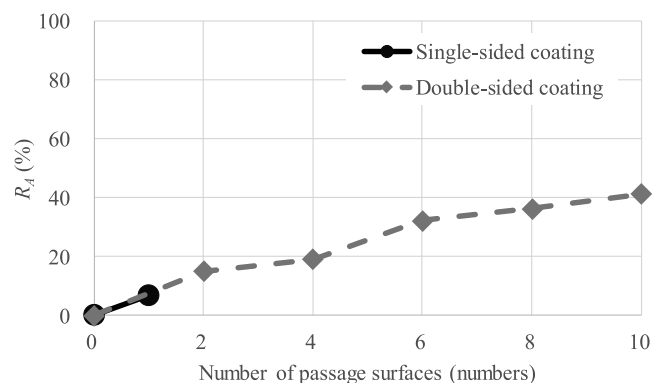


Fig. 3 Acetaldehyde decomposition performance for each number of passage surfaces.

トルエンを光触媒フィルターの1面に通過した場合および9面に通過した場合の除去性能評価試験の結果として、トルエン除去率 (R_T) を Table 3 と Fig.4 に示す。Table 3 と Fig.4 の結果から、光触媒フィルターの1面通過の場合は分解が確認できず、9面を通過した場合でもトルエン除去率は6%と低い結果を示した。多層構造にしても、各面で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うために、その次に導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 3 Toluene decomposition performance for each number of passage surfaces

Test conditions	R_T (%) in number of passage surfaces		
	0	1	9
1 passage surface	0	0*	
For each passage surface		0	
9 passage surfaces	0		6
For each passage surface			6

*Result of JIS Type Tester

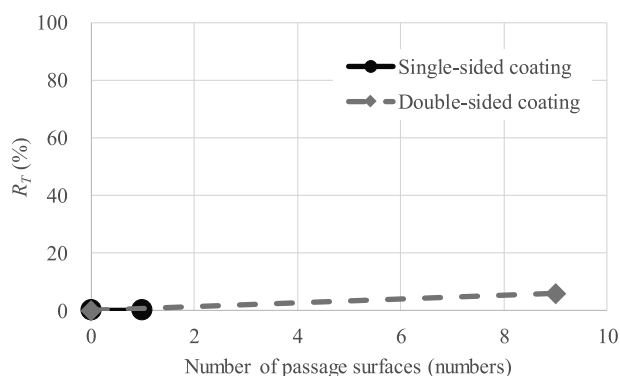


Fig. 4 Toluene decomposition performance for each number of passing surfaces.

4.2 ランプ波長と分解性能との関係

365 nm BLB ランプ、254 nm 殺菌灯および 185 nm オゾンランプのそれぞれ異なる波長のランプを用い、光触媒フィルターの 1 面通過時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トルエン除去率を Table 4 と Fig.5 に示す。Table 4 と Fig.5 より、アセトアルデヒドは短波長になるにつれて、除去率は 7%、18%、28%と高くなっている。これは C-C の結合に最適である分解波長が 339 nm、C-H の結合には分解波長が 292 nm、C=C の結合には分解波長が 203 nm であり、短波長を使用することで分子結合を切ることができたため、除去率が向上したものと考えられる。一方、トルエンに対しては 185 nm オゾンランプのときのみ除去率が 25%と高い結果を示した。これは、トルエンの C=C の結合構造に対応した分解波長が 203 nm であるため、185 nm でのみ分子結合を切ることができたと考えられる。

Table 4 Decomposition performance of acetaldehyde and toluene for each lamp wavelength

Test conditions	R_A (%)	R_T (%)
365nm	7	0*
254nm	18	0
185nm	28	25

*Result of JIS Type Tester

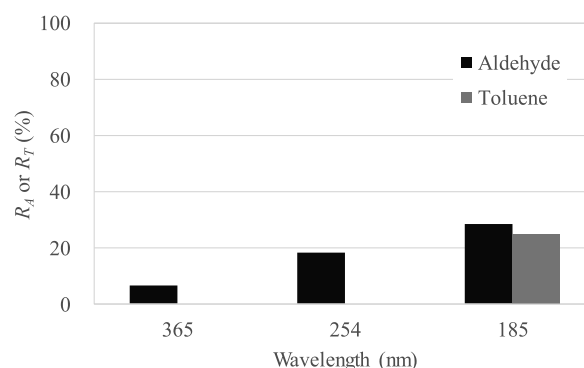


Fig. 5 Decomposition performance of acetaldehyde and toluene for each lamp wavelength.

185 nm オゾンランプを用いた際の除去性能評価試験の結果として、発生するオゾンのみを試験ガスと接触させた場合、また、光も当てつつ発生するオゾン試験ガスを接触させた場合、光触媒面に照射および接触させた場合でのアセトアルデヒド除去率およびトルエン除去率を Table 5 と Fig.6 にそれぞれ示す。Table 5 と Fig.6 より、アセトアルデヒド除去率はオゾンのみの場合には 0%、185 nm の波長を当てた場合は 24%であった。これより、オゾンガスによる分解よりも短波長を使用することによる分子結合の切断 (C-C 結合の分解波長が 339 nm、C-H 結合の分解波長が 292 nm、C=C 結合の分解波長が 203 nm) が主であると考えられる。トルエン除去率はオゾンのみの場合も 185 nm の波長を当てた場合も同程度であった。これより、オゾンガスによる分解が主であると考えられる。アセトアルデヒドもトルエンも互いに光またはオゾンがガス分解において支配的であり、光触媒との相乗効果は確認できなかった。

Table 5 Decomposition performance of acetaldehyde and toluene in 185 nm ozone lamp

Test conditions	R_A (%)	R_T (%)
Ozone only	0	28
Ozone + wavelength	24	25
Ozone + wavelength + photocatalyst	28	25

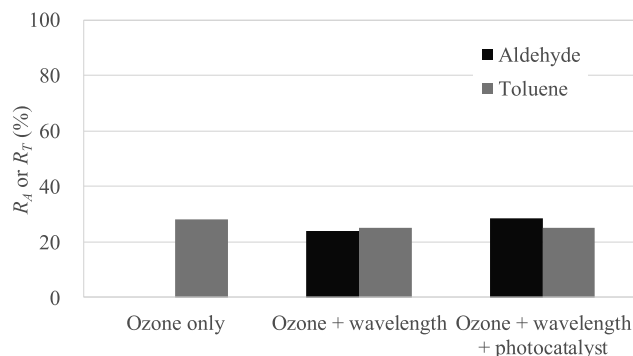


Fig. 6 Decomposition performance of acetaldehyde and toluene in 185 nm ozone lamp.

