

TiO₂ 溶射皮膜の抗菌性に及ぼす溶射条件の影響

桑嶋 孝幸* 高橋 幾久雄* 小浜 恵子** 平野 高広** 太田 利夫** 木村 貞則***

アナターゼ型 TiO₂ を高速フレイム溶射装置を使って溶射を行い、溶射条件の皮膜性状に及ぼす影響を調べた。燃料ガスとしてプロピレン-酸素及びプロパン-酸素を使用し、溶射距離を変化させ、皮膜の抗菌性能に与える影響を調査した。皮膜表面は SEM による観察を行った。アナターゼ型 TiO₂ からルチル型 TiO₂ への転移は X 線回折装置により測定を行った。また、大腸菌を使って、抗菌性の評価を行った。その結果、(1) プロピレン-酸素を燃料ガスとして使用して製膜した皮膜の抗菌性能が高く、2 時間後の大腸菌の生存率は、1% 以下であった。(2) 皮膜中のアナターゼ残存率は、溶射距離が長くなるに従って、低くなった。(3) 抗菌性能に与える溶射距離の影響はあまり大きくなかった。

キーワード：チタニア、光触媒、高速フレイム溶射、溶射条件、抗菌試験

The Affect of the Thermal Spray Conditions on the Antimicrobial properties of TiO₂ Coatings

KUWASHIMA Takayuki*, TAKAHASHI Ikuo*, KOHAMA Keiko**,
HIRANO Takahiro**, OHTA Toshio*** and KIMURA Sadanori***

The TiO₂ powder (anatase type) are sprayed by high velocity oxygen fuel equipment and the affect of the thermal spray conditions on the antimicrobial properties of TiO₂ coatings are studied. The form of the coating surface are observed by SEM and the ratio of transformation from anatase to rutile are measured by XRD. Antimicrobial test were carried out using escherichia coli.

The results are as follows.

(1) The antimicrobial properties of sprayed coatings using propylene-oxygen as fuel gas is higher than sprayed coatings using propane-oxygen as fuel gas, and the livability of the escherichia coli was less than 1% after 2 hours.

(2) The amount of the anatase in the coating tend to decrease as the spray distance is long.

(3) Antimicrobial test were not affected by the spray distance.

key words: titanium oxide, photo catalyst, HVOF spraying, thermal spray conditions, antimicrobial test

1 緒 言

近年、環境に対する問題意識の高まりから、循環型社会への転換が叫ばれ、産業界においてもリサイクルに対する意識が高まっている。廃棄物の排出量を減らすためには、Reduce、Reuse、Recycle のいわゆる環境の 3R が重要であり、部品、部材の耐久性の向上、産業廃棄物の再利用技術や、大気汚染物質など有害物質の除去、分解技術が求められている。

有害物質を分解、除去する材料として注目されているものとして TiO₂ がある。この物質は光を照射することにより、抗菌、消臭等の効果があるもので、様々な分野で応用研究や商品化が進められている¹⁾²⁾³⁾。TiO₂ の加工方法として

は、塗布法、ゾルゲル法、CVD 法、溶射法などがある。

溶射は表面改質技術の中でも加工速度が速く、金属はもちろんサメット、セラミックスなどほとんどの材料をコーティングすることができるため、自動車産業をはじめ様々な産業分野で広く用いられている⁴⁾。TiO₂ の加工においては、加工速度が速く、大面積でも対応出来ること、現地施工が出来ることなどから、有望な加工方法と考えられている。しかし、TiO₂ の溶射の研究例は少なく、最適な加工条件も明らかになっていない。

そこで本研究では、溶射法を用いて TiO₂ 皮膜を形成し、その製膜条件がチタニアの抗菌性に及ぼす影響を明らかにすることを目的に行った。

* 金属材料部

** 応用生物部

*** (株) 釜石電機製作所

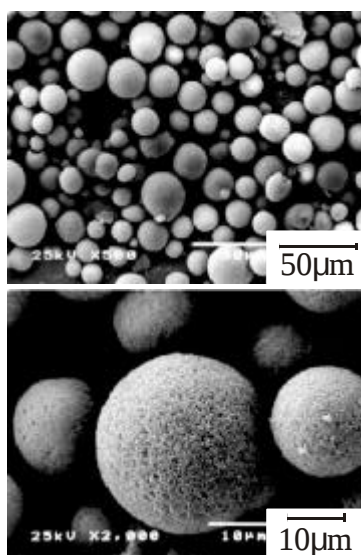


図1 溶射材料外観のSEM写真

2 実験方法

2-1 供試材及び溶射方法

TiO₂は、種々の結晶構造を有しているが、中でも光触媒効果が高いとされるのは、アナターゼ型のTiO₂である。そのため、本研究では、アナターゼ型のTiO₂粉末を使用した。この溶射材料外観のSEM写真を図1に示す。この粉末は、1次粒径0.2 μmの粉末を粒径10 ~ 45 μmに造粒した粉末である。

