

# プラズマ溶射による高機能性 表面の創製に関する研究

2000年7月

堀 江 讓

# 目 次

第1章 緒 論	1
第1節 溶射の特徴と原理	1
1.1.1 緒 言	1
1.1.2 プラズマ溶射法	4
参考文献	7
第2節 機能性溶射の現状	9
1.2.1 緒 言	9
1.2.2 国内での機能性溶射の研究・開発	9
1.2.3 著者の機能性溶射の研究	12
1.2.4 結 言	19
参考文献	19
第2章 チタニア溶射皮膜による微生物の殺菌	21
2.1 緒 言	21
2.2 実験方法	21
2.2.1 溶射条件と供試材	21
2.2.2 X線回折による結晶相の同定	22
2.2.3 光吸収スペクトルの測定	22
2.2.4 $\cdot\text{OH}$ の検出法	23
2.2.5 殺菌能力試験	23
2.3 実験結果および考察	24
2.3.1 溶射皮膜の結晶構造	24
2.3.2 溶射皮膜の光吸収特性	25
2.3.3 水中での光触媒反応による活性酸素種の発生機構	25
2.3.4 殺菌能力	27
2.4 結 言	30
参考文献	30
第3章 長残光性蛍光溶射皮膜の研究	31
3.1 緒 言	31
3.2 実験方法	31
3.2.1 長残光性蛍光体の合成方法	31

3.2.2	成膜法	32
3.2.3	皮膜の評価法	32
3.2.4	レーザー照射時の熱伝導の可視化	33
3.3	実験結果および考察	33
3.3.1	溶射皮膜の結晶構造	33
3.3.2	励起・発光スペクトル	34
3.3.3	残光特性	35
3.3.4	熱発光特性	38
3.3.5	熱伝導の可視化への応用	38
3.4	結 言	39
	参考文献	40

## 第4章 クロミック溶射皮膜の研究 41

### 第1節 X線クロミック溶射皮膜の研究 41

4.1.1	緒 言	41
4.1.2	実験方法	42
4.1.2.1	溶射粉末および溶射条件	42
4.1.2.2	X線照射による着色方法	42
4.1.2.3	材料分析法および着色度測定法	43
4.1.3	実験結果および考察	43
4.1.3.1	蛍石の溶射性	43
4.1.3.2	X線クロミック性	45
4.1.4	結 言	48
	参考文献	48

### 第2節 プラズマ溶射によるエレクトロクロミックディスプレイの製作 49

4.2.1	緒 言	49
4.2.2	実験方法	50
4.2.2.1	溶射粉末および溶射条件	50
4.2.2.2	材料分析法および分光測定法	51
4.2.2.3	ECDセルの構造	51
4.2.3	実験結果および考察	52
4.2.3.1	溶射皮膜の性質	52
4.2.3.2	ECD素子の特性	55
4.2.4	結 言	59

参考文献	59
<b>第5章 ウォータージェットスラッジの有効利用</b>	<b>61</b>
5.1 緒言	61
5.2 実験方法	61
5.2.1 材料調整および溶射条件	61
5.2.2 試験項目および試験方法	62
5.3 実験結果および考察	62
5.3.1 溶射皮膜の組織および結晶構造	63
5.3.2 溶射皮膜の機械的性質	65
5.3.3 溶射皮膜の熱的性質	65
5.3.4 溶射皮膜の赤外線放射特性	66
5.4 結言	67
参考文献	67
<b>第6章 天然砂鉄の溶射への適用性と溶射皮膜の性質</b>	<b>69</b>
6.1 緒言	69
6.2 実験方法	69
6.2.1 天然砂鉄の精製法	69
6.2.2 溶射加工法	69
6.2.3 X線回折による結晶相の同定およびEPMAによる元素分析	70
6.2.4 電気特性の評価	70
6.2.5 遠赤外線放射特性の評価	70
6.2.6 溶射皮膜のYAGレーザー溶融条件および水素還元熱処理条件	70
6.3 実験結果および考察	71
6.3.1 天然砂鉄の組成	71
6.3.2 天然砂鉄の溶射性	72
6.3.3 溶射皮膜の組成と電気特性の関係	72
6.3.4 溶射皮膜の加熱による特性変化	75
6.3.5 溶射皮膜の電熱機能	77
6.3.6 溶射皮膜のYAGレーザー溶融と水素還元熱処理による結晶相の変化	79
6.4 結言	80
参考文献	81



第7章	シリサイド溶射皮膜の性質	83
7.1	緒言	83
7.2	実験方法	83
7.3	実験結果および考察	84
7.3.1	溶射皮膜の気孔率	84
7.3.2	溶射皮膜の結晶構造	85
7.3.3	溶射皮膜の加熱重量変化	87
7.3.4	溶射皮膜の電気抵抗	89
7.4	結言	91
	参考文献	91
第8章	総括	93
	謝辞	97

# 第 1 章 緒 論

## 第 1 節 溶射の特徴と原理

### 1.1.1 緒 言

金属溶射法を開発したのはスイスのSchoopとされ、1908年にスイスに、1910年にドイツに特許を出願している<sup>1)</sup>。わが国では江澤謙二郎が1922年にSchoopから溶射技術の特許使用権を得て、美術工芸品に金、銀やブロンズの溶射を行ったのが始まりである。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やZrO<sub>2</sub>等のセラミックスのフレイム溶射は、1950年頃にMetallizing Engineering Co.Inc.とNorton Co.が成功し、1960年頃にわが国に紹介されている<sup>2),3)</sup>。その後、欧米では、融点の高いこれらのセラミックス溶射はプラズマ法に移行し、1957年にUnion Carbide社がプラズマトーチの基本特許<sup>4)</sup>を、1960年にPlasmadyne社がボルテックス安定化プラズマに関する特許<sup>5),6)</sup>を出願している。

溶射法は表面改質の一種であり、機械装置の保護被覆のために開発された各種の金属、セラミックスおよびサーメットなどが保有する優れた耐食、耐摩耗、耐熱等の特性を成膜化できる有力な手段として、また本章の第2節にまとめた電磁氣的、熱的、光学的、化学的、生体的等機能性皮膜製品の開発にも利用され、近年、溶射技術の研究が盛んになってきた。溶射は必要な部分にのみ機能を与えることができ、複雑形状部位への対応も可能であり、溶射法は他の加工法に比べて省資源ならびに省エネルギー的な加工法であるといえる。さらに、表1.1.1に示す<sup>7)</sup>ように他の表面改質技術に比べて成膜速度が著しく速いのが特徴で、各産業分野に広く適用されている。

溶射法を概念的に図1.1.1に模式的に示す<sup>8)</sup>。溶射法は粉末、線材、棒材に熱を加えて熔融し、この熔融粒子(10~100 $\mu$ m)を高速度(100~750m/s)に加速し、基材表面に衝突させる。この熔融粒子が基材表面に衝突してできる扁平粒子の連続的な積層により、皮膜を形成することで表面を改質する技術である。溶射現象は一般に溶射材料の加熱・熔融、基材への衝突・扁平化、凝固・積層の連続した過程がおおよそ $10^{-3}$ ~ $10^{-5}$ secレベルの短時間で起こる非平衡現象である<sup>9)</sup>。図1.1.2にプラズマ溶射法により作製した皮膜の形成過程および皮膜の特徴を模式的に示す<sup>10)</sup>。溶射粒子は主に扁平粒子として連続的に積層されるが、皮膜内には酸化した粒子、未溶粒子、熔融粒子および気孔が含まれる。このような皮膜構造はプラズマ溶射法以外の溶射法についてもほぼ同様である。

したがって、溶射粒子のフレイム内での加熱熔融状態、溶射ガンから基材表面に至るまでの空間雰囲気との反応や飛行速度などの粒子移行条件が皮膜の構造や基材との密着性に大きな影響を与えらると思われる。

一般の溶射工程は、熔融粒子の密着性を付与するための前処理、溶射による成膜、そして溶射法によっては熱処理、封孔処理および表面仕上げなどの後処理からなっている。

溶射皮膜の要求性能として、基材間との強い密着力が求められ、このために基材表面の前処理が重要な工程となっている。一般的な溶射皮膜は、主として基材面への機械的な嚙付き（アンカー効果）によって密着している<sup>11)</sup>。飛来した溶射粒子を基材表面に強固に密着させるためには、基材の表面積を大きくし、活性化・清浄化しておくことが必要である。このために、一般的には基材面を機械加工やアルミナ等のグリッドを表面に吹き付けるブラスト法で粗面化され、その後、水分、油脂類、その他の汚れ等は洗浄除去される。

溶射したままの皮膜には、図1.1.2に示すように、多くの気孔、粒界間隙および粒内亀裂などが存在する。この多孔性は、皮膜の特性として有効に利用されるケースもあるが、腐食など問題となることが多い。このために、皮膜を塗装したり、封孔剤を皮膜中の気孔、間隙、亀裂などに含浸させる封孔処理が行われている。

皮膜と基材の密着性、皮膜の高密度化、耐摩耗性、耐熱性、機能性などを改善するために熱処理およびレーザー照射などと複合処理<sup>12),13)</sup>される場合がある。

さらに、溶射のままの状態では皮膜の表面は粗く、正確な寸法精度や摺動が可能な平滑面が確保できない。このために、機械要素として使用される部品は、切削、研削さらに研磨などの仕上げ加工が行われる。

現在、様々な溶射方式が実用されているが、材料を熔融する熱源の種類を対象にして図1.1.3のように分類されている<sup>14)</sup>。すなわち、溶射法は酸素と燃料ガスとの混合による燃焼フレイムまたは爆発のエネルギーを用いるガス式溶射とアーク、プラズマなどの電気エネルギーを利用する電気式溶射に大別される。

工業界で実用化されている溶射材料は、金属および酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物系セラミックスとこれらのサーメットなど材料の選択自由度が高い。一般に溶射は大気中で行われるため、飛行中の熔融粒子の酸化、還元および熱分解などの反応を回避することができない。特に融点の存在しない炭化物系の粉末は脱炭反応が起きやすい<sup>15)</sup>。これらの反応を抑制するのに、不活性ガス雰囲気制御が可能な減圧溶射法（LPPS：Low Pressure Plasma Spraying）を使用したり、溶射温度が低く、かつ粒子移行速度の速い高速ガスフレイム溶射法（HVOF：High Velocity Oxy-Fuel）が利用される。

表1.1.1 表面改質技術の成膜速度の比較<sup>7)</sup>

Processes	Covering rate ( $\mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Ratio
Thermal spray	$8.0 \times 10^6$	100
Laser cladding	$6.4 \times 10^4$	$8 \times 10^{-1}$
Plating	$1.6 \times 10^2$	$2 \times 10^{-3}$
Diffusion coating	16.0	$2 \times 10^{-4}$
CVD	16.0	$2 \times 10^{-4}$
PVD	1.6	$2 \times 10^{-5}$