4.3 波長の異なるランプの組み合わせにおける多層構造での分解性能

185 nm オゾンランプ、254 nm 殺菌灯、365 nm BLB ランプの順にランプを設置したときの光触媒フィルターの9面を通過した場合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 (R_A) を Table 6 と Fig.7 に示す。比較として、365 nm BLB ランプのみ設置したときの光触媒フィルターの10面を通過した場合の除去性能評価試験の結果も合わせて示す。Table 6、Fig.7 および 3.2 の結果より、短波長を使用することにより分子結合の切断が有効的に働き、除去率の向上に寄与したものと考えられる。365 nm BLB ランプのみの時の各面ごとのアセトアルデヒドの除去率が10%前後である一方で、短波長と組み合わせると、アセトアルデヒドの除去率は20%前後の高い除去率を示した。これは、185 nm オゾンランプでオゾンが発生させ、254 nm 殺菌灯との反応により活性酸素が多く発生し、365 nm BLB ランプで効率よく酸化分解したためと考えられる。

Table 6 Acetaldehyde decomposition performance for each number of passage surfaces

Test conditions	R_A (%) in number of passage surfaces						
	0	2	4	6	8	9	10
185nm,254nm,365nm	0	44	58	65	74	73	
For each passage surface		44	24	18	25	-2	
365nm only	0	15	19	32	36		41
For each passage surface		15	5	16	6		8

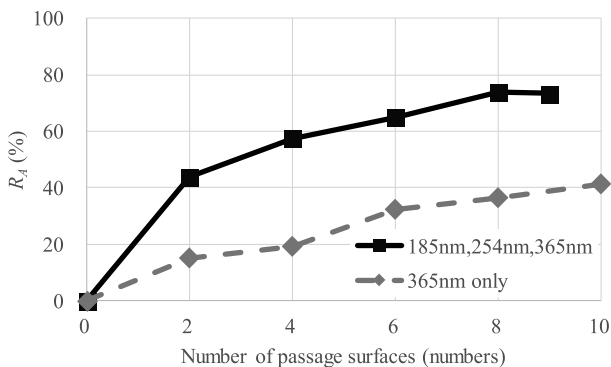


Fig. 7 Acetaldehyde decomposition performance for each number of passage surfaces.

185 nm オゾンランプ、254 nm 殺菌灯、365 nm BLB ランプの順にランプを設置したときの光触媒フィルターの10面を通過した場合の除去性能評価試験の結果として、トルエン除去率 (R_T) を Table 7 と Fig.8 に示す。比較として、365 nm BLB ランプのみ設置したときの光触媒フィルターの9面を通過した場合の除去性能評価試験の結果も合わせて示す。Table 7、Fig.8 および 3.2 の結果より、185 nm オゾンランプで発生したオゾンガスの影響により、除去率は増加傾向を示している。2面以降の各面でのトルエンの除去率は低く、254 nm 殺菌灯および365 nm BLB ランプとの相乗効果は確認

できなかった。これは、発生したオゾンが優先的にトルエンガスと直接反応しているためと考えられる。

Table 7 Toluene decomposition performance for each number of passage surfaces

Test conditions	R_T (%) in number of passage surfaces					
	0	2	4	6	9	10
185nm,254nm,365nm	0	26	29	30		33
For each passage surface		26	4	1		4
365nm only	0				6	
For each passage surface					6	

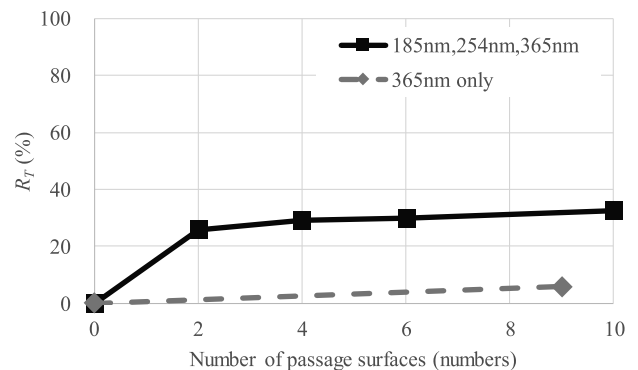


Fig. 8 Toluene decomposition performance for each number of passage surfaces.

5. 結言

多層構造による装置性能の向上への取り組みに関しては、アセトアルデヒドは光触媒フィルターの1面を通過させただけでは除去されなかった分を除去することが可能となった。しかし、トルエンは多層構造にするだけでは、光触媒のフィルター表面を中間生成物が覆ってしまい、装置の性能向上には不十分であった。

短波長ランプを用いた光照射による装置性能向上への取り組みに関しては、アセトアルデヒドは短波長を使用することによって分子結合が切断され、高い除去率を示した。一方、トルエンは185 nm オゾンランプから発生するオゾンガスによって分解され、除去率は高くなる傾向を示した。

波長の異なるランプを組み込んだ多層構造による装置性能の向上への取り組みに関しては、アセトアルデヒドは前段に短波長のランプを使用することで、分子結合の切断が有効的に働き、高い除去率を示した。さらに、発生したオゾンと光触媒の相乗効果も加わって、365 nm BLB ランプのみよりも各面での除去率は高くなった。トルエンはオゾンガスとの反応で除去率は高くなったが、254 nm 殺菌灯や365 nm BLB ランプでの分解効果は確認できなかった。

これより、光触媒製品の性能向上に向けて、アセトアルデヒドは直接短波長の光を当てること、分子結合を切断し、除去率を高めることができる。さらに、オゾンガスを光触媒と接触させることで、光触媒の反

応効率を上げることもできることが確認できた。トルエンはオゾンガスによる分解が主であり、オゾンを活用するのであれば、光触媒で分解しやすい分子構造までオゾン分解できるかが光触媒製品の性能向上において今後の課題である。今後は、産業用設備向けの高濃度環境下を想定した試験だけでなく、一般環境など低濃度環境を想定した製品性能を確認していく予定である。

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, 裴銀榮, 山本清司 : フジコー技報 19 (2011) 49
- 5) 高島伽央里, 山本清司, 藤井恵理子, 樋口友彦 : フジコー技報 25 (2017) 62
- 6) 永吉英昭 : フジコー技報 23 (2015) 20
- 7) 裴銀榮, 樋口友彦, 姜孝京, 杉野佑太 : フジコー技報 25 (2017) 50

技 術 論 文

円筒形色素増感太陽電池を電源とした オフグリッドセンサーの開発

Development of Wireless Sensor with Cylindrical Type Dye Sensitized PV Cells



技術開発センター
第三開発室
リーダー 野村 大志郎
Daishiro Nomura

技術開発センター
第三開発室
課長 阪本 和彦
Kazuhiko Sakamoto

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

円筒形太陽電池は軽量かつ強風や積雪に強い利点を持っている。更に、垂直の設置が可能であり朝方から夕方まで長時間発電出来るといった特長を有する。

本研究では、ガラス管内にフレキシブルタイプの色素増感太陽電池シートを封入することで円筒形太陽電池を作製した。作製した円筒形太陽電池は高い封止性能を有しており、屋外環境下で利用出来ることを実証した。

更に円筒形太陽電池を照度、温度、及び湿度が計測可能なオフグリッドセンサー用電源として用いた。円筒形太陽電池は特に悪天候下で高い効果が得られることを実証した。

Synopsis:

Cylindrical type photovoltaic(PV) cells are lightweight and have the advantage of being strong against gale or snow coverage. Furthermore, it has the feature that it can be installed vertically and can generate power for a long time from morning to evening. In this study, the cylindrical PV cells were prepared by enclosing a flexible Dye-Sensitized-Solar-Cell-Sheet in a glass tube. The fabricated cylindrical PV cells have a high sealing performance and were proved to be usable in an outdoor environment. Also, the cylindrical type PV cells were used as a power source for an off-grid sensor capable of measuring luminance, temperature, and humidity. The developed cylindrical type PV cells proved to be highly effective especially in bad weather.

