

## TiO<sub>2</sub> 溶射皮膜性状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\*\*\* 田端 亮一\*\*\*

アナターゼ型のTiO<sub>2</sub>をプラズマ溶射装置と高速フレーム溶射装置を使ってPET基板上に溶射を行い、溶射条件の皮膜性状に及ぼす影響を調べた。皮膜表面はSEMによる観察を行った。アナターゼ型TiO<sub>2</sub>からルチル型TiO<sub>2</sub>への転移はX線回折装置により測定を行った。その結果、(1)皮膜中のアナターゼ残存率は、プラズマ溶射よりも高速フレーム溶射の方が高かった。(2)皮膜中のアナターゼ量は、溶射距離が長くなるに従って、減少する傾向が認められた。などの知見を得た。

キーワード:チタニア、光触媒、プラズマ溶射、高速フレーム溶射、溶射条件

## The Affect of the Thermal Spray Coatings on the Properties of TiO<sub>2</sub> Coatings

KUWASHIMA Takayuki\*, TAKAHASHI Ikuo\*, KOHAMA Keiko\*\*,  
HIRANO Takahiro\*\*, OHTA Toshio\*\*\* and TABATA Ryoichi\*\*\*

The TiO<sub>2</sub> powder(anatase type) are sprayed on PET substrate by plasma spraying equipment and high velocity spraying equipment and the affect of the thermal spray conditions on the properties of TiO<sub>2</sub> 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.

The results are as follows.

(1)The ratio of anatase and rutile of the coatings sprayed by high velocity spraying equipment are higher than sprayed by plasma spraying equipment.

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

**key words: titanium oxide, photo catalyst, plasma spraying, HVOF spraying, thermal spray conditions**

### 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TiO<sub>2</sub>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<sup>1)2)3)</sup>。TiO<sub>2</sub>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

もちろんサーメット、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<sup>4)</sup>。TiO<sub>2</sub>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、TiO<sub>2</sub>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、種々の溶射法を用いてTiO<sub>2</sub>皮膜を形成し、その物性を明らかにすることを目的に行った。

### 2 実験方法

#### 2-1 供試材

TiO<sub>2</sub>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TiO<sub>2</sub>である。そこで、本研究では、アナターゼ型のTiO<sub>2</sub>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

\* 金属材料部

\*\* 応用生物部

\*\*\* (株) 釜石電機製作所

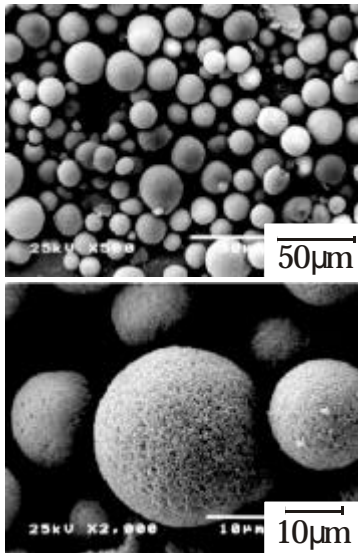


図1 溶射材料外観のSEM写真

の粉末は、1次粒径 $0.2\mu\text{m}$ の粉末を粒径 $10\sim 45\mu\text{m}$ に造粒した粉末である。

溶射基材は、廃PET材料をリサイクルした板状の試験片を使用した。この基材成分はPET、PP、PE等である。大きさは幅 $50\text{mm}$ 、高さ $50\text{mm}$ 、厚さ $4.5\text{mm}$ の板状である。

### 2-2 溶射方法

アナターゼ型の $\text{TiO}_2$ は、熱影響によりルチル型の $\text{TiO}_2$ 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。 $\text{TiO}_2$ 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。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ー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 $15,000\sim 20,000$ に達するといわれている。一方、高速フレーム溶射は、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。今回は、これらの溶射装置を使用し、それぞれ条件を変化させて、溶射加工を行った。プラズマ溶射装置はスルザ・メテコ社製の9MBプラズマ溶射装置を、高速フレー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。DJ溶射装置は、標準方式(以下、DJstdと記す。)と、フレーム速度を上げるアダプタ - を装着したもの(以下、DJ2700と記す。)の2種類を使用した。それぞれの溶射条件を表1、表2に示す。プラズマ溶射では、作動ガスの流量を変化させ、プラズマの出力を変化させた。溶射では、フレーム中に投入された溶射材料が、フレーム中を飛行中に、フレームの熱により溶融または半溶融状態になり、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、プラズマ溶射および高速フレーム溶射とも、溶射

表1 溶射条件 (プラズマ溶射)