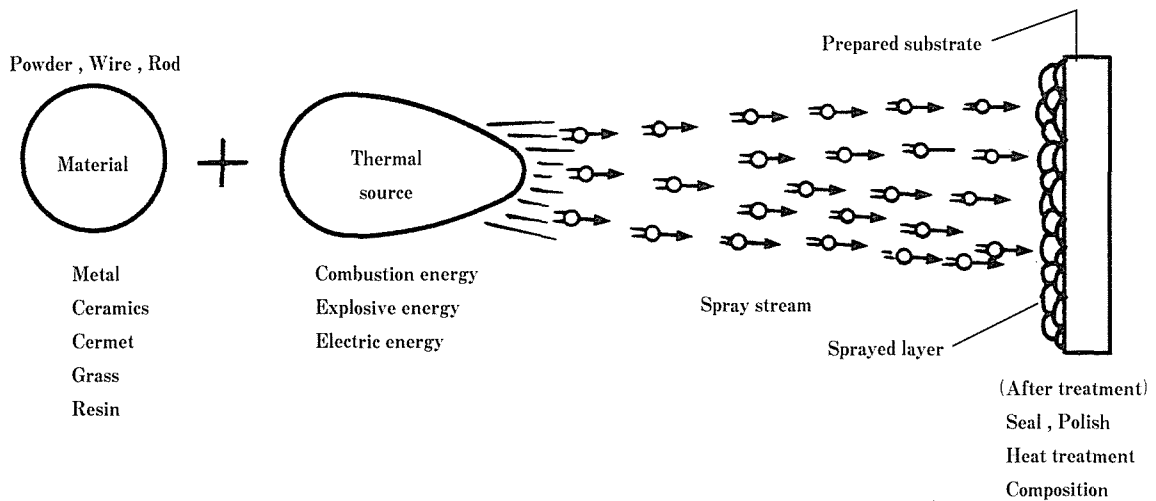


図1.1.1 溶射技術の構成と成膜機構の模式図<sup>8)</sup>

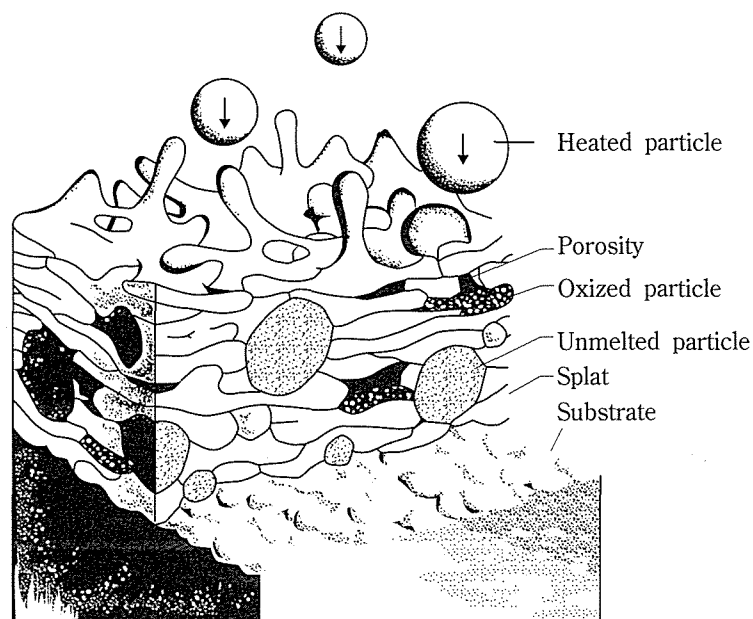


図1.1.2 溶射皮膜の堆積過程<sup>10)</sup>

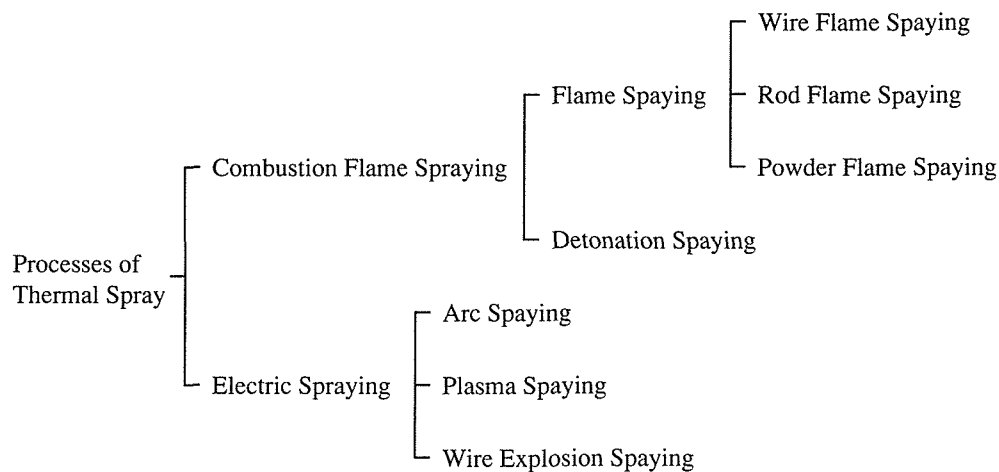


図1.1.3 溶射法の分類<sup>14)</sup>

### 1.1.2 プラズマ溶射法

各種機能性溶射皮膜を創製するために、本研究で用いた電気式溶射法に分類されるプラズマ溶射法の概要を述べる。

プラズマ溶射は、アルゴン、ヘリウム、窒素、水素等の作動ガスをアークによってプラズマ化し、これをノズルからサーマルピンチ効果により噴出させて形成した超高温、高速流のプラズマジェットを熱源とする溶射法である。この方式の装置は、プラズマガン、作動ガス供給部、粉末送給部、直流電源部及び制御部等より構成されている。

本装置の主要部で、プラズマジェットを発生する通常型の溶射ガンの構造を図1.1.4に示す<sup>16)</sup>。棒状のタングステン電極（陰極）と銅製ノズル（陽極）の間にアーク放電によって作動ガスをプラズマ化し、このプラズマジェット中に粉末材料（粒度：10～100 $\mu$ m）をアルゴン等のガス流に乗せて送給し、溶融・飛行させて基材表面に付着及び積層して皮膜を形成する。図1.1.5は種々の作動ガスの温度と保有エネルギー（エンタルピー）の関係を示したものである<sup>17)</sup>。一般に、水素、窒素などの多原子ガスは高温になると、まず解離し、さらに電離する。したがって、図1.1.5中に示すように多原子ガスは、アルゴンなどの単原子ガスに比べて高温における保有エネルギーが高くなる。この現象により、アルゴンプラズマガスに水素や窒素を添加し、プラズマの熱容量を向上させることが可能で、これはセラミックスのような高融点の材料の溶融に非常に有効となる。

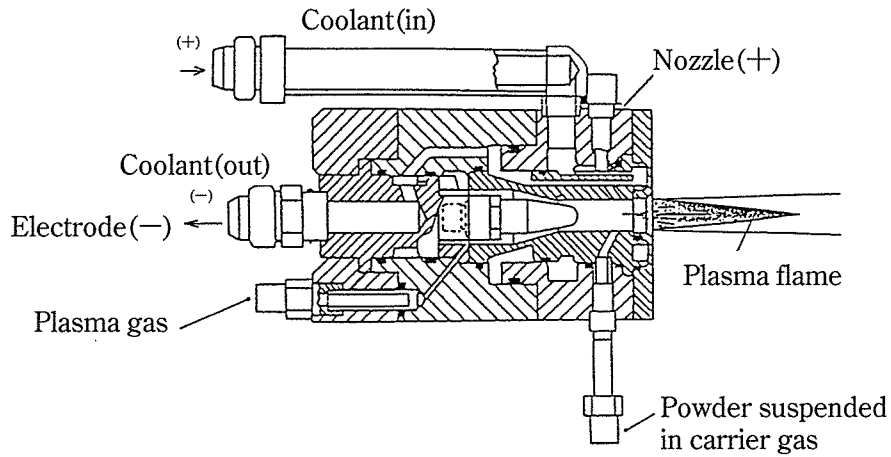


図1.1.4 プラズマ溶射トーチの断面構造<sup>16)</sup>

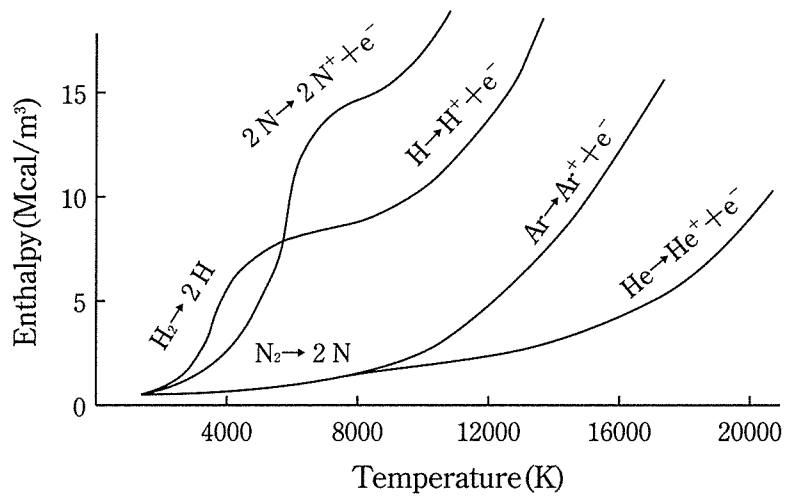


図1.1.5 ガスの温度と保有エネルギー（エンタルピー）の関係<sup>17)</sup>

溶射材料粉末の加熱と加速に直接係る因子はプラズマジェットの温度分布と流速分布の状態である。図1.1.6及び図1.1.7は、大気中で、ノズル径が6mmのトーチを用い、窒素（29 l/min）+水素（11 l/min）の混合ガスを作動ガスとして、電気出力2kWで発生したプラズマジェットの温度分布と流速分布の測定結果である<sup>18)</sup>。5000K以上の高温領域はノズル出口から50mmに及んでいる。このため、他の溶射法では被覆が困難なモリブデン（Mo）、タングステン（W）などの高融点金属をはじめ、ジルコニア（ZrO<sub>2</sub>）、マグネシア（MgO）などの高融点セラミックスの溶射が可能となる。プラズマジェットの流速は、図1.1.7のようにノズル出口から離れるにつれて急激に低下するため、図1.1.8に示すようにジェット中へ空気が混入する<sup>19)</sup>。電流の大小を問わず、いずれの場合にも、ジェット中への激しい空気の巻き込みが発生し、ノズル出口はアルゴン100%であるが、ノズル出口から50mmの位置では構成ガスの55~65%が、100mmの位置では約90%が空気になっている。この図はジェットの中心軸に沿って測った結果

を示したものであり、実際には、粉末の多くは中心軸を外れた領域を飛行し、これよりはるかに空気の混入度合いが大きくなるため、熔融粒子の飛行中の酸化は回避できないことがわかる。すなわち、プラズマの熱源によって酸化、分解等の影響を受けない材料であれば、原理的にあらゆる材料の溶射被覆も対象になり得ると言える。また、酸化等による材料の変質が許容できない製品の場合には、減圧プラズマ溶射法（LPPS法）が採用されている。

プラズマ溶射は制御性や再現性など多くの優れた特性を有しているため、今日、より高性能な皮膜の形成と適応範囲の拡大を目指して様々な技術が開発され、これらの目的のために、装置の高出力化とともにコンピュータやロボットシステムの導入により溶射の自動化が推進されている。