1. はじめに

円筒形太陽電池(Fig.1)は軽量であることから設置工事が容易であり、更にその形状から、強風に強く、雪が積もりにくい利点がある。また、360°方向から集光が出来るため、朝方から夕方まで長時間の発電が可能といった特長を有する。Fig.2 は平板形状と円筒形状の太陽電池の受光量の比較である。NEDO(国立研究開発法人新エネルギー産業技術総合開発機構)の日射

量データベースリを用いて試算した。円筒形太陽電池を垂直設置した場合、一日あたりの投影面積あたりの受光量は平板太陽電池の1.5倍以上である。また、受光量の最大値が10時のあたりと16時のあたりにピークがシフトしていることが分かる。これらのユニークな特長から円筒形太陽電池は平板太陽電池とは異なる用途での利用が期待出来る。

我々は、ガラス管内にバックコンタクト型のフレキ

シブルタイプの色素増感太陽電池シートを封入し、ガラス管端部を封止することで円筒形色素増感太陽電池を作製した。

作製した円筒形色素増感太陽電池はオフグリッドセンサー電源として評価した。蓄電デバイスと円筒形色素増感太陽電池を組み合わせることで、電池の交換を不要とするものである。円筒形オフグリッドセンサーのモデル図を Fig.3 に示す。従来のセンサーに比べて、配線レスにより設置場所の制限が少なく、長期間に渡り蓄電デバイスの交換が不要、垂直設置が可能であるため、設置面積が小さいといった特長を有している。



Fig.1 Overviews of cylindrical PVcells.

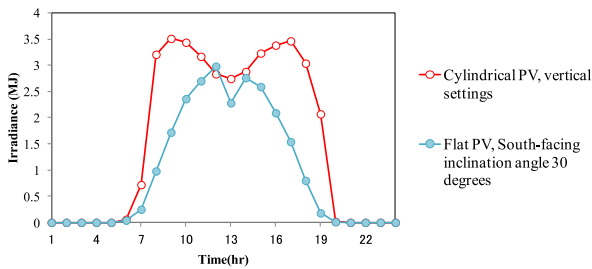


Fig.2 Comparison of light income in cylindrical PV and flat PV.



Fig.3 Photos showing model of cylindrical off-grid sensor system.

センサーにおいては、昼夜問わず連続的に温度・湿度・照度のモニタリングを行う場合が多く、太陽光照射時に発電した電力を蓄電して夜間および悪天候時に利用する必要がある。蓄電デバイスの代表例はニッケル水素電池、リチウムイオンバッテリーなどの蓄電池あるいは電気二重層コンデンサーなどが挙げられ、

作動電圧は 1.5~4V 程度である。円筒形色素増感太陽電池単セルの作動電圧は 0.5~0.6V 程度であるため、蓄電にあたって、昇圧回路が必要であるが、低電圧からの昇圧はエネルギーロスが大きいため、太陽電池セルを複数に直列接合した後、昇圧・蓄電することが一般的である。我々は、ガラス管内部で発電シートを直列接合することにより、作動電圧の高電圧化を実現し、円筒形色素増感太陽電池一本で機能するオフグリッドセンサー用電源の作製を試みた。

2. 円筒形色素増感太陽電池の作製と評価

2.1 円筒形色素増感太陽電池の構造

作製した円筒形色素増感太陽電池の構成を Fig.4 に示す。集電部が裏側に回ったバックコンタクト構造になっている。一般的なフレキシブル太陽電池シートは、発電シートの上下をバリアフィルム等の保護シートで覆う必要があるが、本構造では、ガラス管により、酸素・水分の完全遮断が実現出来る。高価な保護シートが不要であり、シートの円筒化が可能になる。ガラス管端部の封止は CKD 株式会社が製作した円筒形色素増感太陽電池用半自動封止装置(Fig.5)を用いて行った。ランプ等の封止技術を応用したものであり、封止工程を自動化することで、作業者の熟練を要することなく、安定した高品質のガラス管封止が実現可能になる。

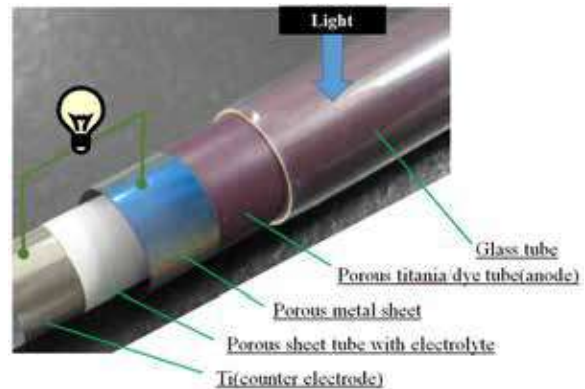


Fig.4 Schematic diagram showing structure of cylindrical dye-sensitized PV cells.



Fig.5 Photo showing semi-automatic glass sealing equipment. (Production : CKD Corporation)

2.2 溶射法で作製した円筒形色素増感太陽電池の特性

色素増感太陽電池に用いる二酸化チタン層の成膜には高速フレイム溶射法を用いた²⁾。利用した装置の構造を Fig.6 に示す。酸素と灯油の燃焼により生じた高流速フレイム中に二酸化チタンスラリーを投入して、基材である多孔質金属シートに吹き付けることで二酸化チタン膜を成膜した。印刷用二酸化チタンペーストに比べて、溶射用二酸化チタンスラリーは安価に製造出来ることや、緻密層・光吸収層・散乱層等が焼成レスで連続積層出来ることが特長である。

Fig. 7 に各種スラリーの粒度分布を変えた二酸化チタン積層膜を用いて溶射法で電極を作製した色素増感太陽電池の光電変換効率を示している。各層の粒度分布を最適化することで、スクリーンプリント法で成膜した二酸化チタン膜を用いたものと同等の変換効率が得られることを見出した。

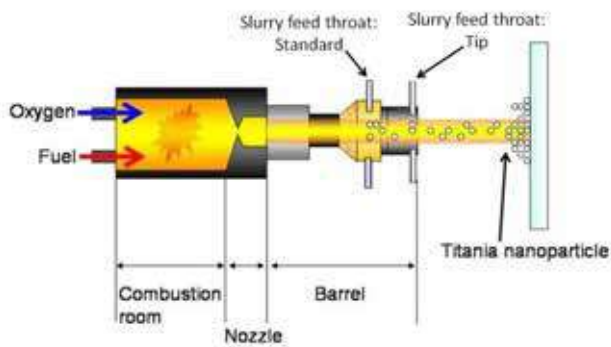


Fig.6 Schematic illustration showing structure of HVOF thermal spray gun.

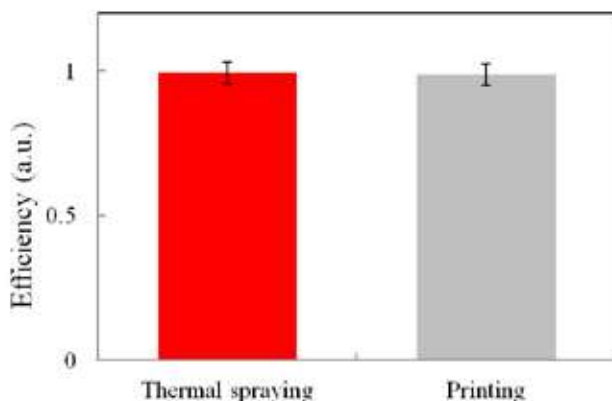


Fig.7 Comparison of efficiency in thermal spraying and printing.

作製した円筒形色素増感太陽電池の外観を Fig.8 に示す。長さ 200mm の円筒形色素増感太陽電池の重量は約 25g と単三乾電池一本程の重量であり、非常に軽量である。



Fig.8 Overviews of cylindrical dye sensitized solar cell.