作動電圧(V) (出力 kW)	70(35), 40(20)	
作動電流(A)	500	
一次ガス(Ar)	圧力(MPa)	$684\times 10^{-3}$
	流量(l/min)	44
二次ガス(H <sub>2</sub> )	圧力(MPa)	$342\times 10^{-3}$
	流量(l/min)	3.8
溶射距離(mm)	75,100,125,150	

表2 溶射条件 (高速フレーム溶射)

		DJ2700	DJstd
酸素	圧力(MPa)	$1026\times 10^{-3}$	
	流量(l/min)	272	211
プロピレン	圧力(MPa)	$684\times 10^{-3}$	
	流量(l/min)	42	48
空気	圧力(MPa)	$513\times 10^{-3}$	
	流量(l/min)	298	327
溶射距離(mm)	200,250,300		

距離を変化させ、その影響を調べた。プラズマ溶射では、それぞれの出力ごとに、 $75\text{mm}$ 、 $100\text{mm}$ 、 $125\text{mm}$ 、 $150\text{mm}$ 、高速フレーム溶射では、 $200\text{mm}$ 、 $250\text{mm}$ 、 $300\text{mm}$ と変化させた。溶射に際しては、基材表面をアルコールで洗浄した後、プラスト処理を施し、表面を清浄化、粗面化して溶射に供した。溶射は、肉眼で皮膜が製膜されていると確認できるパス数まで溶射を行った。しかし、DJ2700においては、2パス以上の溶射を行うとPET基材のフレームの熱による炭化が認められたため1パスで溶射を行った。

作成した試験片は、電子顕微鏡((株)日本電子製JSM-5300LV)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。

## 3 実験結果及び考察

### 3-1 表面形態

図2、図3に溶射皮膜表面のSEM写真を示す。プラズマ溶射皮膜では、プラズマ出力 $35\text{kW}$ の条件では、どの皮膜もあまり変化がない。これに対して、プラズマ出力 $20\text{kW}$ では、溶射距離 $75\text{mm}$ の条件で、皮膜の付着量が少ない。これは、出力 $35\text{kW}$ では、溶射距離が短い条件、すなわちプラズマにより溶射材料への入熱時間が短い場合でも、出力が高いため溶射材料が溶融したためである。これに対して、出力が $20\text{kW}$ では、出力が低いため、溶射材料の入熱時間が短い場合には、溶射材料が十分溶融せず、付着量が少なくなったと考えられる。

一方、高速フレーム溶射による皮膜では、DJ2700において溶射距離 $200\text{mm}$ では、表面に球形の粒子が認められる。溶射距離が長くなると、この球形の粒子は、少なくなっている。一方、DJstdにおいては、どの溶射条件においても、表面に球形の粒子が認められるが、溶射距離による影響は認められない。これは、DJ2700、DJstdと

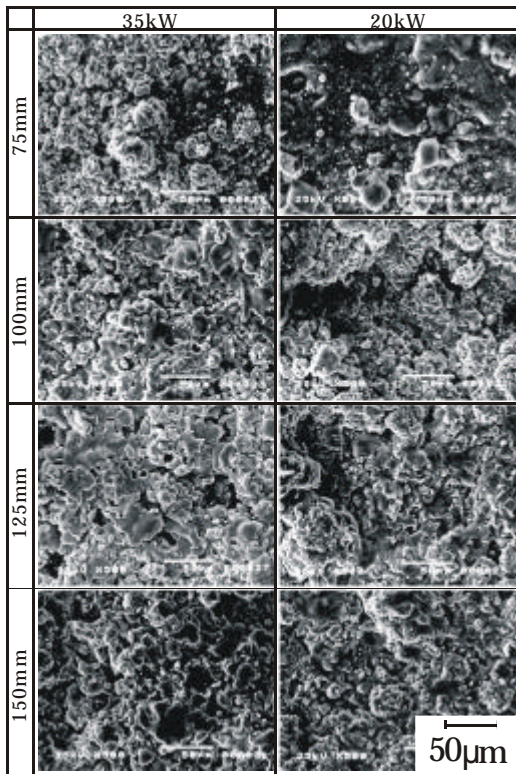


図2 溶射皮膜表面のSEM写真(プラズマ溶射)

も熱源が酸素 - プロピレンであり、プラズマフレームに比べてフレーム温度は2,000 ~ 3,000 と低く、溶射材料が、あまり溶融しないが、使用した基材が熱伝導が悪いPET材であるため、表面部分がフレームの熱により硬度が低下し、そこに、硬度が高いTiO<sub>2</sub>が衝突することにより、基材表面に保持され製膜されていると考えられる。Djstdにおいては、フレーム速度がDJ2700よりも遅いため、フレーム中を溶射材料が飛行する時間が長く入熱が大きくなり、皮膜の表面形態の差に現れたと考えられる。