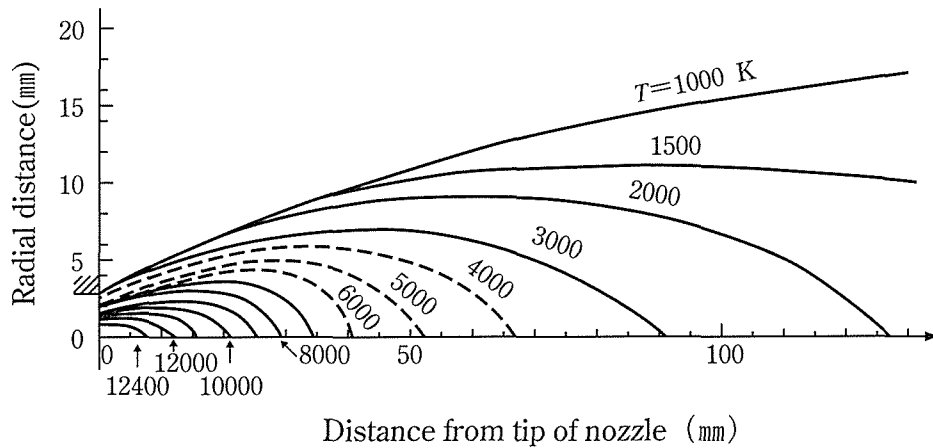


図1.1.6 窒素と水素の混合ガスのプラズマフレームの温度分布(ノズル径：6 mm)<sup>18)</sup>

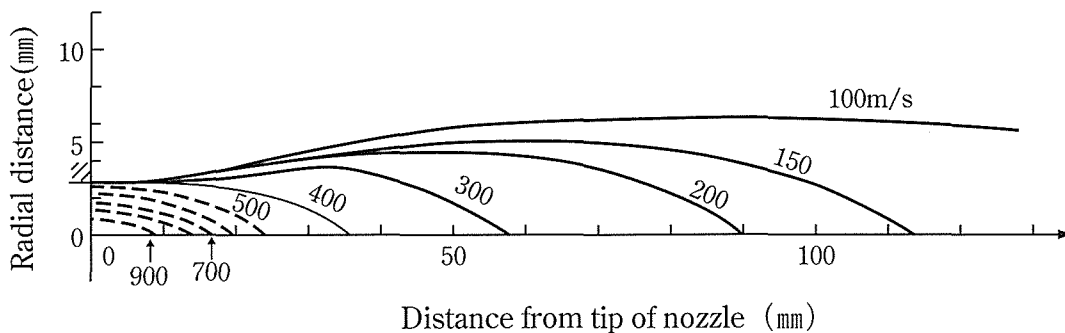


図1.1.7 窒素と水素の混合ガスのプラズマフレームの流速(ノズル径：6 mm)<sup>18)</sup>

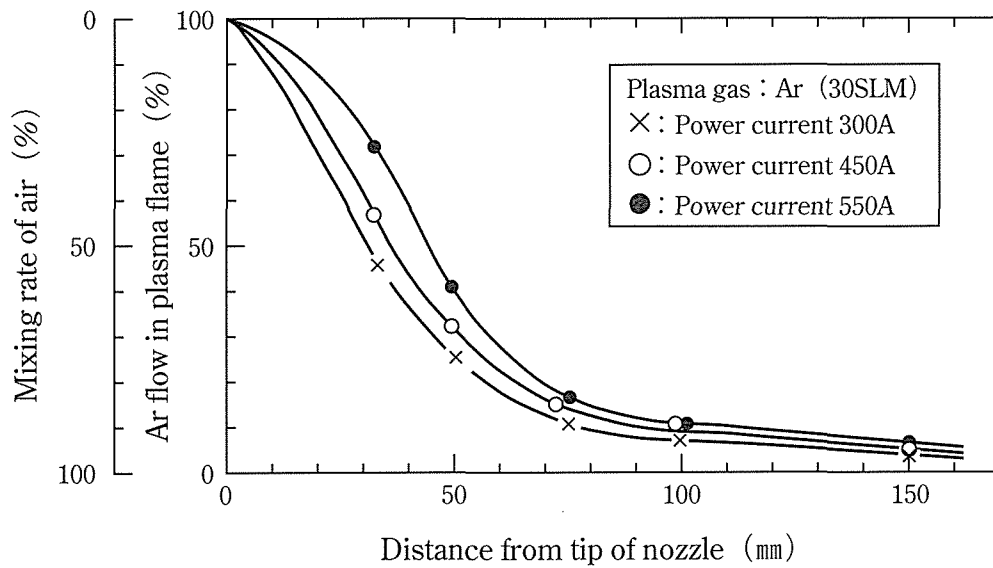


図1.1.8 プラズマジェットへの大気の巻込み<sup>19)</sup>

#### 参考文献

- 1) H.Krautmacher and W.Pungel : Draht 10, (1959).
- 2) 金属表面技術協会編：金属表面技術便覧，日刊工業新聞社，(1976)，960.
- 3) 日本溶射協会編：溶射ハンドブック，(株)新技術開発センター，(1986)，3-4.
- 4) Fisher IA : Int.Metal, Rev.17, (1972), 117-129.
- 5) Donovan M : Br.Weld.J.13, (1966), 490-496.
- 6) Emonet M : Surface, 19, (1980), 39-44.
- 7) 仲川政宏，佐々木光正：溶射技術，Vol.45, 8 (1997), 77.
- 8) 大森明：溶射技術，Vol.13, 1 (1993), 53.
- 9) 日本溶射協会編：溶射ハンドブック，(株)新技術開発センター，(1998)，21.
- 10) 仲川政宏，佐々木光正：溶射技術，Vol.43, 5 (1995), 75.
- 11) 日本溶射協会編：溶射ハンドブック，(株)新技術開発センター，(1998)，25, 269, 319, 420.
- 12) 大森明：溶射技術，Vol.37, 6 (1990), 62-67.
- 13) 堀江讓，金山信幸：日本溶射協会第55回学術講演論文集，(1992)，175-179.
- 14) 日本規格協会：JIS H8200溶射用語解説 (1986).
- 15) Y.Arata, A.Ohmori and E.Gohuku : Trans.JWRI, 14, 2 (1985), 267.
- 16) 北原茂：表面技術，Vol.41, 10 (1990), 11.



- 17) M.Donovan : British Welding Journal, 8, (1966), 152.
- 18) A.Vardelle et al. : IEEE Trans.Plasma Sci., PS-8, 4 (1980), 417.
- 19) 蓮井淳, 北原茂, 福島孟 : 溶接学会誌, 36, 5 (1967), 571.

## 第2節 機能性溶射の現状

### 1.2.1 緒 言

最近の工業技術の進歩はめざましく、それに伴って各種装置、製品はますます高度化している。これらを構成する材料は構造材料と機能材料に大別され、両材料を有機的に組み合わせることにより、優れた製品の開発が可能となる。現状では、構造材料はかなり高い水準にあるが、機能材料に関しては未踏の分野が多く、今後、積極的な研究、開発が望まれる。

機能材料の定義は明確ではないが、ある種の物理量を他の物理量、例えば光 $\leftrightarrow$ 電気、熱 $\leftrightarrow$ 電気などに変換するセンサーやエネルギー変換素子、あるいは環境の変化に対応して状態や形態が変化する、例えば温度の変化で色が変わるサーモクロミック材料や、光の強度で色が変わるフォトクロミック材料などのインテリジェントマテリアルなどを指す場合が一般的である。また、超高温や超高压のような過酷な環境下で使用される極限材料、あるいはバイオ分野で使用されるフィルターや微生物担体などは構成要素からすれば構造材料であるが、これらも機能材料に分類されるケースもある。

溶射皮膜についても構造用の保護皮膜と機能皮膜に大別されている。保護皮膜は耐摩耗性、耐熱性、耐食性などに重点が置かれた装置や部品に広く採用されている。最近、耐熱・断熱構造として多方面から注目されている傾斜材料は、溶射では以前からTBC(Thermal Barrier Coating)やCGC(Continuously Grated Coating)として、 $ZrO_2$ -MCrAlY(M: Ni, Co等)の組み合わせで、エンジンやロケットの部品に採用されているが、これらは熱的な機能皮膜の範ちゅうに入る。

溶射による機能皮膜は、電氣的機能、熱的機能、磁氣的機能、光学的機能、化学的機能、生体機能など広い分野で研究・開発が行われており、本節では著者らの研究例を中心に国内における動向をまとめた<sup>1)~6)</sup>。

### 1.2.2 国内での機能性溶射の研究・開発

#### 1.2.2.1 電氣的機能溶射

##### (i) 超電導

「超電導皮膜」<sup>7)</sup>： $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 粉末をプラズマおよびフレイム溶射し、1193Kと673Kの二段階の熱処理により超電導皮膜を形成し、プラズマ溶射では $T_{c\text{onset}}94K \rightarrow T_{c\text{end}}84K$ 、フレイム溶射では $T_{c\text{onset}}91.8K \rightarrow T_{c\text{end}}87.8K$ の超電導特性を得ている。

「金属基板上への高温超電導厚膜の形成と接合」<sup>8)</sup>：ZrO<sub>2</sub>溶射皮膜上へYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>を塗布し、焼結する方法により、T<sub>cend</sub>88.5Kの超電導特性を得ている。

「プラズマ溶射／レーザー後処理法による超電導膜の作成」<sup>9)</sup>：Bi<sub>2</sub>SrCaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>粉末をプラズマ溶射し、250WのCO<sub>2</sub>レーザーの非熔融条件で表面を複数回スキャンすることにより、T<sub>c onset</sub>92K→T<sub>c end</sub>62Kの超電導特性を得ている。

## (ii) 光電極

「プラズマ溶射によるTiO<sub>2</sub>溶射皮膜の光電極特性に関する研究」<sup>10)</sup>、「半導体材料」<sup>11)</sup>：TiO<sub>2</sub>粉末にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化物を数%添加した材料をプラズマ溶射した皮膜について、湿式太陽電池としての光電極特性を検討している。これら酸化物添加材料を大気中でArプラズマ溶射すると、TiO<sub>2</sub>単独に比べて変換効率が向上する知見を得ている。

## (iii) 酸素センサ

「セラミック・サーメット溶射技術の自動車への応用－酸素センサ」<sup>12)</sup>：自動車の排気ガス中の酸素濃度を検出し、三元触媒（CO，HC，NO<sub>x</sub>の浄化）を効果的に働かせるため、空燃比をある範囲内に電子制御するセンサの最外表面の保護皮膜として、プラズマ溶射によりスピネル（MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を多孔質に形成させている。

「製鋼用酸素センサ」<sup>13)</sup>：製鋼用酸素センサは従来、焼結構造のタンマンタイプであったが、これを溶射によりニードルタイプと小型化し、応答性や耐熱衝撃性に優れたセンサを開発している。製造法はMoリード線に標準極としてCr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，固体電解質として安定化ジルコニアが溶射されている。

## (iv) 燃料電池

「燃料電池へのプラズマ溶射技術の応用」<sup>14)</sup>、「発電用電極材料」<sup>15)</sup>：1273K程度の（水素／酸素）燃料で発電する固体電解質型燃料電池（SOFC）の作製に溶射技術の応用が試みられている。固体電解質膜にはYSZがプラズマで、アノード膜はNiOがアセチン炎で、カソード膜はLaCoO<sub>3</sub>またはLaMnO<sub>3</sub>がアセチレン炎で溶射されている。この他にガスタイト膜としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、電線リードとしてNi-Alがプラズマ溶射されている。

## (v) 集電体

「電気二重層キャパシタへの応用」<sup>16)</sup>：電気二重層キャパシタはVTR等の家電製品用の大容量コンデンサで、分極性電極の炭素繊維にAlやTiが集電体として溶射され、集電能の改善が図られている。

### 1.2.2.2 磁氣的機能溶射

「低圧プラズマ溶射による高温超電導磁気シールドの作製」<sup>17),18)</sup>：低圧雰囲気溶射により $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 皮膜を形成し、この皮膜を熔融反応法により処理し、超電導特性の向上を図っている。この製法により $T_c \approx 90\text{K}$ 、 $J_c \approx 6 \times 10^7\text{A/m}^2$ の特性を得ており、マイスナー効果を利用したMRA（生体磁気計測）用磁気シールド容器への応用を試みており、1.2ガウス程度までの外部磁界に対する磁気シールド効果を得ている。

「減圧プラズマ溶射によるアモルファス磁性膜の生成」<sup>19)</sup>：トルクセンサへの適用を目的とし、減圧プラズマ溶射によりアモリックE ( $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ ) とパーマロイ (Ni 79%, Fe 16%, Mo 4%) のアモルファス化が試みられ、トルクと磁氣的出力に直線関係を見だし、トルクセンサへの利用が可能であるとの結論を得ている。

### 1.2.2.3 熱的機能溶射

#### (i) 遠赤外線放射体

「溶射法による遠赤外線放射体の作製—オリビンサンドの利用」<sup>20)</sup>、「アルミナ—クロミア溶射皮膜の遠赤外線放射特性」<sup>21)</sup>：オリビンサンドやアルミナ—クロミア溶射皮膜は高効率の赤外線放射特性を示し、かつ熱疲労に優れた特性を示すことを示唆している。

#### (ii) 石油ファンヒータ

「液体燃料燃焼器への応用」<sup>22)</sup>：石油ファンヒータの灯油気化器の内壁面にAlを溶射することにより、脈動燃焼の防止、タール生成の抑止、燃焼熱の回収等が可能となり、品質の改善が図られている。

### 1.2.2.4 バイオ機能溶射

## (i) 生体材料

生体材料（インプラント材）として、人工歯等の作製に溶射の応用が盛んに試みられている。「インプラント材（人工歯根）へのプラズマ溶射技術の応用」<sup>23)</sup>、「TiへのTiおよびアパタイトの溶射」<sup>24)</sup>、「歯科への溶射皮膜の応用」<sup>25)</sup>、「Tiをプラズマ溶射したTiの機械的性質およびTCP（Tri Calcium Phosphate  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ）の溶射」<sup>26)</sup>、「Ti-アパタイト複合粉末による生体材料用多孔質溶射皮膜の作製」<sup>27)</sup>、「溶射法の生体材料への応用」<sup>28)</sup>等が報告されている。

## (ii) 生物操作

「溶射法によるコンクリートの表面改質—水中生物の着床試験」<sup>29)</sup>：コンクリートに溶射し、皮膜の材質によって水中生物の選択着床や非着床機能を見いだしている。例えば、アルミナ皮膜ではホヤ類が、ステンレス鋼や炭素鋼皮膜には海藻類が着床し、一方、銅や亜鉛皮膜は生物の着床を抑制する効果があることを報告している。

「光半導体による微生物の殺菌」<sup>30)</sup>：光半導体であるチタニア溶射皮膜の水溶液中での強い酸化力・還元力を利用して、微生物の殺菌（106個の大腸菌を1.8ksで完全殺菌）、や水苔の発生防止等の機能を確認している。