アナターゼ型のTiO₂は、熱影響によりルチル型のTiO₂に転移する。そのため、溶射皮膜を製膜するためには、できるだけ入熱を抑える必要がある。しかし、入熱量が不十分だと、製膜ができない。TiO₂粉末の溶射は、これらの相反する条件を克服する必要がある。

一方、溶射装置は、セラミックスなど主に高融点材料の溶射に適しているとされるプラズマ溶射装置やサーメットのような複合材料に適しているとされる高速フレイム溶射装置などがある。プラズマ溶射装置は、高温状態のプラズマを熱源とする溶射方法で、その温度は高いところで15,000 ~ 20,000 に達するといわれている。一方、高速フレイム溶射は、溶射材料を高速に加速して、その運動エネルギーを利用した溶射方法であるといえる。前報では、これらの溶射プロセスの比較を行い、高速フレイム溶射による皮膜の方が、アナターゼ残存率が高かった。そこで、溶射装置として高速フレイム溶射装置を使用し、さらに最適な製膜条件を明らかにするため、溶射条件を変化させ、溶射加工を行った。

高速フレイム溶射装置はスルーザメテコ社製のダイヤモンドジェット溶射装置（以下、DJ溶射装置と記す。）を使用した。溶射条件を表1に示す。溶射では、フレイム中に投入された溶射材料が、フレイム中を飛行中に、フレイムの熱により熔融または半熔融状態になり、基材に衝突・凝固して皮膜が形成されるプロセスである。そのため、溶射材料への入熱量を変化させるために、燃料ガスと溶射距離を変化させた。燃料ガスとしては、プロピレン-酸素及びプロパン-酸素を、溶射距離は、プロピレン-酸素では250mm、300mm、350mm、400mm（以下、HVOFと略

表1 溶射条件

溶射方法		LVOF		HVOF	
溶射距離(mm)		150,200,250,300		250,300,350,400	
燃料ガス	圧力(×10 ⁻³ MPa)	(プロパン)	0.4	(プロピレン)	0.7
	流量(l/min)		60		50
酸素	圧力(×10 ⁻³ MPa)	0.4		1.0	
	流量(l/min)	113		223	
エアー	圧力(×10 ⁻³ MPa)	0.6		0.5	
	流量(l/min)	280		347	

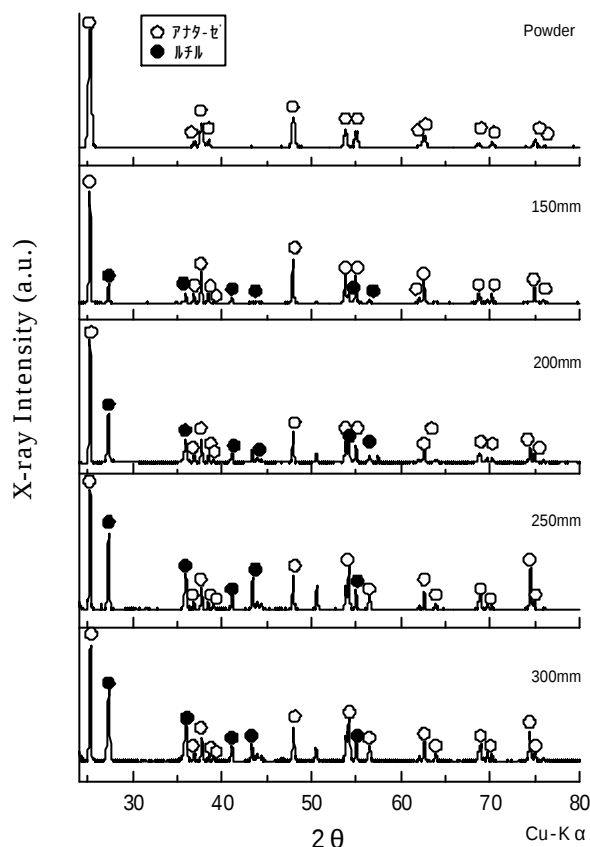


図2 溶射皮膜のX線回折結果

す。)、プロパン-酸素では、150mm、200mm、250mm、300mm（以下LVOFと略す。）と変化させ、その影響を調べた。溶射に際しては、プラスト処理を施し、基材表面を清浄化、粗面化して溶射に供した。

作成した試験片は、EPMA（株）日本電子製JXA-8900M）による表面形態の観察やX線回折（株）リガク製RINT-2500）による構造解析を行い、皮膜の性状を調べた。