2.3 円筒形色素増感太陽電池の屋外耐久性

ウシオ電機株式会社が製作した円筒形オフグリッドセンサーに、作製した円筒形色素増感太陽電池を搭載し、屋外環境下で太陽電池出力を計測することで、円筒形色素増感太陽電池の屋外耐久性を評価した (Fig.9)。評価は当社の若松響工場(北九州市若松区)で実施した。色素には Ru 系色素を、電解液の溶媒には、アセトニトリル溶媒を用いた。日射強度の変動が大きい屋外では、正確な評価が困難であったため、設置した円筒形太陽電池を定期的に屋内に持ち込み、ソーラーシミュレータを用いて光電変換率を測定した。測定結果を Fig.10 に示す。PV1 は 13,000 時間(約 540 日)経過後で初期性能の 97%、PV2 は初期性能の 94%を維持しており、10,000 時間(約 420 日)で初期性能の 90%以上維持することを実証した。低揮発性溶媒であるアセトニトリルを電解液に用いた色素増感太陽電池においても屋外で利用可能であることを実証した。

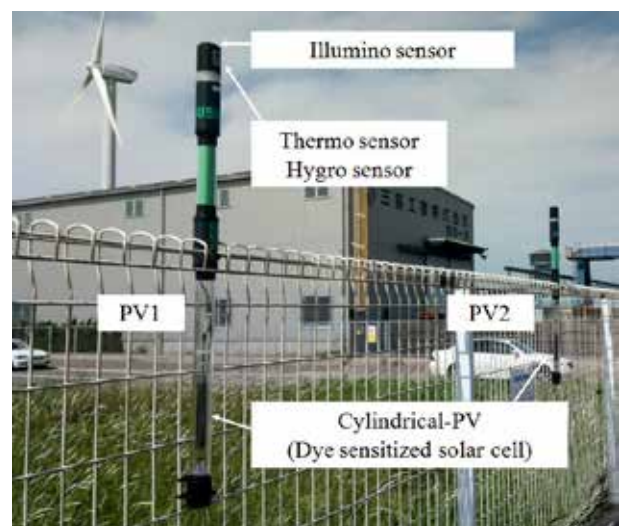


Fig.9 Overviews of outdoor exposing test for cylindrical dye sensitized solar cells.

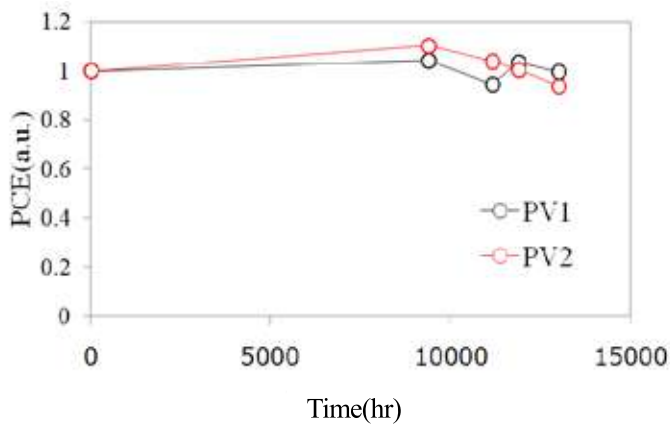


Fig.10 Results of outdoor exposing test.

3. 円筒形色素増感太陽電池を電源としたオフグリッドセンサーの開発

3.1 オフグリッドセンサーの特長

円筒形色素増感太陽電池を電源としたオフグリッドセンサーの特長として以下が挙げられる。

- ・配線レスにより設置場所の制限が少ない
- ・長期間に渡り、蓄電デバイスの交換が不要
- ・縦型の設置が可能であり、設置面積が小さい
- ・360° 発電によりコンパクト化が可能
- ・測定データをクラウド上に送信することでいつでもどこでもリアルタイムモニタリングが可能

3.2 オフグリッドセンサーの設計

センサーにおいては、昼夜問わず連続的に温度・湿度・照度のモニタリングを行う場合が多く、太陽光照射時に発電した電力を蓄電して夜間及び悪天候時に利用する必要がある。蓄電デバイスの代表例はニッケル水素電池及びリチウムイオンバッテリーなどの蓄電池あるいは電気二重層コンデンサーなどが挙げられ、作動電圧は1.5~4V程度である。円筒形色素増感太陽電池単セルの作動電圧は0.5~0.6V程度であるため、蓄電にあたって、昇圧回路が必要であるが、低電圧からの昇圧はエネルギーロスが大きいため、太陽電池を複数直列接合した後に、昇圧・蓄電することが一般的である。以上を踏まえ、ガラス管内で色素増感太陽電池シートを3直列に接合した円筒形色素増感太陽電池を試作した。

試作品1については、単セル長さを25mmに、試作品2については、単セル長さを50mmになるよう設計した。Fig.11にそれぞれの試作品の外観を示す。

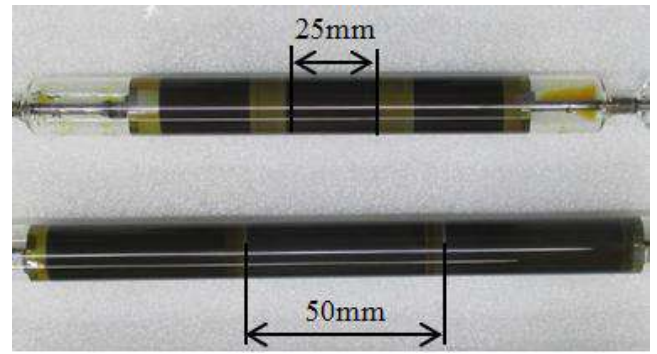


Fig.11 Overviews of 3 series cylindrical dye sensitized solar cell.

それぞれの円筒形色素増感太陽電池とセンサーユニットを組み合わせる稼働試験を実施した。蓄電デバイスには電気二重層キャパシタを用いた。セル長さ25mm×3直列の円筒形太陽電池を用いた場合、充電量よりも消費電力が大きかったが、セル長さ50mm×3直列の円筒形色素増感太陽電池を用いた場合、消費電力よりも充電量が高くなっており、システムとして機能することを確認した。

3.3 実証試験

円筒形色素増感太陽電池を電源とした円筒形オフグリッドセンサーを製作し、北九州市にあるフジコー若松響工場に設置した(Fig.12)。電源は円筒形色素増感太陽電池ユニット1本(長さ200mm)とDC/DCコンバータ、電気二重層キャパシタで構成されており、夜間は昼間に蓄電した電力を電気二重層キャパシタから取り出している。センサー計測は温度・湿度・放射照度・飽差・電界強度に加え、円筒形色素増感太陽電池の出力および電気二重層キャパシタの電圧について行った。計測は1回/min.で設定した。データはクラウド上に送信することで、リアルタイムでのモニタリングが可能になった。

Fig.13のa)は電気二重層キャパシタの電圧の経時変化である。テスト試験時と同様にセンサー消費電力を充電量が上回っており、システムとして稼働することを実証した。Fig.13のb)に1週間の放射照度を示す。晴天日である2018年11月29日と悪天候であった2018年11月28日の電気二重層キャパシタの電圧を比較した(Fig.14)。悪天候日においてもAM8時以降からセンサー消費電力を充電量が上回っていることが分かる。縦置き設置で360°発電可能な円筒形太陽電池であるため、全方位から照射される散乱光を吸収出来ていることが予想され、蓄電デバイスと組み合わせた円筒形太陽電池の優位性を示す結果であった。



Fig.12 Wireless sensor with cylindrical PV system operation test in outdoor environment.