### 1.2.2.5 ダイヤモンド合成

「プラズマ溶射用複トーチを用いたダイヤモンド合成」<sup>31)</sup>：雰囲気チャンバー内で、プラズマフレーム中にメタンガスを送給し、ダイヤモンドの合成を試みている。Mo基材を1273Kに加熱し、 $960\mu\text{m/hr}$ の合成速度を得ており、皮膜を破碎して砥粒への応用を検討している。

「DCプラズマジェットCVDによるダイヤモンド合成」<sup>32)</sup>：上述の方法とほぼ同じ方法により、 $180\mu\text{m/hr}$ の合成速度を得ており、放熱性回路基板への応用を目的としている。

## 1.2.3 著者の機能性溶射の研究

### 1.2.3.1 電熱的機能溶射

#### (i) 溶射を応用した融雪瓦

電気を流すと抵抗発熱する材料、例えば無機材料に金属を無電解めっきした材料<sup>33)</sup>や天然砂鉄<sup>34)</sup>を瓦の裏面に溶射し、屋根に積った雪を溶かしたり、つららを防止する融雪瓦を開発

した。この技術を基に、融雪瓦の実製品化に向けて、昭和63年度から平成3年度にかけて、島根県内企業が国の融合化法（融合化促進高度化支援事業）に基づいて「融雪瓦生産システム」として事業化を推進した。図1.2.1に示す本生産システムは（1）ブラスト→（2）プラズマ溶射による抵抗発熱皮膜の形成（図1.2.2）→（3）アーク溶射による電極の形成→（4）極間抵抗測定→（5）リード線の半田付け→（6）粉体塗装による電気絶縁被覆から構成され、工程間はすべてコンピュータにより制御され、溶射はロボット化されている。この生産システムにより、2名の人員で月産3万枚の融雪瓦の製造が可能である。

図1.2.3は本システムで生産された融雪瓦を示したもので、瓦1枚あたりの消費電力は10Wと20Wのものが規格化されている。図1.2.4は20Wタイプの融雪瓦の発熱特性を示したもので、山形大学工学部（米沢市）での融雪実験（図1.2.5）の結果から、瓦の表面温度が276～277Kあれば十分融雪できることが確認されており、外気温が253K以上であれば、このタイプの瓦では融雪が可能であることを示唆している。

本融雪システムは、屋根の下に湯を通すパイプ方式など他の融雪装置に比べて、コストや操作・維持管理面に優れているという評価を得ている。



図1.2.1 融雪瓦生産システムの全景





図1.2.2 融雪瓦生産システムの抵抗発熱皮膜のプラズマ溶射工程



図1.2.3 融雪瓦の外観



図1.2.5 融雪実験状況（山形大学工学部：米沢市）

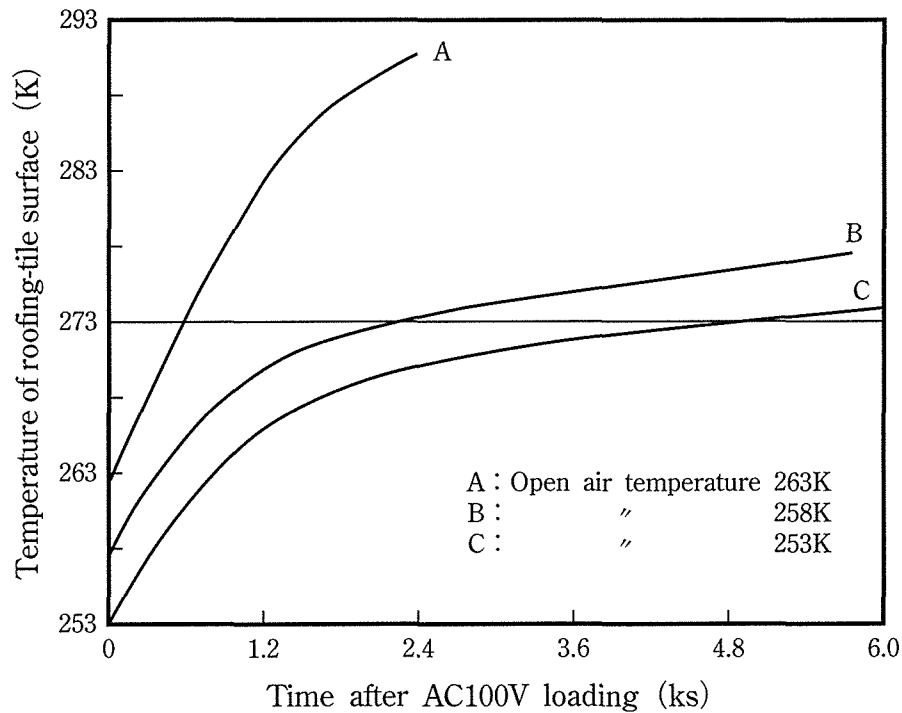


図1.2.4 融雪瓦（20Wタイプ）の発熱特性

(ii) 溶射によるエレクトロセラミックスの半導体化<sup>35),36)</sup>

各種センサやサーミスタに用いられているエレクトロセラミックス材料であるBaTiO<sub>3</sub>やSrTiO<sub>3</sub>は、大気中でプラズマ溶射する10<sup>8</sup>Ω・m以上の絶縁性を示すが、減圧下で溶射するとBaTiO<sub>3</sub>の場合、13kPaで4Ω・m、52kPaで8Ω・m程度の半導体となる。また、大気中で溶射すると絶縁性を示すBaTiO<sub>3</sub>皮膜をレーザーや電子ビームで再溶融したり、1173K程度の水素還元雰囲気中で熱処理しても半導体化する。この種の材料の溶射皮膜に、従来の焼結電子部品と同じ機能を付与することにより、溶射の新しい分野への展開が期待できる。

BaTiO<sub>3</sub>材料を52kPaのAr雰囲気ですUS304基材に溶射し、皮膜を基材とAl箔電極のサンドイッチ構造としたものの抵抗温度特性と昇温特性を図1.2.6および図1.2.7に示す。この皮膜は抵抗の温度係数が、393K付近で負から正に変化する特性があるため、PTCサーミスタのように自己温度制御機能を発揮し、発熱体と直列に接続することにより温度制御素子として使用可能である。

SrTiO<sub>3</sub>減圧溶射皮膜は、抵抗発熱サイクルにより抵抗の温度係数の極性が変化し、初回は負性、それ以後は正の特性を示す。



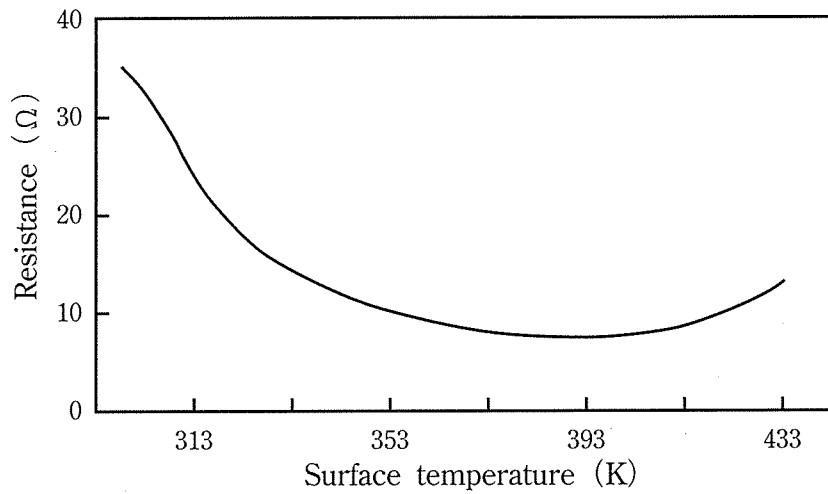


図1.2.6 BaTiO<sub>3</sub> (減圧52kPa) プラズマ溶射皮膜の抵抗温度特性

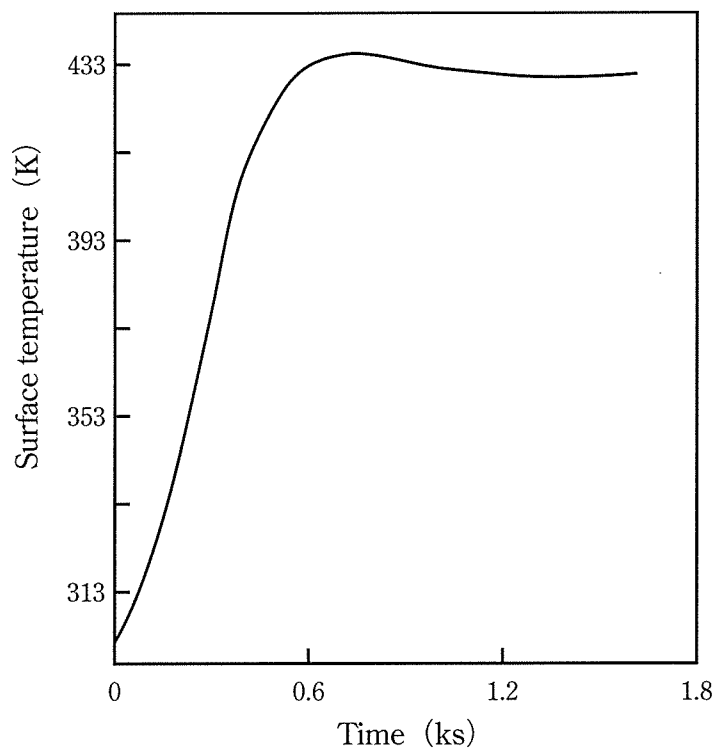


図1.2.7 BaTiO<sub>3</sub> (減圧52kPa) プラズマ溶射皮膜の昇温特性

### 1.2.3.2 光学的機能溶射

#### (i) 蛍光発光溶射皮膜<sup>37)</sup>

物質が外部からX線，電子線，紫外線などの電磁波エネルギーを受け取りストークス則で蛍光を発する物質を蛍光体と呼んでいる。

蛍光体は従来法では硫化物，ハロゲン化物，酸化物などを母体とし，これに発光中心をつくる賦活剤として，重金属，それに粒子成長を助長する融剤からなるものを焼成してまず蛍

光体を作り、結着剤を含む水中で、この蛍光体を自然沈降、水系あるいは有機系液体でつくった蛍光スラリの塗布、静電塗布、遠心沈降させ、これをベーキングする方法で製造されている。この方法でつくられた蛍光体は、温度や湿度の変化に弱く、機械的強度が劣る。一方、溶射皮膜は熔融・凝固させた構造であるため、従来法によるこれらの欠点が補え、高温下でも水中でも、蛍光を発光させることが可能である。

プラズマ溶射によって形成した蛍光皮膜は、鉱物資源であるScheelite ( $\text{CaWO}_4$ )、Wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) と無電解Cuめっき処理を施したSericitite ( $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ )、それにZnS系である。これらの皮膜に波長260nmと360nmの紫外線とX線を照射して、ルミネッセンス機能を検討した。

図1.2.8は260nmの短波長紫外線を照射したScheelite皮膜の蛍光スペクトルである。 $\text{CaWO}_4$ の含有率が高い(B) 63.6%と(C) 77.9%は、溶射皮膜の結晶相が $\text{CaWO}_4$ 単相であるため、発光強度は強く、420nmにピークを持つ青紫色の蛍光を発光する。一方、 $\text{CaWO}_4$ が60.2%と低品位な(A)は発光強度が弱い。この皮膜は360nmの長波長紫外線では蛍光を発光しないが、X線ではルミネッセンス機能を示す。

図1.2.9はWollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ , 96.8%含有) 皮膜の260nm紫外線による蛍光スペクトルである。この材料は、溶射ノズルのタイプや出力等の溶射条件によって $\text{CaSiO}_3$ が $\text{Ca}_3\text{SiO}_7$ や $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 、それに $\text{SiO}_2$ に分解しやすいため、ルミネッセンス機能を発揮させることが難しい。プラズマ出力が17kWのように溶射条件が適正であれば、470nmピークを持つ青色の蛍光を発光する。

SericititeにCuを20~50%無電解めっきした材料を溶射すると、マイカガラスマトリックスにCuが分散した組織となる。この皮膜は460nmにピークを持つ蛍光を発光し、Cuの含有量が少ないものの方が発光強度は強くなる傾向を示す。

カラーテレビのブラウン管に使用されるZnS:Cuは、粒度が細かく、しかも分解しやすいため溶射が困難な材料であるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの溶射粉末に数10%ブレンドしたものを、溶射ノズル先端から20mm離れたプラズマフレーム温度の低い箇所に送給してやるとうまく皮膜が形成できる。