2-2 抗菌性試験方法

大腸菌の標準株（Escherichia coli JCM1649）を、14ml プラチューブに入れたLB broth 5ml に1白金耳接種し、37℃で1晩往復振動培養（60rpm）した。それを滅菌生理食塩水で108cells/mlになるよう希釈した。シャーレ内の乾燥を防ぐため、6穴シャーレの底面に、滅菌水0.2mlを滴下した。

次にあらかじめ70%EtOHとUVランプで滅菌した溶射試

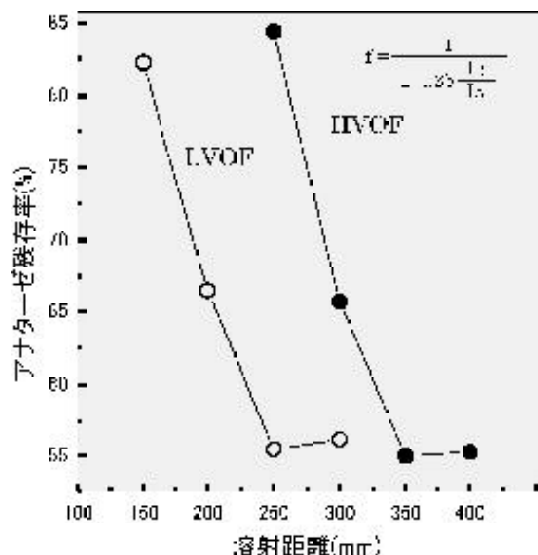


図3 皮膜中のアナターゼ残存率と溶射距離の関係

試験片に滅菌蒸留水をサンプル表面に薄く塗って菌液が付きやすくした後、サンプル表面に均一に菌液 25 μ l を滴下し、滅菌済みフィルムをかぶせ、これを6穴シャーレの中央に置き、シャーレの蓋をした。そして、ブラックライト照射装置でブラックライトを2時間照射した。

照射後のサンプルとフィルムを50ml 容プラチューブに入れ、10mlの滅菌生理食塩水で洗浄した後、菌を回収した。これを回収菌液 (10倍希釈済み) とし、さらに希釈して、100倍および1000倍希釈液を調製した。それらの菌液100 μ l を各2枚ずつ標準寒天培地にまき、37 $^{\circ}$ Cで24時間培養後、コロニーを計数し、生存率を算出した。

3 実験結果及び考察

3-1 結晶構造及び表面形態

溶射皮膜の結晶構造を調べるために、X線回折装置により構造解析を行った。その結果を図2に示す。溶射材料は、アナターゼのみからなっている。これに対して、溶射皮膜は、溶射時の熱影響により一部がルチル型に転移している。しかし、 $2\theta = 27^{\circ}$ 付近に現れているルチル型TiO₂の最強線に注目するとその強度は、溶射条件により大きく異なっている。ROBERT A SPURRらは、X線回折法によりアナターゼ型TiO₂とルチル型TiO₂の定量分析について検討を行い、図3に示している式によりアナターゼ型TiO₂とルチル型TiO₂の存在比率を算出している⁴⁾。

本研究でもこの式により、皮膜中のアナターゼ型TiO₂とルチル型TiO₂の存在比を計算した。その結果を図3に示す。溶射距離が長くなるに従って、アナターゼ残存率が低下する傾向が認められる。これは、溶射距離が長くなると溶射材料がフレーム中を飛行する時間が長くなり、溶射材料に対する入熱が大きくなるためである。

溶射皮膜表面のSEM写真を図4、図5に示す。LVOF皮膜は、球形の未熔融粒子が認められ、不均一な表面形態となっている。これに対して、HVOF皮膜では、球形の未熔融粒子はほとんど認められず、LVOF皮膜より均一な表面形態となっている。酸素-プロピレンの燃焼温度と酸素-プロピレンの燃焼温度に大きな差が無いことを考えれ

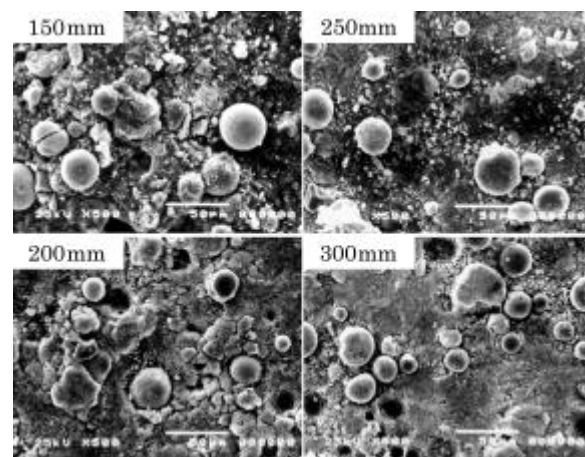


図4 溶射皮膜表面の捜査電子顕微鏡写真 (LVOF)