### 3 - 2 結晶構造

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4に示す。図には溶射材料の回折結果とプラズマ溶射および高速フレーム溶射のうち代表的な結果のみを示している。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ルチル型に転移している。しかし、2θ = 27° 付近に現れているルチル型TiO<sub>2</sub>の最強線に注目するとその強度は、プラズマ溶射と高速フレーム溶射では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TiO<sub>2</sub>とルチル型TiO<sub>2</sub>の定量分析について検討を行い、次式によりアナターゼ型TiO<sub>2</sub>とルチル型TiO<sub>2</sub>の存在比率を算出している<sup>6)</sup>。

本研究でもこの式のより、皮膜中のアナターゼ型TiO<sub>2</sub>と

$$f = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}}$$

I<sub>R</sub>:ルチルの最強線強度  
I<sub>A</sub>:アナターゼの最強線強度

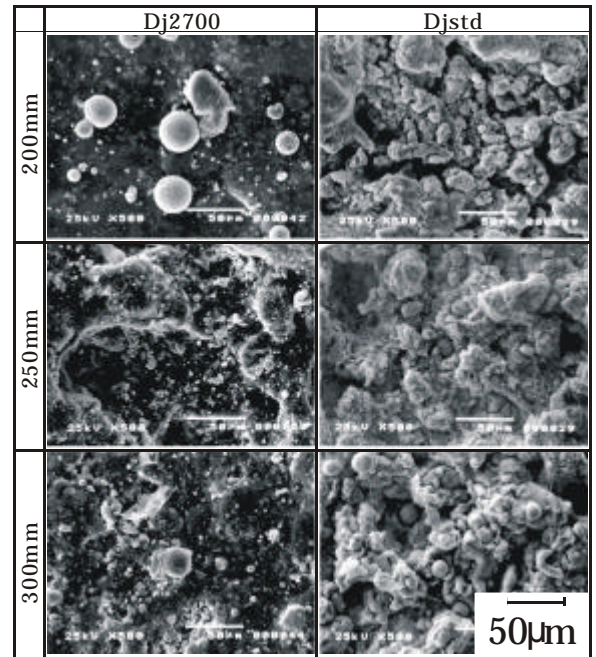


図3 溶射皮膜表面のSEM写真(高速フレーム溶射)

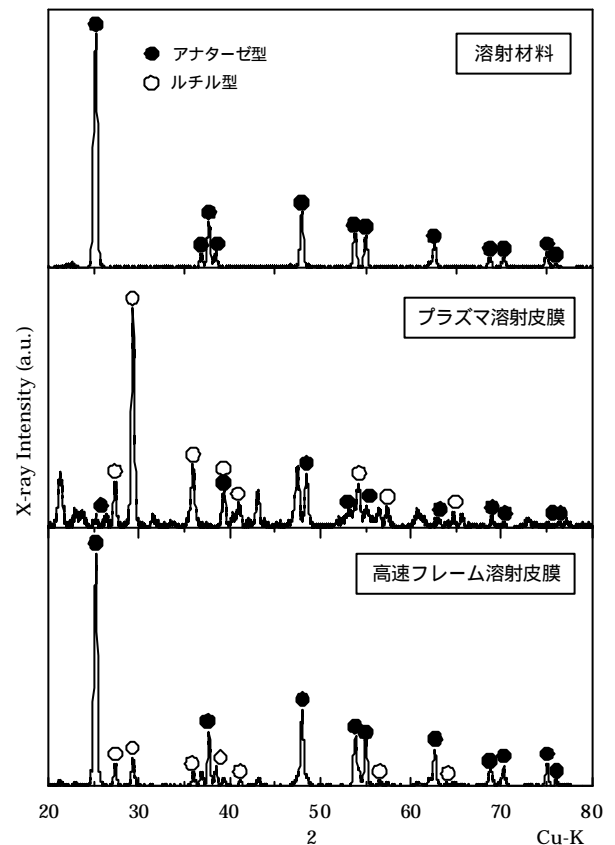


図4 溶射皮膜のX線回折結果

ルチル型TiO<sub>2</sub>の存在比を計算した。その結果を図5、図6に示す。

プラズマ溶射の計算結果に注目すると、プラズマ出力35kW、20kWとも溶射距離が長くなるとアナターゼ残存率が低下する傾向が認められる。特に溶射距離75mmを境に急激に低下している。これは、プラズマ溶射時における粒子温度が、50 ~ 100mmの間で最高温度になる<sup>6)</sup>、す