ZnS:Cu系は他の材料に比べて蛍光輝度が高く、520nmにピークを持つ緑色の蛍光を発光する。また、360nmの長波長紫外線でもよく発光する。

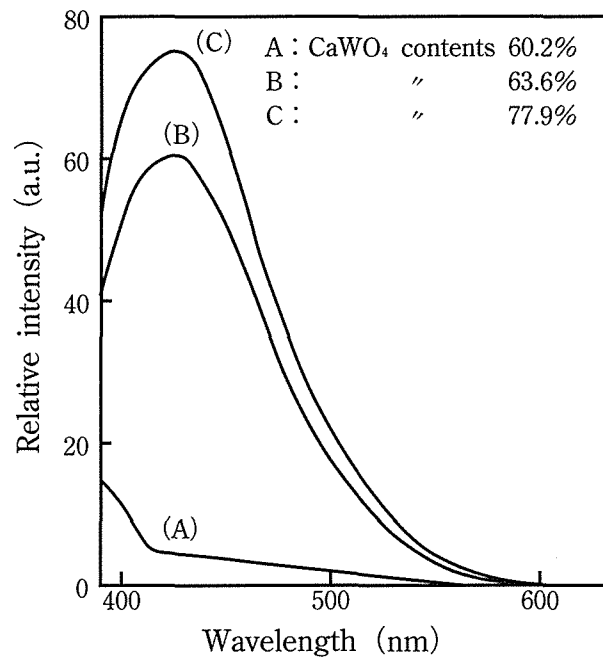


図1.2.8 Scheelite溶射皮膜の蛍光スペクトル (260nm紫外線励起)

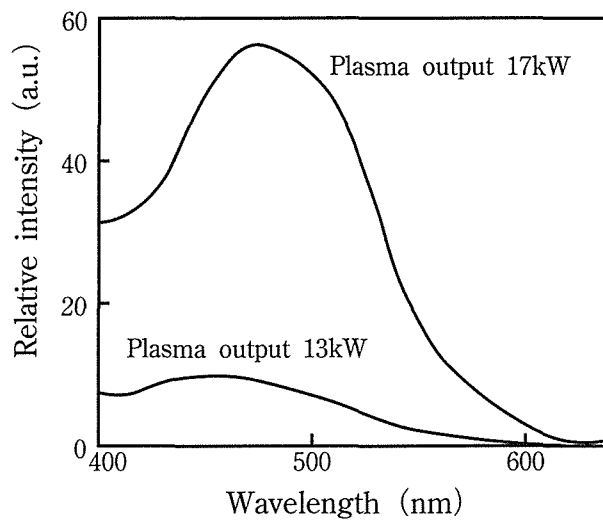


図1.2.9 Wollastonite溶射皮膜の蛍光スペクトル (260nm紫外線励起)

### 1.2.3.3 その他の機能性溶射

上記以外の機能性溶射には、化学的機能として「チタニア溶射皮膜による微生物の殺菌」、光学的機能として「長残光性蛍光溶射皮膜」と「クロミック溶射皮膜」、電熱的機能として「ウォータージェットスラッジの有効利用」、「天然砂鉄の適応」および「シリサイド溶射皮膜」等があるが、これらについては第2章以降で報告する。

### 1.2.4 結 言

以上、溶射による機能材料の現状について紹介した。今後、新しい機能性溶射皮膜を開発し、広く普及させるためには、有機材料や生体が備えている機能が無機材料に持たせるような発想、例えばサーモクロミック機能、フォトクロミック機能やコレステロールチック機能など、直接感覚に訴えるインテリジェントマテリアルとして、民生用製品に適用するのが近道かと思われる。

### 参考文献

- 1) 堀江讓：溶接学会誌, 61, 3 (1992), 19-25.
- 2) 堀江讓：金属, Vol.58, 8 (1988), 71-75.
- 3) 堀江讓：材料試験技術, Vol.35, 4 (1990), 13-19.
- 4) 堀江讓：高温学会誌, 16, (1990), 267-272.
- 5) 堀江讓：工業材料, Vol.4, 11 (1993), 24-29.
- 6) 堀江讓：表面技術, Vol.41, 10 (1990), 52-55.
- 7) 北原繁：表面技術, Vol.41, 10 (1990), 69-71.
- 8) 松井健治, 勝谷涼, 中西保正, 入沢敏夫, 河野武亮：溶接学会全国大会講演概要, No.47, (1990), 245-255.
- 9) 宮沢肇, 堀田勝喜, 渡部修一：日本溶射協会第54回学術講演論文集, (1991), 161-166.
- 10) 朴景采, 大森明, 荒田吉明：溶接学会全国大会講演概要, No.47, (1990), 252-253.
- 11) 大森明, 朴景采：表面技術, Vol.41, 10 (1990), 56-59.
- 12) 清水勉：溶射技術, Vol.9, 4 (1990), 49-56.
- 13) 大森明：大阪大学溶接工学研究所, 熱源センターだより, No.1, (1985), 26-28.
- 14) 大野吉弘, 加賀保男：溶射技術, Vol.9, 2 (1989), 78-87.
- 15) 大野吉弘, 加賀保男, 門馬昭彦, 塚本孝一, 内山太：表面技術, Vol.41, 10 (1990), 48-51.

- 16) 西野敦, 池田正樹: 日本溶射協会第45回學術講演論文集, (1986), 53.
- 17) 太刀川恭治, 小菅茂義, 樺沢真事, 真保幸雄: 日本溶射協会第51回學術講演論文集, (1990), 139-144.
- 18) 太刀川恭治, 小菅茂義, 真保幸雄, 樺沢真事: 溶射技術, Vol.9, 4 (1990), 40-43.
- 19) 寺本富彦, 小野英彦: 表面技術, Vol.41, 10 (1990), 64-68.
- 20) 小西博之, 奈良一男, 赤沼正信, 酒井昌宏: 日本溶射協会第51回學術講演論文集, (1990), 71-76.
- 21) 清水保雄, 真野哲成, 大沼保, 宮下光隆, 上原良平: 日本溶射協会第53學術講演論文集, (1991), 49-54.
- 22) 西野敦, 池田正樹: 日本溶射協会第45學術講演論文集, (1986), 51.
- 23) 馬込正勝, 今西久是津, 大鳥泰雄, 提一純: 溶射技術, Vol.9, 2 (1989), 70-76.
- 24) 莊村泰治, 沖幸男, 木村博, 合田進: 日本溶射協会第51學術講演論文集, (1990), 47-51.
- 25) 伊藤充雄: 高温学会誌, 16, (1990), 282-286.
- 26) 莊村泰治, 沖幸男, 木村博, 合田進, 吉岡寿扇: 日本溶射協会第53學術講演論文集, (1991), 55-59.
- 27) 沖幸男, 合田進, 莊村泰治, 木村博, 木村鉄雄, 小野憲次: 日本溶射協会第53學術講演論文集, (1991), 61-67.
- 28) 莊村泰治, 沖幸男, 木村博, 合田進: 日本溶射協会第54學術講演論文集, (1991), 77-82.
- 29) 二俣正美, 富士明良, 中西喜美雄, 鮎田耕一, 鴨下泰久: 溶接学会全国大会講演概要, No.47 (1990), 264-265.
- 30) 桜田司: 表面技術, Vol.41, 10 (1990), 60-63.
- 31) 吉川昌範, 斎藤弘, 鬼頭昌之, 久木崎浩二, 館野晴雄: 日本溶射協会第51學術講演論文集, (1990), 65-70.
- 32) 藤吉敏生: TRIGGER, No.5, 日刊工業新聞社, (1989), 144-145.
- 33) 堀江讓, 神戸徳蔵, 熊谷八百三, 磯部莊: 防錆管理, Vol.31, 6 (1987), 162-169.
- 34) 堀江讓, 塩村隆信, 熊野英彦: 日本溶射協会第49學術講演論文集, (1989), 77-84.
- 35) 大森明, 堀江讓, 皆良田征夫: 溶接学会全国大会講演概要, No.47, (1990), 250-251.
- 36) 堀江讓, 皆良田征夫: 日本溶射協会第51學術講演論文集, (1990), 107-112.
- 37) 堀江讓, 田辺俊夫, 尾添伸明: 溶接学会全国大会講演概要, No.40, (1987), 194-195.

## 第2章 チタニア溶射皮膜による微生物の殺菌

### 2.1 緒言

チタニア ( $\text{TiO}_2$ ) に紫外線スペクトルを持つ光を照射すると、強い酸化力を持った正孔と還元力を持った電子が生成し、その酸化・還元作用により、例えば、水が存在する場合には、ヒドロキシラジカル (以下  $\cdot\text{OH}$  と略す) やスーパーオキシドラジカル (以下  $\text{O}_2^-$  と略す) 等の活性酸素種が発生し、これが水中の有害な化学物質や大気中の悪臭を分解したり、ガラスの曇り止や壁面タイルなどの汚染を防止するセルフクリーニング作用および微生物の殺菌や防カビなど生活環境を浄化する光触媒機能を有することが知られている<sup>1)~3)</sup>。

チタニアには三種類の異なる結晶系のものが存在することが知られている。正方晶系のアナターゼとルチル、それに斜方晶系のブルカイトである。このうちブルカイトは精製された市販品はなく、工業的に利用されるのはアナターゼとルチルである。アナターゼは  $1188 \pm 15\text{K}$  以上でルチルに転移するが、この逆変態は起こらない<sup>4)</sup>。また、光触媒活性度がアナターゼの方がルチルより高いのは、アナターゼの方がルチルよりバンドギャップが広く、水素発生電位が負側に大きく位置するため<sup>5)</sup> およびルチルは酸素吸収力がアナターゼより低く、電子と正孔間の再結合過程が速いため<sup>6)</sup> と考えられている。

従来の触媒は石油などの熱エネルギーを必要とするので、環境保全に反するが、光触媒は自然光で機能を発揮するので環境に優しく、しかも省資源・省エネルギー対応型の触媒であるといえる。

また、チタニアは抗菌剤として次のような特長を有する<sup>2)</sup>。

- ① 銀系等の抗菌剤に比べて即効性に優れる。
- ② 成分溶出による効果の低下が無く、半永久的に抗菌性が持続する。
- ③ 食品添加物に認定 (昭和58年厚生省令) されており安全性が高い。

チタニアの成膜法は、チタンアルコキシドによるゾルゲル法<sup>7)</sup> や、Ti板の高温酸化法<sup>8)</sup> などが報告されている。

本章では溶射によるチタニアの成膜を試み、主にルチルをマトリックスとする溶射皮膜中に存在するアナターゼの含有量と光触媒反応による活性酸素種  $\cdot\text{OH}$  の発生量の関係、ならびに黄色ブドウ球菌、大腸菌、および腸炎菌に対する皮膜の殺菌効果を明らかにする<sup>9), 10)</sup>。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 溶射条件と供試材

市販の陶製タイル（45×45×6 mm）基材に表2.1の条件で、図2.1に示す造粒したアナターゼ（平均粒子50 $\mu$ m）と市販の溶融破碎型のルチル系溶射材料（平均粒子径30 $\mu$ m）をプラズマ溶射により150 $\mu$ m成膜した溶射構造タイルを作成し、殺菌能力試験に供試した。さらに、これら試作タイルの殺菌能力を比較評価するために、製品表面に光触媒を焼成した、T社から市販されているSタイプの抗菌タイル（150×150×5 mm）の殺菌能力もあわせて試験した。

表2.1 プラズマ溶射条件

Coatings	Materials	Nozzle type	Plasma gas	Output power (kW)
A	Anatase-TiO <sub>2</sub>	High speed type	Ar+N <sub>2</sub>	20
B	Anatase-TiO <sub>2</sub>	Semi high speed type	Ar+He	22
C	Rutile-TiO <sub>2</sub>	Conventional type	Ar	22

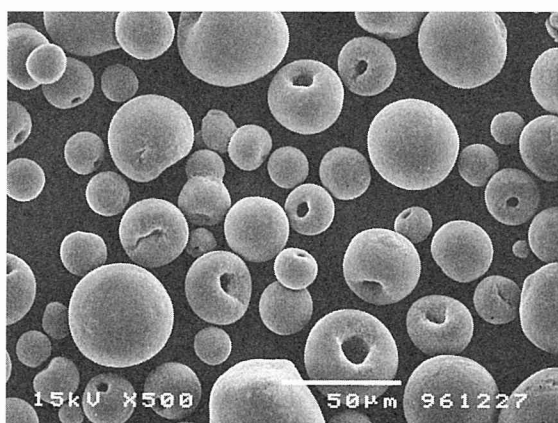


図2.1 造粒したアナターゼ型チタニア粉末のSEM像

## 2.2.2 X線回折による結晶相の同定

X線回折（Cu-K $\alpha$ , 30kV-40mA）により皮膜の結晶相の同定を行った。その結果、アナターゼとルチルの二相が認められたので、アナターゼとルチルの市販試薬の混合割合を変化させながら、両結晶の（101）のピーク高さを測定して検量線を作成し、それと結晶の優先方位の影響を除くために粉末状にした皮膜のX線ピーク高さとの比較から結晶相の生成割合を求めた。