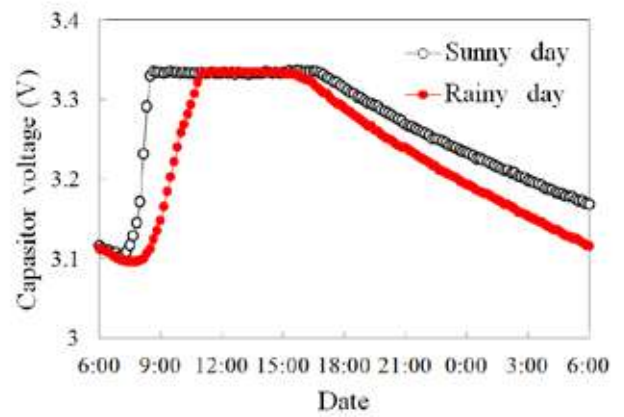


Fig.14 Comparison of sunny day and rainy day.

4. まとめ

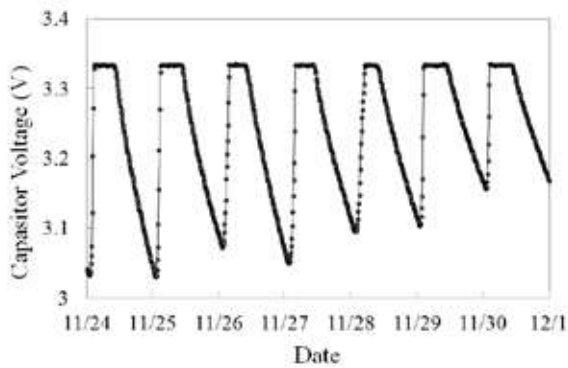
- 1) 溶射法で二酸化チタン層を形成した円筒形色素増感太陽電池はプリント法により作製されたものと同等の光電変換効率が得られた。
- 2) 円筒形色素増感太陽電池は、アセトニトリルを電解液溶媒として用いた場合においても屋外環境下で10,000時間使用後も初期性能の90%以上を保持した。
- 3) ガラス管内で3直列接合した円筒形色素増感太陽電池を作製した。
- 4) 円筒形色素増感太陽電池はセンサー用電源として機能することを実証した。特に悪天候時に有効に蓄電出来ることが分かった。

謝辞

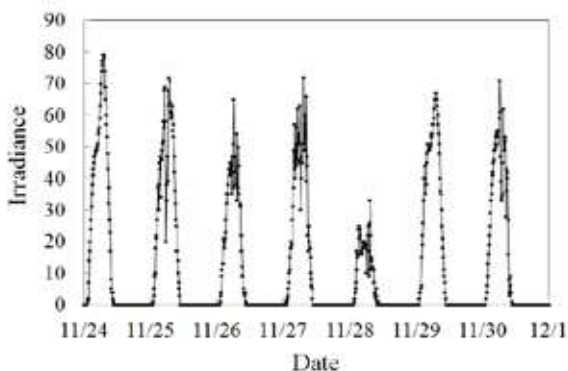
本研究は国立研究開発法人科学技術振興機構の戦略的イノベーション創出推進プログラム,研究開発テーマ「有機材料を基礎とした新規エレクトロニクス技術の開発」,課題名「フレキシブル浮遊電極をコア技術とする新太陽電池分野の創成」の中で実施しました。プロジェクトオフィサーであった谷口彬雄先生をはじめ、ご支援頂いた皆様に心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) NEDO日射量データベース：METPV11, 北九州市八幡 7月13日
- 2) 野村 大志郎, 坂口 昇平, 増住 大地, 永吉 英昭 : フジコー技報, 20 (2011), 40-44



a) Voltage of power storage device



b) Irradiance

Fig.13 Results of outdoor exposing test. (24th Nov., 2018~30th Nov., 2018)

浄化槽用脱臭機

1. はじめに

下水道が整備されていない地域では浄化槽が設置されています。浄化槽を設置したご家庭では、浄化槽からの臭いが逆流し、建物内に悪臭が発生する事案があります。この事案に応えるため、フジコーはクボタ浄化槽システム株式会社と戸建住宅向け浄化槽用脱臭機を共同開発、硫化水素やアンモニアガスを90%以上除去できる脱臭機を2019年から量産開始した。

2. 浄化槽用脱臭機の概要

1) 仕様

脱臭機の仕様を表1にまとめ、外観は、図1に示す。

表 1. 脱臭機の仕様

項目	仕様
脱臭機の設置場所	屋外(軒下等に設置し被水・高温・高湿雰囲気は避ける)
電源	AC100V 50/60Hz 共用
消費電力	2W
吸気口径	φ 60mm(VU50 相当)
外形寸法	230×230×590mmH
製品重量	7.3Kg
電源コード	プラグ:2P、長さ:1.8m
付属品	フィルター、脱臭剤①②、取扱説明書



図 1 浄化槽脱臭装置外観

2) 脱臭のしくみ

脱臭機のしくみは、以下のとおりである。

- 浄化槽から発生する臭気は、フィルターで整流化
- 脱臭剤①で、臭気中の硫化水素をはじめとする硫黄化合物を除去
- 弊社が開発した光触媒を施した脱臭剤②と LED 光で、アンモニアを除去

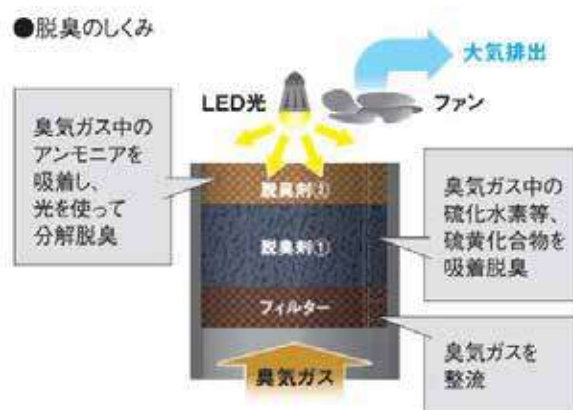


図 2 脱臭のしくみ

3) 脱臭結果

図3は、脱臭機の設置例を示す。浄化槽の臭突口に本機を接続し、浄化槽で発生する臭気を脱臭した。

脱臭結果は、図4に示す。

なお、浄化槽内の臭気は、硫化水素が殆どのため、脱臭効果は、硫化水素で確認した。

結果、90%以上の脱臭できた。

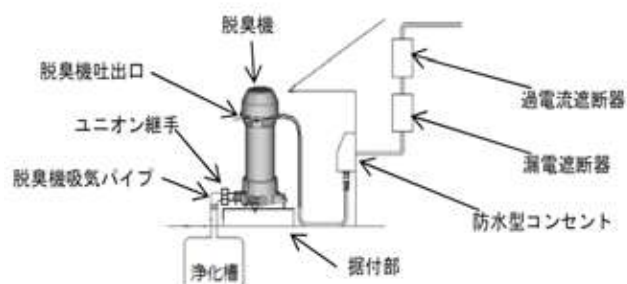


図 3 脱臭機の設置例

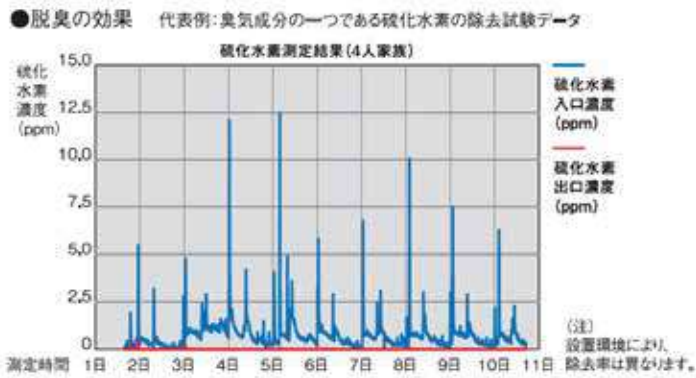


図4 硫化水素の脱臭効果

3. 最後に

本脱臭機を用いて浄化槽内の臭気が脱臭できた。

現在、浄化槽が住宅用より大きな、集合住宅や商業施設に適用可能な脱臭機を開発中である。

問い合わせ先

光触媒上下水道事業部

担当:大野 京一郎

TEL:093-871-3724 / FAX:093-884-0009

技術開発センター

担当:牟 用煥

TEL:093-701-4500 / FAX:093-701-4501

空気消臭除菌装置 「Blue Deo (ブルーデオ)」 ～富士の美風シリーズ～

1. はじめに

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

2013年、弊社は光触媒フィルターを搭載した小型の空気消臭除菌装置（MC-VII、図1）の販売を開始し、これまでに約3万台を出荷しております。一方で販売から5年が経過し、お客様より新製品を切望されてきました。