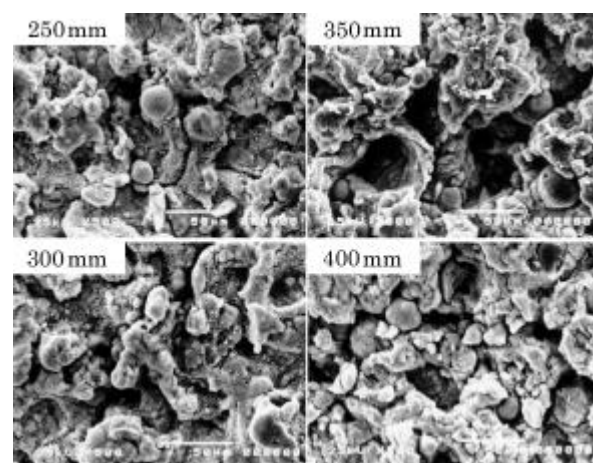


図5 溶射皮膜表面の捜査電子顕微鏡写真 (HVOF)

ば、溶射材料が基材に衝突するときの速度の差、言い換えれば溶射材料の運動エネルギー差が影響していると考えられる。すなわち燃焼炎の速度が非常に速いHVOF皮膜において、溶射材料の運動エネルギーが高く、基材に衝突した後、変形して積層される。これに対して、LVOF皮膜は、基材に衝突した溶射材料が、ほとんど変形せず、跳ね返ったため、このような表面形態の差に現れていると考えられる。

3-2 抗菌試験結果

予備試験として、あらかじめ蛍光灯照射及びブラックライトを遮光して抗菌試験を行ったが、両者とも生菌数の大幅な変化はみられなかった。次にブラックライトを照射して、同様に抗菌試験を行った結果を図6に示す。図中Y軸は対数になっている。

2時間後の大腸菌の生存率は、LVOF皮膜は約10%程度、HVOF皮膜では、0.5%程度であった。LVOF皮膜よりHVOF皮膜の方が、大腸菌の生存率が低くなっており、最低で0.01%と非常に低い値になっている。また、LVOF及びHVOFそれぞれにおいて溶射距離の影響は、あまり顕著に現れていない。HVOF皮膜はSEM写真から、付着効率高くLVOF皮膜よりも均一なTiO₂皮膜となっているためであると考えられる。

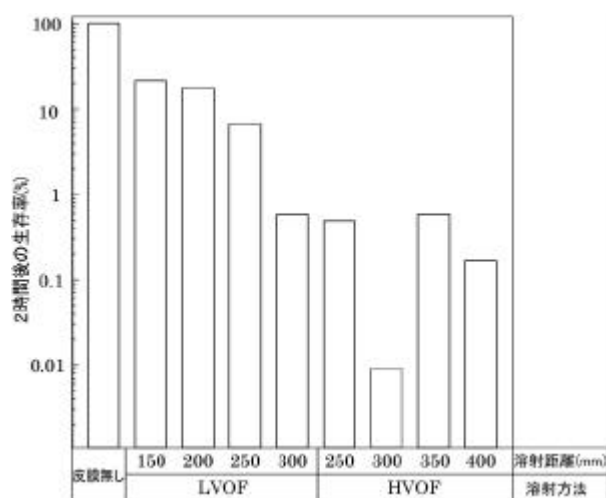


図6 溶射皮膜の抗菌試験結果

4 結 言

溶射材料として、アナターゼ型 TiO_2 を使用して、皮膜性に及ぼす溶射条件の影響を検討した結果、以下のような知見が得られた。

(1)燃料ガスとしてプロピレン酸素を使った HVOF 皮膜の方がプロパン酸素を使った LVOF 皮膜よりも抗菌性能が高く、2 時間後の大腸菌の生存率は、1% 以下となった。

(2)溶射距離は TiO_2 皮膜の抗菌性能に大きな影響は、及ばなかった。

本報告は平成13年度技術パイオニアORT事業で実施した成果です。

溶射材料は、大阪大学接合科学研究所 大森 明 教授からご提供頂いた。また、光触媒の評価方法や応用分野について北海道立工業試験場 赤沼正信 氏の協力を得た。ここに記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 福本昌宏:溶射法による光触媒チタニア皮膜創製の可能性, 高温学会誌, 26(Supplement), 240-247(2000)
- 2) 橋本和仁:光触媒実用化の課題, 工業材料誌, 48(6)22-25(2000)
- 3) 藤嶋 昭:光触媒開発の最前線, 工業材料誌, 48(6)17-21 (2000)
- 4) ROBERT A.SPURR, HOWARD MYERS: Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-ray Diffractometer, ANALYTICAL CHEMISTRY, 29(5), 760-762 (1957)