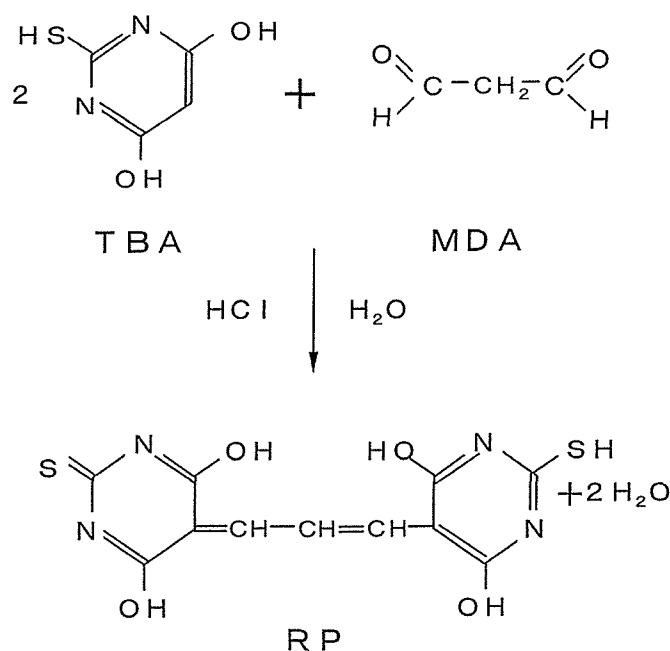
## 2.2.3 光吸収スペクトルの測定

表2.1に示すルチル系溶射皮膜Cの光吸収スペクトルを分光光度計（島津製作所製：UV-3100PC）で測定した。

## 2.2.4 ·OHの検出法

·OHの検出にはマロンジアルデヒド定量法を採用した。

この方法は、デオキシリポーズ (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>) 水溶液中で、試料表面に2.2mW/10<sup>-4</sup>m<sup>2</sup>の波長300~390nmの紫外線を1.8ks間照射して発生した·OHとこの溶液とが反応して生成したマロンジアルデヒド (以下MDAと略す) (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) が、図2.2の反応<sup>11)</sup>により、塩酸溶液中で2分子のチオバルビツール酸 (TBA) と縮合して生じる赤色物質を、532nmの吸光度で比色分析して·OHを間接的に定量する方法である。



(TBA : thiobarbituric acid , MDA : malondialdehyde , RP : red products)

図2.2 マロンジアルデヒド (MDA) 法の反応式

## 2.2.5 殺菌能力試験

試作した溶射構造タイルと市販抗菌タイルの殺菌能力試験は日本薬学会の微生物試験法に準拠し、3回の繰返し試験を行った。まず、310Kの栄養培地に43.2ks時間培養した黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus* IFO 13276)、大腸菌 (*Escherichia coli* JCM 1649)、それに腸炎菌 (*Salmonella enteritidis* ATCC 1871) を遠心分離で集菌し、0.9%生理食塩水で2度洗浄後、滅菌水で2.5×10<sup>5</sup>CFU (Colony Forming Units) /mlとなるように希釈し、それぞれの菌体懸濁液100mlを、試料表面に均一になるように塗布した。暗条件下で7.2ks放置し水分を蒸発させた後、15Wの白色蛍光灯 (MITSUBISHI ネオルミスーパー) を光源として、照射距離400mm、照度1800lxで最大1.8ks間光照射した。四種類の照射時間0.6, 0.9, 1.2, 1.8ks後に照射を停止し、



試料表面を10mℓの0.9%生理食塩水で洗浄し，洗浄液100mℓを栄養培地プレートに添加し，310Kで57.6ks培養後，形成されたコロニー数から求めた生存菌数と初期菌数との比率，すなわち生存率を殺菌能力として定義した。

## 2.3 実験結果および考察

### 2.3.1 溶射皮膜の結晶構造

図2.3にアナターゼを28.9wt%含有する表2.1の高速溶射条件による皮膜AのX線回折結果を例示する。また，表2.2にそれぞれの溶射条件で作成した皮膜の結晶相の生成割合を示す。造粒したアナターゼ材料を高速条件で溶射することにより，熱によるアナターゼからルチルへの転移を抑制することができ，ルチルマトリックス皮膜中に光触媒活性度の高いアナターゼを多く含有させることを達成できた。

表2.2 チタニア溶射皮膜の結晶組成

Coatings	Chemical composition (wt%)	
	Anatase-TiO <sub>2</sub>	Rutile-TiO <sub>2</sub>
A	28.9	71.1
B	16.6	83.4
C	1.3	98.7

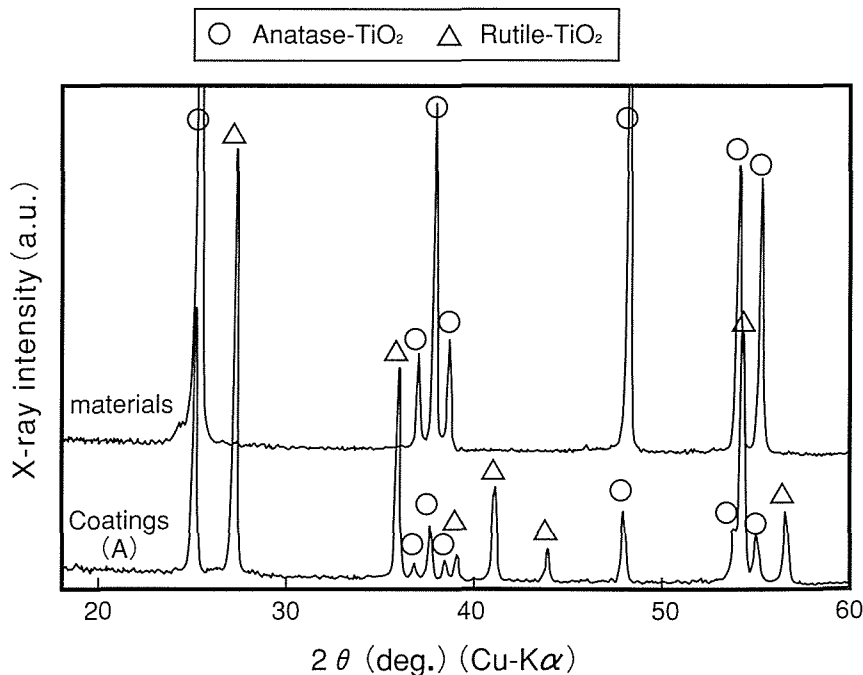


図2.3 アナターゼ型チタニア粉末とその溶射皮膜(A)のX線回折図

### 2.3.2 溶射皮膜の光吸収特性

分光光度計でルチル系溶射皮膜Cの吸収スペクトルを測定した結果を図2.4に示す。

波長366nm, 281nmおよび247nmの紫外域に吸収があることが確認できた。一般に光触媒効果を起こさせるためのエネルギー ( $E_g$ ) に相当する入射光の波長は吸収端波長 ( $\lambda_c$ ) とよばれ,  $\lambda_c$  との  $E_g$  の関係は  $\lambda_c \text{ (nm)} = 1240 / E_g \text{ (eV)}$  で表わされる<sup>12)</sup>。アナターゼおよびルチルの  $E_g$  はそれぞれ3.2eVと3.0eVである<sup>4)</sup> から,  $\lambda_c$  はそれぞれ388nmと414nmである。測定した溶射皮膜はルチルとアナターゼが混在した結晶構造であるため, これらの数値とは必ずしも一致しないが, 高波長側ではほぼ近い波長域に吸収があるといえる。

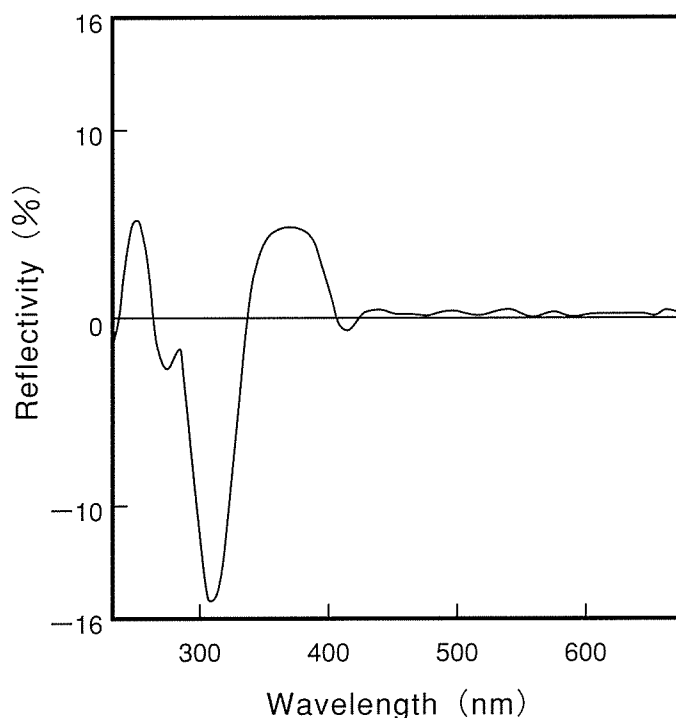
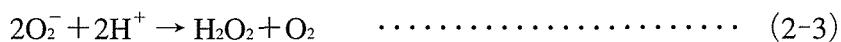


図2.4 チタニア溶射皮膜Cの紫外線吸収スペクトル

### 2.3.3 水中での光触媒反応による活性酸素種の発生機構

$\cdot\text{OH}$ や $\text{O}_2^-$ 等の活性酸素種は次のような光触媒反応によって生成するものと考えている。チタニアに光を照射すると, 吸収した近紫外線の光エネルギー ( $h\nu$ ) に依存して電荷分離を引き起こし, 正孔 ( $h^+$ ) と電子 ( $e^-$ ) を生成する式(2-1)。電子は酸素を一電子還元し,  $\text{O}_2^-$ を生成する式(2-2)。 $\text{O}_2^-$ は水素イオンを利用して過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) へと不均化される式(2-3)。過酸化水素は電子と反応して  $\cdot\text{OH}$ を生成する式(2-4)。一方, 残された正孔は水を酸化して同じく  $\cdot\text{OH}$ を生成する式(2-5)。



・OHの生成収率は式(2-4)によるものが90%，式(2-5)によるものが10%であることが知られている<sup>13)</sup>。図2.5はこれら活性酸素種の生成を概念的に示したものである。

図2.6にアナターゼの含有量とMDAの生成量の関係を示す。アナターゼの含有量 (X : wt%) と・OH依存のMDAの生成量 (Y : nmol/10<sup>-4</sup>m<sup>2</sup>/1.8ks) の関係は，式(2-6)で与えられ，その相関係数Rは0.95である。

$$Y = e^{-0.397} X^{0.867} \quad \dots\dots\dots (2-6)$$

図2.6中のA，B，Cは表2.1中の皮膜を表し，アナターゼの含有量が28.9wt%のAでは1.8ksの紫外線照射で単位面積 (10<sup>-4</sup>m<sup>2</sup>) あたりのMDAの生成量は11.2nmol，16.6wt%のBでは8.5nmol，1.3wt%のCでは0.9nmolであった。

・OHを効率よく発生させるためには，皮膜中のアナターゼの含有量をできるだけ多くする必要があり。表2.3に溶射皮膜とその他のサンプルのMDA生成比率を示す。造粒したアナターゼ材料を高速で溶射した皮膜Aが最もMDA，すなわち・OHの発生量が多く，水の光分解特性に優れていた。