そこで、2018年1月からMC-VIIの後継機として、小型空気消臭除菌装置（Blue Deo、ブルーデオ）の開発をスタートしました。

②新光触媒フィルターの採用

光触媒フィルターの基材をアルミ不織布フィルターからエキスパンドフィルターに変更し、圧損バラツキを低減させて、ガス分解性能向上と低騒音化を図る。

③準HEPAフィルターの採用

1次フィルターに準HEPAフィルターを採用することで、集塵性能およびPM2.5に対する捕集性能向上を図る。

3. デザイン

デザインはデザイナーと協力しながらいろいろな案を出し、できるだけ多くの人意見を聞きながら決定しました。多くの人意見を集めるために、街頭調査も実施して、最終のデザインを決定しています。



図1 空気消臭除菌装置（MC-VII）の外観

2. 製品コンセプト

製品コンセプトを以下の3点に定めて、開発を進めました。

① MC-VIIの後継機

デザインを一新しながらも、構成（部品）を可能な限り共有化し、開発費の削減と開発期間の短縮を図る。



図2 Blue Deo の最終デザイン

こだわりは外観のデザインだけでなく、ワンポイントとして、吸込口を青色のLEDで照らしています。最終的にはどんな場面にもマッチするような、シンプルなデザインとなっています（図2）。

4. 製品仕様

主な製品仕様を表1に記載します。

表1 製品仕様

品名	空気消臭除菌装置		
ペットネーム	Blue Deo (ブルーデオ)		
型名	MC-S1		
仕様推奨場所	書斎、寝室、子供部屋など		
製品寸法	幅	187 mm	
	奥行き	129 mm	
	高さ	268 mm	
重量	約 1.4Kg (AC アダプター除く)		
運転モード	弱	標準	強
風量	0.13 m ³ /min	0.24 m ³ /min	0.4 m ³ /min
消費電力	8.5 W	9.0 W	12.0 W
運転音	22 dB	28 dB	40 dB
コード長さ	約 1.5m		

5. 性能

1) ガス分解性能 (アセトアルデヒド)

表2と図3にアセトアルデヒドの分解性能試験の条件と結果を示します。

アセトアルデヒドの分解性能は、初期濃度 2ppm が約 300 分で 0.2ppm となり、前モデルである MC-V II の結果よりもガス分解性能は向上しています。

表2 ガス (アセトアルデヒド) 分解性能試験条件

区分	試験条件
試験機関	(株)フジコー 若松響工場試験室
試験ガス	アセトアルデヒド
測定装置	フィガロ技研製 TVOC センサー
試験方法	1m ³ 空間内で本体を標準モードで稼働

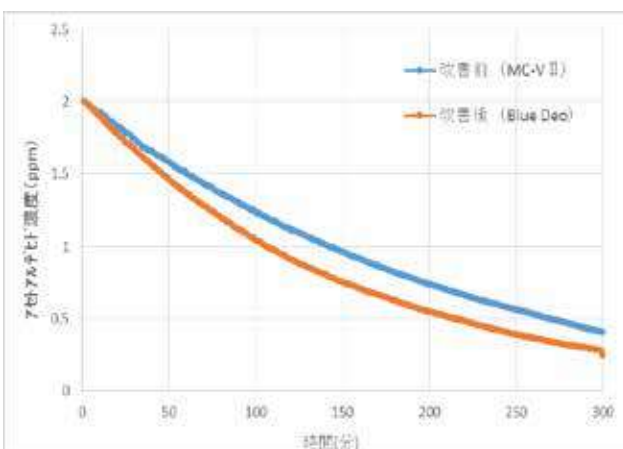


図3 ガス分解性能 (アセトアルデヒド)

2) 運転音

MC-V II は、お客様から運転音が大きという声を多数頂いており、Blue Deo では運転音の低減は必須でした。運転音を低減させるために、光触媒フィルターの基材を、圧損および圧損のバラつきが大きいアルミ不織布から、圧損が小さく、バラつきの少ないエクスパンドフィルターに変更しています (光触媒フィルターは製品に2枚使用しており、うち1枚を変更)。圧損が少なくなったことで、風の通過抵抗が減り、騒音値が低減されました。また、モーターの固定方法も見直しました。MC-V II では本体ケーシングにモーターをビス止めしていたため、モーターの振動が直接本体に伝わってしまい、騒音値が高くなっていました。モーターをゴムでの挟み込みによる固定にすることで本体振動を抑えて、騒音値の低減を実現しました。

表3と表4に騒音値試験の条件と結果を示します。最終的に、Blue Deo はMC-V II と比較して、各モードで約4~6dB の騒音値の低減に成功しています。

表3 騒音値試験条件

区分	試験条件
試験機関	山口県産業技術センター 無響室
試験基準	JEM1467 家庭用空気清浄機に準ずる
測定装置	マイク、FFT アナライザー、他
試験方法	製品高さ中央にて製品から 1m 地点で、前、右、左、上の騒音値を測定
騒音値	各機種量の量産品 5 台の 4 点平均とする

表4 Blue Deo の騒音値 (MC-V II 比較)、単位: dB(A)

機種	モード		
	弱	標準	強
MC-V II	26	34	44
Blue Deo	22	28	40
差	4	6	4

3) 集塵性能

集塵性能向上および PM2.5 への対応として、Blue Deo は1次フィルター (プレフィルター) 部分に準 HEPA フィルターを採用しています。使用している準 HEPA フィルターは 0.3~0.5μm の微細なホコリをワンパスで 95%以上除去できるものです。表5と図4に集塵性能試験の条件と結果を示します。集塵性能に関しては、準 HEPA フィルターを採用したことで、前モデルの MC-V II よりも向上しています。

表5 集塵性能試験条件

区分	試験条件
試験機関	(株)フジコー 若松響工場試験室
試験粉塵	たばこ メビウスオリジナル10mg
測定装置	デジタル粉塵計 LD-5R (柴田科学)
試験方法	1m ³ 空間内でたばこ1本を燃焼させて攪拌し、強モードで本体を稼働させて、粉塵濃度の変化を測定する

6. まとめ

新商品として Blue Deo は 2019 年 1 月から販売を開始しました。光触媒製品としても、空気消臭除菌装置としても認知度はまだまだですが、今後、できるだけ多くの方に購入して頂き、効果を実感して頂けることを、開発者として願っています。