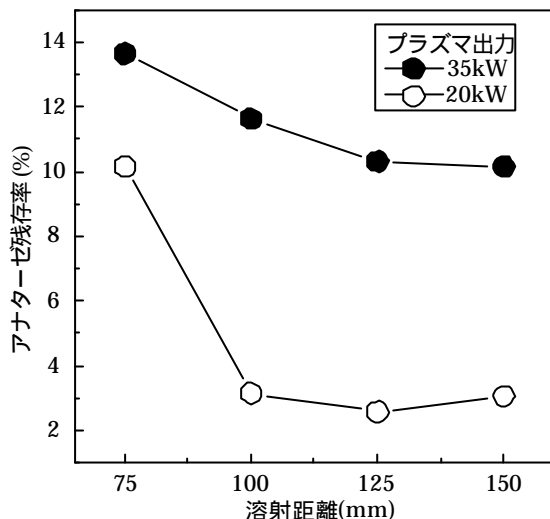


図5 溶射皮膜中のアナターゼ残存率計算結果 (プラズマ溶射)

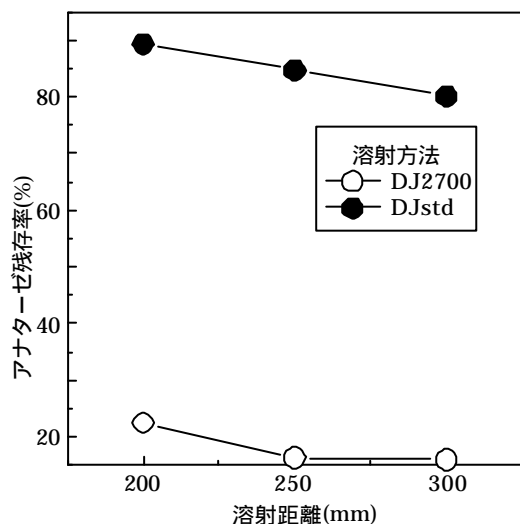


図6 溶射皮膜中のアナターゼ残存率計算結果 (高速フレイム溶射)

なわち溶射材料への入熱が急激に増加するためである。また、同じ溶射距離でもプラズマ出力が低い方が、アナターゼ残存率が低くなっている。溶射距離が長くなるとアナターゼ残存率が低下するのは、溶射材料がフレイム中を飛行して、入熱時間が長くなるためである。また、プラズマ出力が低いにもかかわらず、アナターゼ残存率が逆転しているのは、フレイムの速度が影響していると考えられる。すなわち、出力20kWの条件は、作動ガスとしてArのみを使用しているため、ArとH<sub>2</sub>の混合ガスを使った場合に比べて流速が遅く<sup>6)</sup>、そのため溶射材料への入熱時間が長くなり、ルチル型への転移が多くなっ

たとえられる。

一方、高速フレイム溶射の結果に注目すると、やはり、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、前述したように、溶射材料がフレイム中を飛行して、入熱時間が長くなるためである。また、DJ2700とDJstdを比べるとDJstdがアナターゼ残存率が約90%と非常に高くなっている。DJ2700は、DJstdよりも大量の燃料ガスを使用するため、フレイム速度が速くても、溶射材料への入熱量が遙かに高いためである。

#### 4 結 言

溶射材料として、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>を使用して、皮膜性状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) プラズマ溶射よりも高速フレイム溶射で溶射した皮膜の方が、アナターゼ残存率が高くなる。これは、フレイムの温度が高速フレイム溶射の方が低いこと、フレイム速度が速く溶射材料への入熱量が低く抑えられるためである。
- (2) プラズマ溶射において、プラズマ出力よりもフレイム速度が、アナターゼ残存率に影響する。
- (3) 高速フレイム溶射において、フレイムの熱量が低い方が、アナターゼ残存率が高かった。
- (4) プラズマ溶射、高速フレイム溶射とも溶射距離が長くなるに従って、アナターゼ残存率は低下する傾向が認められた。

本報告は平成12年度技術パイオニアORT事業で実施した成果です。

#### 謝 辞

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) 大森 明, 李 長久:溶射方式及びその特徴, 溶接技術誌, 5, 109-115(1989)
- 5) ROBERT A. SPURR, HOWARD MYERS: Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-ray Diffractometer, ANALYTICAL CHEMISTRY, 29(5), 760-762 (1957)
- 6) 大森 明, 李 長久:溶射粒子に関する反応と積層皮膜の構造, 溶接技術誌, 6, 100-106(1989)