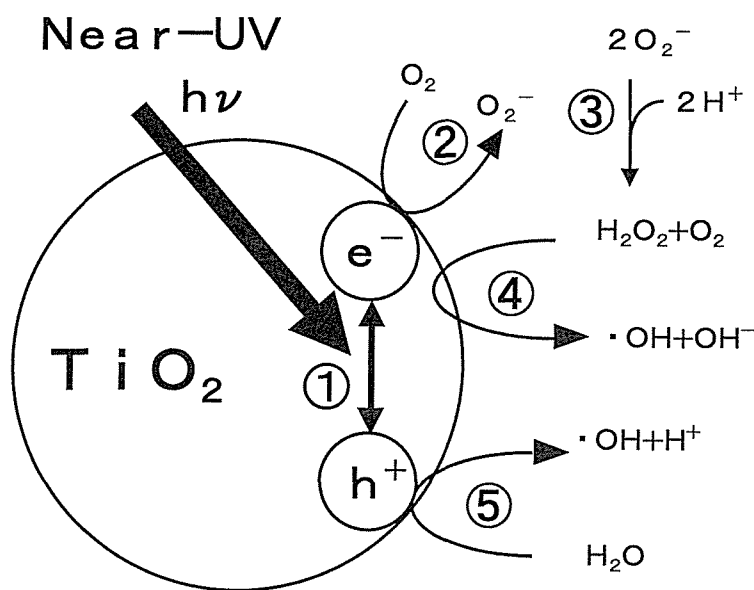


図2.5 チタニアの光触媒反応による活性酸素の生成メカニズム

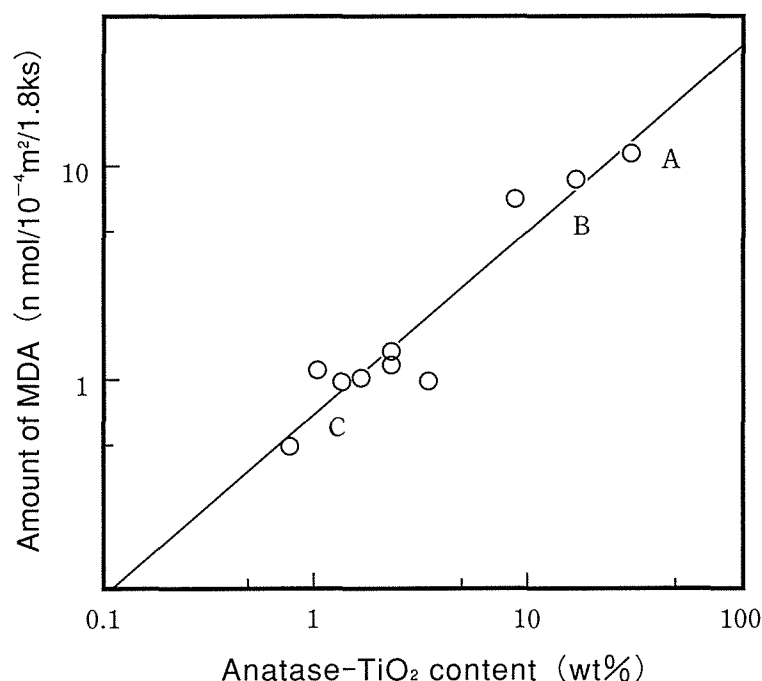


図2.6 チタニア溶射皮膜中のアナターゼ量とMDA生成量の関係

表2.3 試験体のMDA生成比率

Samples	Amount ratio of MDA
Coatings-A	100
Coatings-B	76.2
Coatings-C	8.5
Substrate	0
Antibacterial ceramic tile	0

### 2.3.4 殺菌能力

図2.7, 図2.8, 図2.9にそれぞれ, 黄色ブドウ球菌, 大腸菌, 腸炎菌に対する溶射構造タイルおよび溶射を施していないタイル基材の殺菌能力試験結果を示す。

菌種により光触媒による殺菌効果に差が現れた。またどの菌においても皮膜中のアナターゼ含有量が多い, すなわち・OHの生成量が多いものほど殺菌効果が大きくなる傾向を示した。

アナターゼの含有量が28.9wt%と最も多い皮膜Aでは, 腸炎菌は照射1.2ksで, 黄色ブドウ球菌および大腸菌は照射1.8ksで完全に殺菌することができた。アナターゼの含有量が16.6wt%の皮膜Bでは, 黄色ブドウ球菌および大腸菌を照射1.8ksで完全に殺菌することができたが, 腸炎菌は同じ照射時間で0.34%の生存率を示した。アナターゼの含有量が1.3wt%の皮膜Cでは,

照射1.8ksにおける黄色ブドウ球菌，大腸菌，腸炎菌の生存率は，それぞれ22.6%，29.4%，8.28%であった。

タイル基材では，照射1.8ksにおける黄色ブドウ球菌，大腸菌，腸炎菌の生存率は，それぞれ71.1%，64.8%，43.3%で，いずれの菌においても照射時間の経過とともに減菌することが認められたが，これは菌液の乾燥等によるものと考えられる。

つぎに試作した溶射構造タイルの殺菌能力を比較評価する目的で，市販抗菌タイルの殺菌能力も調べた。図2.10にこの市販抗菌タイルの殺菌能力を示す。照射1.8ksにおける黄色ブドウ球菌，大腸菌，腸炎菌の生存率はそれぞれ60.4%，52.7%，26.9%で，タイル基材より若干，殺菌能力に優れていた。なお，このタイルの表面にはTiが検出され，若干のアナターゼを含むルチルを主体とする結晶相が確認された。ただし，表2.3に示すように，マロンジアルデヒド定量法による $\cdot\text{OH}$ の生成は確認できなかった。

光触媒反応による殺菌のメカニズムは，生体の免疫システムが外来異物（特に病原菌）を殺傷する手段として活性酸素を利用するシステムと同様で，菌体の生細胞が活性酸素種に接触すると，細胞と活性酸素種間で電子移動反応が生じ，その結果，細胞膜の破壊による活性の低下や，DNAやRNAの損傷による遺伝情報の読取りに障害が起こり，これにより核酸や蛋白質が正しく作れなくなるため菌が死滅するものと考えられる。

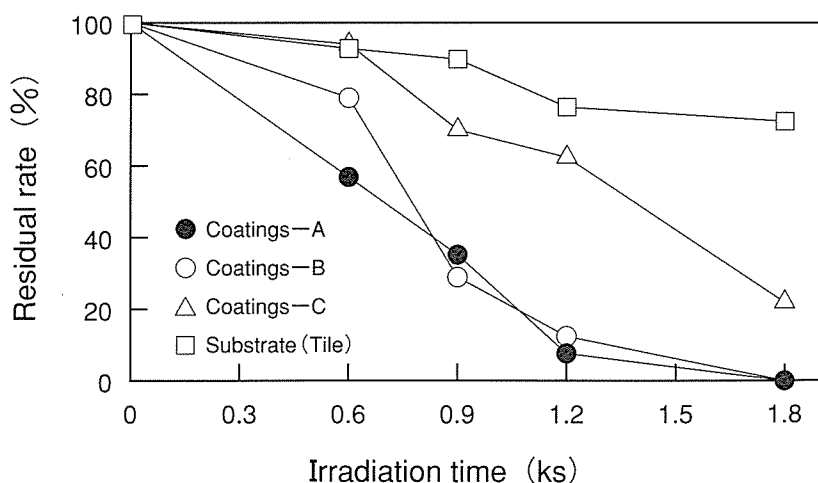


図2.7 黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) に対する殺菌能力

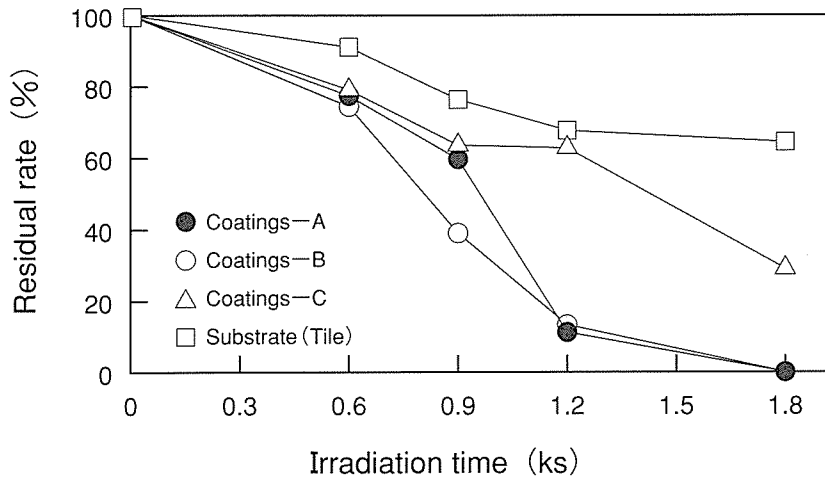


図2.8 大腸菌 (*E. coli*) に対する殺菌能力

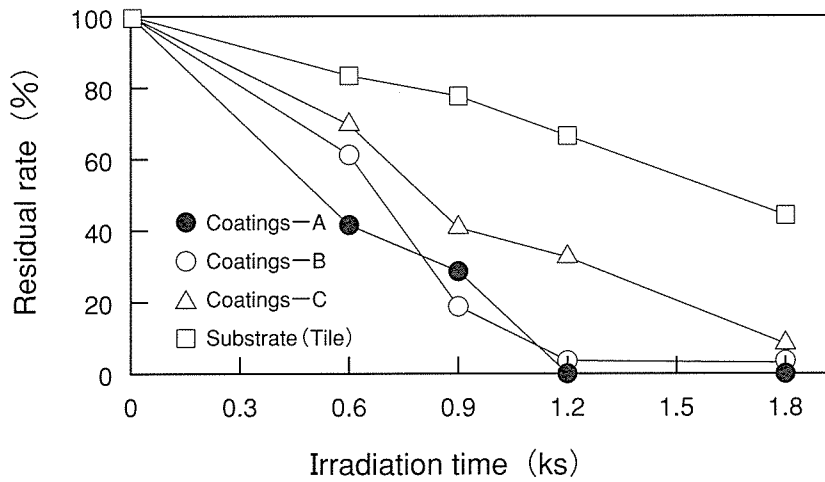


図2.9 腸炎菌 (*Salmonella enteritidis*) に対する殺菌能力

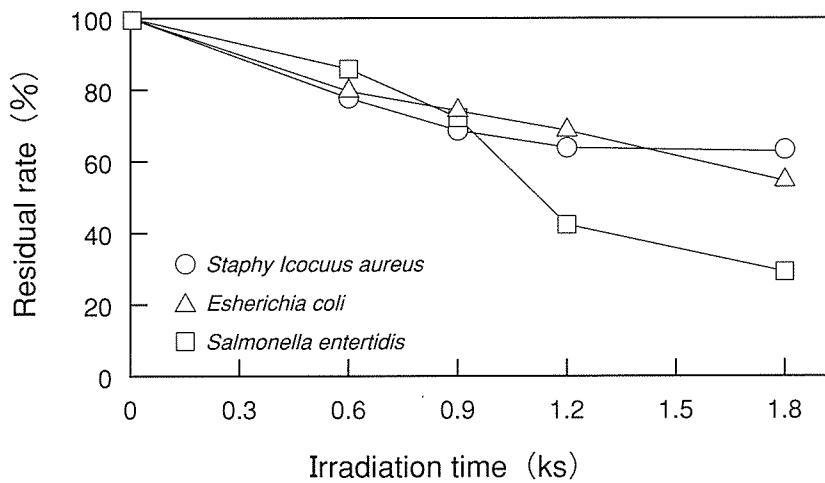


図2.10 市販抗菌タイル (T社Sタイプ) の殺菌能力

## 2.4 結 言

チタニア溶射皮膜に光を照射すると、波長366nm以下の紫外線を吸収し、光触媒反応により発生した $\cdot\text{OH}$ により黄色ブドウ球菌、大腸菌それに腸炎菌を1.2~1.8ks以内で殺菌することが実証できた。さらに、溶射皮膜中のアナターゼの含有量が多くなるほど $\cdot\text{OH}$ の発生量も多くなり、殺菌効果が大きくなることが確認できた。

また、市販の抗菌タイル製品と比較して、アナターゼを溶射したものが $\cdot\text{OH}$ の発生量が多く、殺菌能力に優れていた。

## 参考文献

- 1) 藤嶋昭：光半導体触媒の応用，日本化学会，(1994)，129-138.
- 2) 安永龍哉：金属，Vol.67，10 (1997)，66-69.
- 3) 渡部俊也：セラミックス，31，10 (1996)，837-840.
- 4) 清野学：酸化チタン物性と応用技術，技報堂出版，(1993)，53.
- 5) 佐藤真理：光が関わる触媒化学，日本化学会，(1994)，106-112.
- 6) N.S.Lewis and M.L.Rosebluth：Photocatalysis—Fundamentals and Applications，(1989)，99.
- 7) 埜田博史：セラミックス，31，7 (1996)，587-589.
- 8) 原基，中川時子，佐藤芳幸，山口邦彦，品田豊：日本金属学会誌，59，9 (1995)，953-959.
- 9) 堀江讓，柴田均，河野泰久，平野哲二：日本溶射協会誌，36，2 (1999)，82-87.
- 10) 堀江讓，柴田均，河野泰久，平野哲二：日本溶射協会第66回学術講演大会講演論文集，(1997)，66-72.
- 11) 金田尚志：過酸化脂質実験法，医歯薬出版(株)，(1983)，80.
- 12) 伝田精一：光・熱・歪半導体素子とその使い方，共立出版(株)，(1974)，36.
- 13) H.Shibata,Y.Ogura,Y.Sawa and Y.Kono：Biosci.Biotechnol.Biochem.，62，2 (1998)，2306-2311.