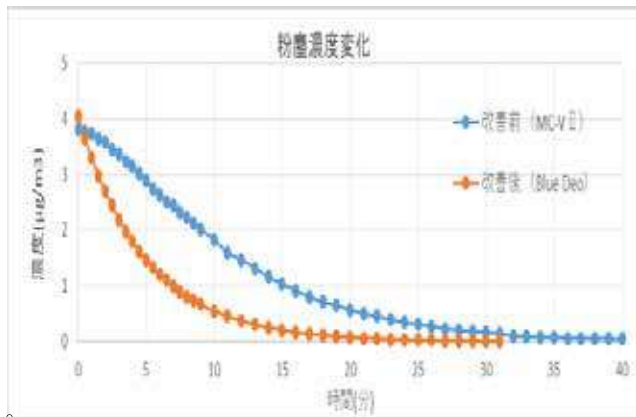


図4 集塵性能

問い合わせ先

技術開発センター
 第二開発室 商品技術チーム
 担当：柴田 将貴、濱崎 啓司
 TEL 093-701-4500
 FAX 093-701-4501

新 製 品

新 技 術

光触媒産業用脱臭装置（し尿受入施設処理脱臭製品）

1. はじめに

産業界で発生する臭いは対象が広く、例えば魚臭、硫黄臭、薬品臭、ゴム臭、有機溶剤臭等、さらに製造ライン毎に臭い、濃度が変わります。それに対し、RTO、スクラバー、光触媒、活性炭、プラズマ、活性汚泥法、オゾンといった脱臭装置がありますが、既存の脱臭機だけでは、それぞれの現場の臭いに十分な対応はできていません。性能・コスト両面で魅力的な製品は少ない状況です。

理由としては、工場・処理施設からの排出ガスが低濃度を含む複合ガスであり、トータル数 ppm～数百 ppm になるからで、高濃度ガスの削減と、ごく僅かな臭い成分の処理を1つの設備で処理する事は、メカニズム・コスト両面で難しい状況です。

さらに固定発生源の排出ガス規制は、悪臭防止法2号規制の13物質から、VOCの排出規制へと拡大し、特定の成分だけでなく全ての有機物の排出を低減させる方向に向かっています。

このような背景の中、弊社は、数ppb～数百ppmの臭気成分を一度に分解するコストパフォーマンスのよい光触媒を用いた産業用脱臭装置を開発したのでご紹介します。

2. 脱臭装置の概要

(1) 製品仕様

し尿受入施設用の脱臭装置の（プレダンパーPD1台＋ソーラーリアクターSR3台）仕様を表1に示します。

表1 し尿受入施設脱臭装置仕様

項目	仕様
本体設置場所	室外
処理風量	60 m ³ /min
臭気成分	硫化物、窒化物 (硫化水素、メチルメルカプタン、 硫化メチル、アンモニア)
脱臭性能	臭気成分：80%以上削減
PD 外形寸法	2000mmW×2400mmL×590mmH
SR 外形寸法	1600mmW×5490mmL×850mmH
処理ガス濃度	硫化水素 ≤25ppm 閾希釈倍数で 50,000 以下
光触媒面積	19.44 m ²
システム構成	PD 1台 + SR 3台



図1 し尿受入施設脱臭装置外観

(2) し尿受入施設脱臭のメカニズム

本装置のし尿受入施設脱臭メカニズムを、図2に示します。

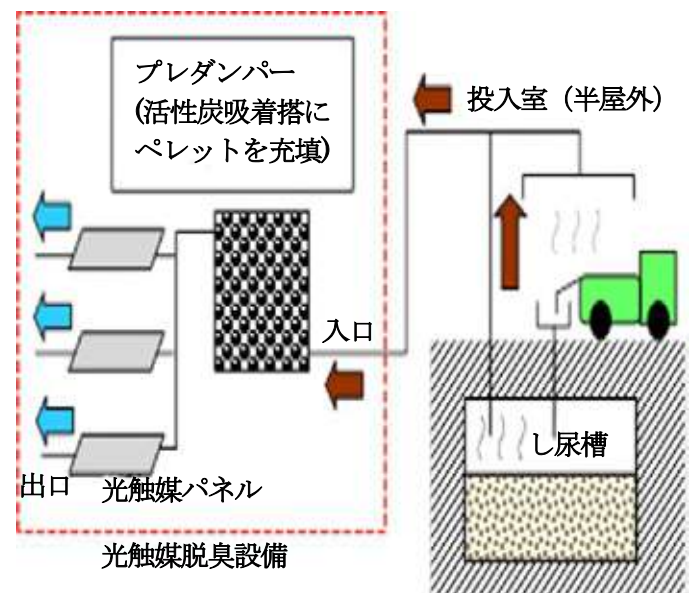


図2 脱臭のメカニズム

(3) 既存の活性炭脱臭装置との相違点

- ①光触媒脱臭装置接続
- ②吸着剤交換スパン延長（4ヶ月→5年）

(4) 脱臭装置の特長

- プレダンパーより、負荷変動の大きい流入臭気ガスを均一化処理し、瞬間高濃度臭気ガスの排出を抑える。
- 太陽光と光触媒で、均一化された臭気ガスを酸化分解する。
- コストパフォーマンス重視、40 ヶ月以上安定稼働の実績を達成する。

(5) 脱臭性能の評価

- し尿受入施設の主な臭気成分である硫化物や窒化物を GC 分析および検知管で測定し臭気濃度(閾希釈倍数)を算出し臭気低減を検証
- 定期測定(1 回/月)による経年変化を検証(図3 参照)
- 契約値としては、元臭 50,000 以下 50,000 を超える場合は、参考値

3. 総括

本脱臭装置を 40 ヶ月以上稼働した性能データより、臭気低減 80%強・出口での臭気濃度(閾希釈倍数) 10,000 以下を確認、高い脱臭性能を維持していることが判明しました。

問い合わせ先

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

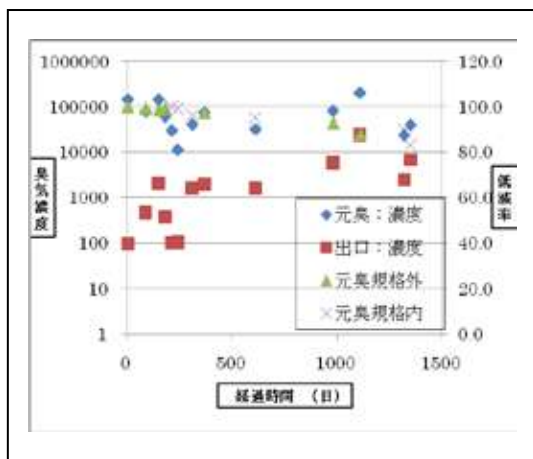


図3 脱臭性能トレンド

話 題

新技術開発センター開所のお知らせ

FUJICO の技術開発を担う新たな技術開発センターが、環境先進都市・北九州市のシンボリックな場所である若松区の響灘地区に 2019 年 4 月に竣工、北九州市戸畑区牧山からこの 6 月に全面移転しました。

新たな技術開発センターは、光触媒製品の生産を担う若松響工場に隣接し、(株)豊川設計事務所の設計、工事管理のもと、「感性を磨ける空間設計」を理念に中庭を盛り込むなど、新技術開発の拠点として意見交換しやすく、リラックスして発想やアイデアを豊かにするように意図して建設されました。

その外観はスタイリッシュで、工場が立ち並ぶ周囲の景観の中でひととき存在感が光る建物です。



写真1 全景

技術開発センターの研究棟 1 階には、弊社の歴史、技術開発の推移及び解説、再生・摩擦圧接の新技術を適用した熱間圧延用ワークロール等の製品サンプルを展示した FUJICO INNOVATION GALLERY を開設しました。

また、研究棟 2 階には、技術開発センター、若松響工場、エンジニアリング事業部及び(株)アソートフジの事務所、ミーティングルーム、応接室を設けています。



写真2 技術開発センター 研究棟



写真3 FUJICO INNOVATION GALLERY

中庭には、ゆったりとした空間にキッチン、ワインセラーも備えたおもてなしスペースとして F.Fonte (エフ・フォンテ) を開所しました。

Fは「フジコー」を、フォンテは「泉・源」を意味しており、ここではお客様とフジコーの社員とがともに語らい、泉のように新しいアイデアやプランが生まれることを期待して、命名しました。



写真4 F.Fonte

作業棟には、多方面にわたる技術開発を可能にするため、「世界でここだけしかない」施設・設備、及び最先端の機器・装置を設置しています。これらの設備・装置により、多目的な試験・設計・試作・開発が可能になりました。

作業棟の 1 階には、直径 700mm の大径鋼材の摩擦圧接機、温度可変型溶射装置などの機械設置スペース、高性能 SiC セラミックス材を開発する高温高真空焼成炉ブースと加工ブース、最新の円筒型太陽電池開発用の発電層成膜用前処理室と試作室、及び溶射技術を適用した熱電変換効率に優れ高温環境下でも使用できる新型熱電変換モジュールの試作室を設けています。



写真5 機械設置スペース

作業棟の2階には、顧客ニーズに応える新規組成金属材料の組織ミクロ観察や硬度測定などを行う試験室、光触媒に関連し、光触媒材料の合成・開発などを行う評価試験室、ガス成分の定量分析を行う GC 分析室、抗菌性や浮遊菌の除菌性を測定する菌試験室、及び活性炭酸化作用による難分解性成分の分解性能や光触媒で処理した水の有害成分の分解・除菌性能を評価する水処理試験室、及び脱臭・除菌装置や作業用ロボットスーツなどの幅広い新製品の開発を担うメカトロニクス作業室を設けています。



写真6 SiC 加工ブース



写真9 金属材料の試験室



写真7 太陽電池試作室



写真10 光触媒の評価試験室



写真8 熱電変換モジュール試作室

新たな技術開発センターの概要を下記します。

敷地面積 7,279 m²

研究棟床面積 1,892 m²

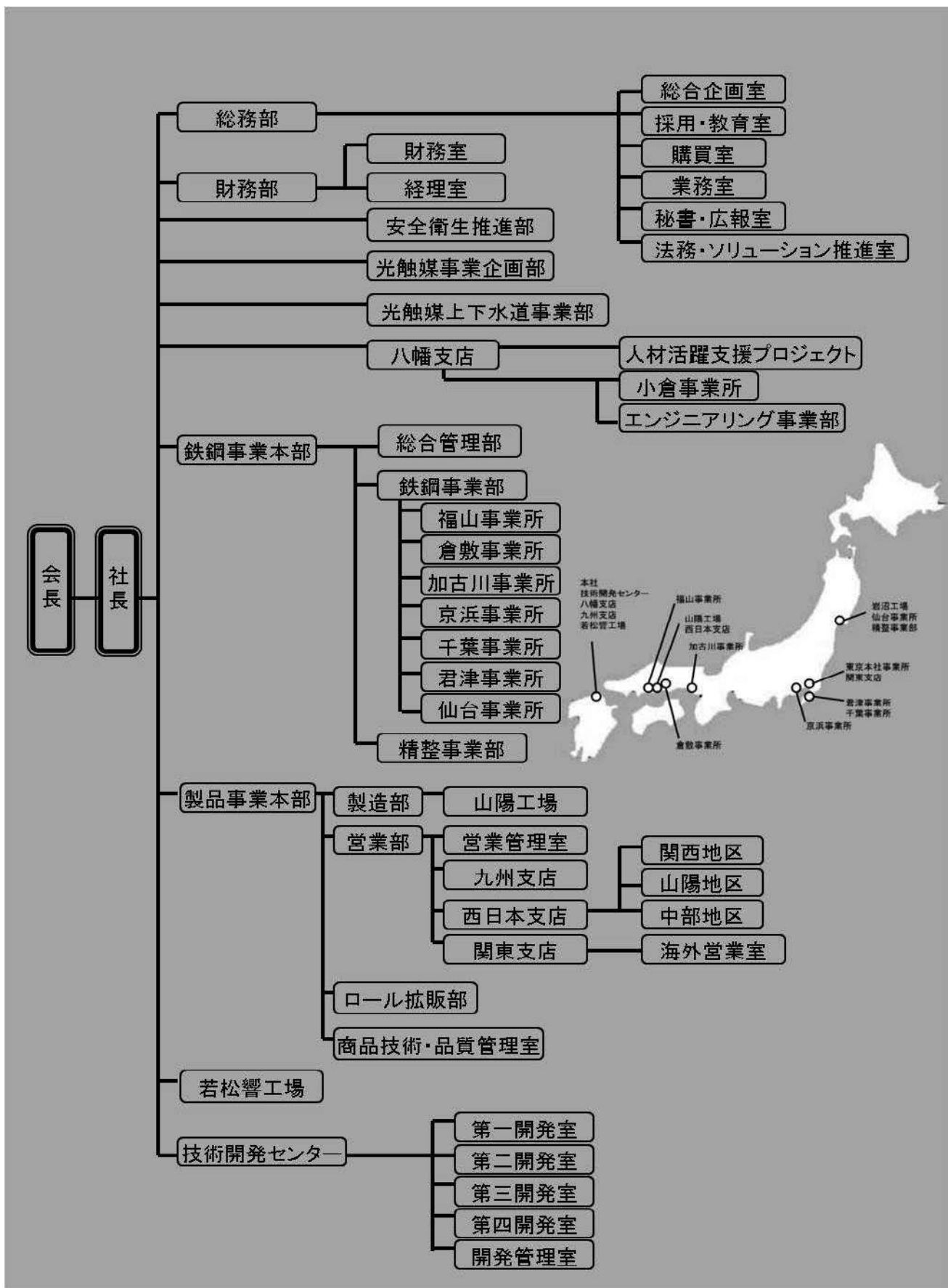
作業棟床面積 2,011 m²

33年後に迎える FUJICO 創業 100 周年に向けて、今後は現在の開発の延長線上にはない新しい開発テーマへもチャレンジし、引き続き皆様のご期待・ご要望に応える所存です。

問い合わせ先
 技術開発センター 開発管理室
 担当：知財・法務係 福田 隆三
 TEL 093-701-4500
 FAX 093-701-4501

FUJICO 運営組織図

令和元年10月1日現在



□本社

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

□東京本社事務所

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

□技術開発センター

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

■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
日本製鉄株式会社 君津製鉄所構内
☎ 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

□エンジニアリング事業部
〒808-0021 福岡県北九州市若松区響町 1 丁目 110-5
☎ 093-701-4034 FAX 093-701-4035

□小倉事業所

〒803-0803 福岡県北九州市小倉北区許斐町 1 番地
日本製鉄株式会社 八幡製鉄所 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

□西日本支店（山陽地区）

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

□西日本支店（関西地区）

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

□西日本支店（中部地区）

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

□関東支店（含海外営業室）

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

■関連会社

□株式会社 アソートフジ

〒983-0001 宮城県仙台市宮城野区港 1 丁目 6-1
JFE スチール株式会社 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

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

フジコー技報 - tsukuru No.27 令和元年12月1日

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



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



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