## 第3章 長残光性蛍光溶射皮膜の研究

### 3.1 緒 言

長残光性蛍光体は、紫外線や放射線による励起のエネルギーを蓄え、励起を断った後、長時間にわたり肉眼で認識可能な残光を示す蛍光体である。この蛍光体の長残光機構は、光を吸収することにより励起された電子が一度、蛍光体結晶中の捕獲準位に落ち込み、さらに熱励起によりもう一度励起されてから基底状態に遷移するときの発光過程を、特殊な希土類元素賦活剤の添加により延長させたものである。

代表的な長残光性蛍光体としては銅を賦活した硫化亜鉛 ( $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ) 緑色蛍光体があり、1920年代に知られてから、夜光塗料 (蓄光塗料) として夜光時計、防災標識等、さまざまな用途に利用されてきた。しかし、その後、70年以上にわたって新しい実用的な長残光性蛍光体は現れなかった。

この後、希土類系の蛍光体として、ランプ用やCRT用の $\text{Eu}^{2+}$ を賦活したアルミン酸ストロンチウム ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ) 緑色蛍光体が米国等で研究された<sup>1),2)</sup>。また、松沢らは $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体に、賦活剤として $\text{Dy}^{3+}$ 等を導入することを試み、残光性を飛躍的に向上させた<sup>3)</sup>。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 蛍光体は、従来の夜光時計等に用いられてきた硫化物系蛍光体にRaやPmなどの放射性物質を添加した自発光性夜光塗料をも性能的には十分に代替しうる。ただし、このような放射性物質を使用する製品の製造にあたっては、使用量の制約や、厳しい安全管理基準のもとで取り扱わねばならないこと、また、廃棄物処理に多額の費用がかかる等、多くの問題点がある。

一般に蛍光膜は、結着剤を含む水中で蛍光体を自然沈降、水系あるいは有機系液体でつくった蛍光体スラリの塗布、静電塗布、電着塗布、遠心沈降させ、これをベーキングする方法によってつくられる<sup>4)</sup>。本章では、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 蛍光体を高根県が保有する特許<sup>5)</sup> 技術を活用してドライプロセスである溶射によって成膜し、得られた皮膜の残光特性と熱発光特性を利用してYAGレーザー照射時の基材の熱伝導状況を可視化した例を示す<sup>6)~8)</sup>。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 長残光性蛍光体の合成方法

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 蛍光体は、粉末である $\text{SrCO}_3$ (99.2%)と $\text{Al}_2\text{O}_3$ (99.99%)の所定量に賦活剤として $\text{Eu}_2\text{O}_3$ および $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 等をそれぞれ0.5~5%，さらに融剤として $\text{H}_3\text{BO}_3$ を添加混合し、1573K、3.6ksの還元雰囲気下で焼結合成した後、粉碎し、ふるいで所定の粒度に分級して製造される。



表3.1 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>蛍光体（粒径80.0μm）の化学成分（wt%）

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
43.0	50.0	0.77	1.30	0.26	0.025	0.062	0.041

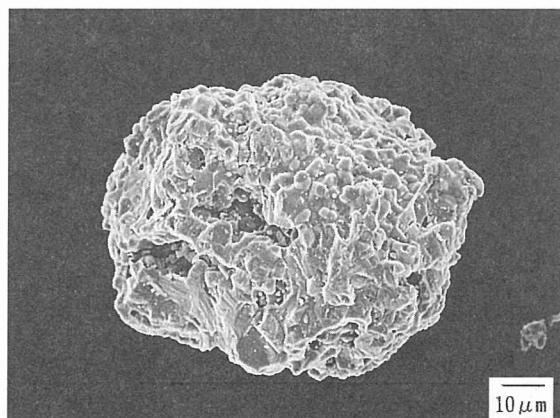


図3.1 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>蛍光体粉末（平均粒径80.0μm）外観のSEM像

表3.1, 図3.1にそれぞれ平均粒径80.0μmの蛍光体外観のSEM像と化学成分を示す.

### 3.2.2 成膜法

表3.2に示すプラズマ溶射条件により, SUS304基材（70<sup>t</sup>×30<sup>w</sup>×5<sup>t</sup>mm）に平均粒径が<sup>s</sup>21.5μm, 57.0μm, 80.0μmの三種類の蛍光体を200μmの厚みに成膜した.

表3.2 プラズマ溶射条件

Plasma gas	Current (A)	Output power (kW)	Spray distance (mm)	Spray speed (mm/s)
Ar	450~700	12~22	100	300
Ar+He	700~800	22~27		
Ar+H <sub>2</sub>	500	33~36		

### 3.2.3 皮膜の評価法

表3.2に示すプラズマ溶射条件の相違による皮膜の外観に顕著な差が認められなかったので, 工業界で最も多用されているAr+H<sub>2</sub>プラズマ溶射により作製した皮膜を評価した.

蛍光体と得られた皮膜の結晶構造の解析にはX線回折（Cu-Kα, 30kV-40mA）を用い, 蛍光スペクトルは分光蛍光光度計（島津製作所製:RF-5000）で測定した. また, 残光性の評価は予め暗中で172.8ks以上放置して残光を消去した試料を, 常用光源D<sub>65</sub>を用い, 蓄光顔料のJIS（K5120）に規定するりん光輝度の測定方法に準拠して行った. なお, 本蛍光体をスクリーン印刷したシートの残光特性も, 溶射皮膜との比較のために調べた.

溶射皮膜の熱発光特性は、皮膜を白熱電球と365nm波長紫外線と一定時間照射し、暗中に86.4ks時間放置して残光を消去した状態のものについて検討した。

### 3.2.4 レーザ照射時の熱伝導の可視化

平均粒径80.0 $\mu\text{m}$ の蛍光体を表3.2のAr+H<sub>2</sub>プラズマ溶射により成膜した試験片に、表3.3に示す条件でパルスYAGレーザを照射し、レーザの熱が基材にどのように伝導するか、皮膜の熱発光特性を応用して写真画像により可視化した。

表3.3 YAGレーザの照射条件

Laser power density	10.25W/m <sup>2</sup>
Laser irradiation time	0.0047s
Temperature of specimen before laser irradiation	293K

## 3.3 実験結果および考察

### 3.3.1 溶射皮膜の結晶構造

図3.2は、粒径の異なる三種類の蛍光体のAr+H<sub>2</sub>プラズマ溶射皮膜のX線回折結果を示したものである。皮膜は蛍光体と同じtridymite型のSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS34-379) 単相であったが、蛍光体の粒径が小さくなるほど非晶質化し易く、結晶化度が低くなる傾向を示した。SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>はプ

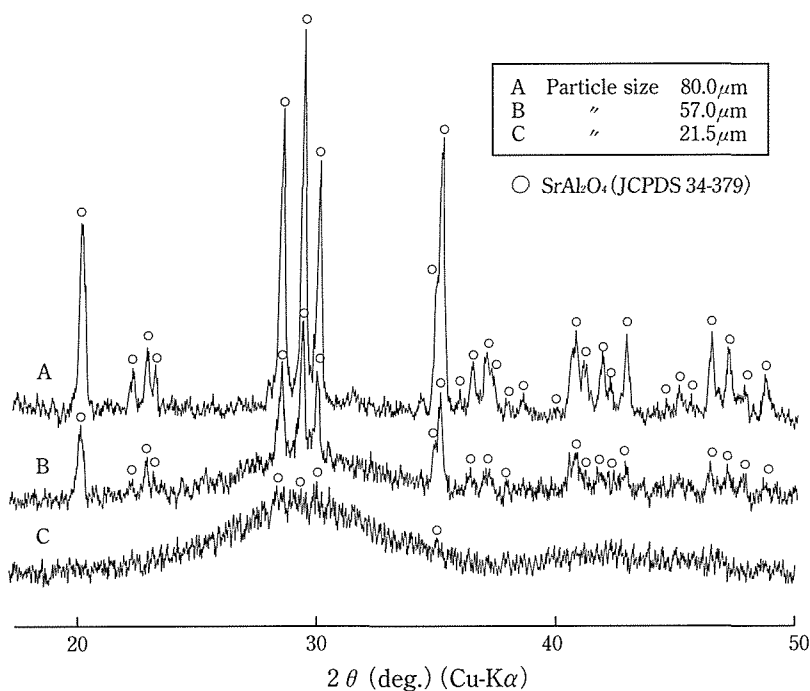


図3.2 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>溶射皮膜のX線回折図

ラズマ溶射に使用される $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{ZrO}_2$ 等の酸化物セラミックスに比べて融点が $2063\text{K}^{9)}$ と低く、細粒の場合はプラズマの熱で完全に溶融され、非晶質化するものと考えられる。

平均粒径 $80.0\mu\text{m}$ 蛍光体による溶射皮膜の表面組織を図3.3に示す。皮膜は比較的緻密で、硬さはHV697であった。

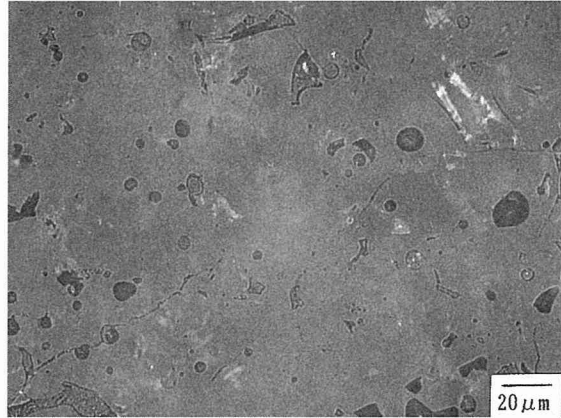


図3.3  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 溶射皮膜の表面組織

### 3.3.2 励起・発光スペクトル

図3.4に蛍光体の励起スペクトルと発光スペクトルを示す<sup>3)</sup>。これら励起および発光は、賦活剤として導入した $\text{Eu}^{2+}$ の4f-5d遷移によるものであり<sup>10)</sup>、発光のピーク波長は $520\text{nm}$ で、淡黄緑色を呈する。この波長は人間の暗順応の視感度スペクトルである $550\text{nm}$ に近く、夜光塗料として優れた基本性能を有している。

図3.5は、波長 $365\text{nm}$ 紫外線励起による溶射皮膜の蛍光スペクトルを示したものである。残光特性のよかった粒径 $80.0\mu\text{m}$ 蛍光体皮膜のピーク波長は $517\text{nm}$ で、蛍光体とほぼ同じで、JISの蓄光顔料規格 (K5120) を満足していた。

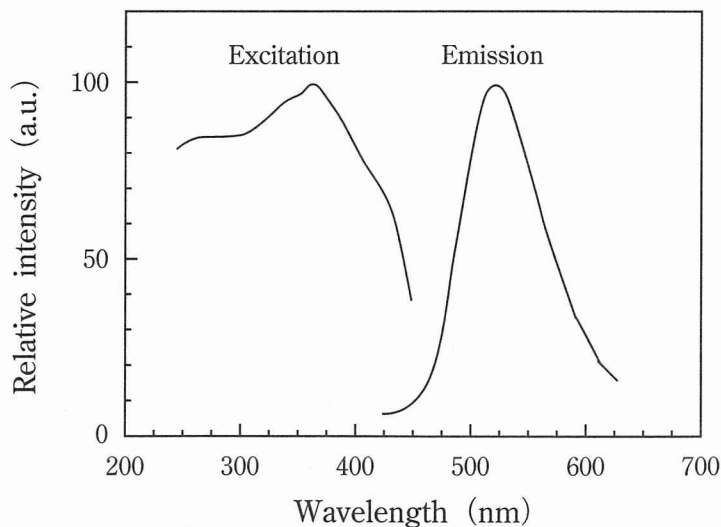


図3.4  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 蛍光体の励起スペクトルと発光スペクトル<sup>3)</sup>

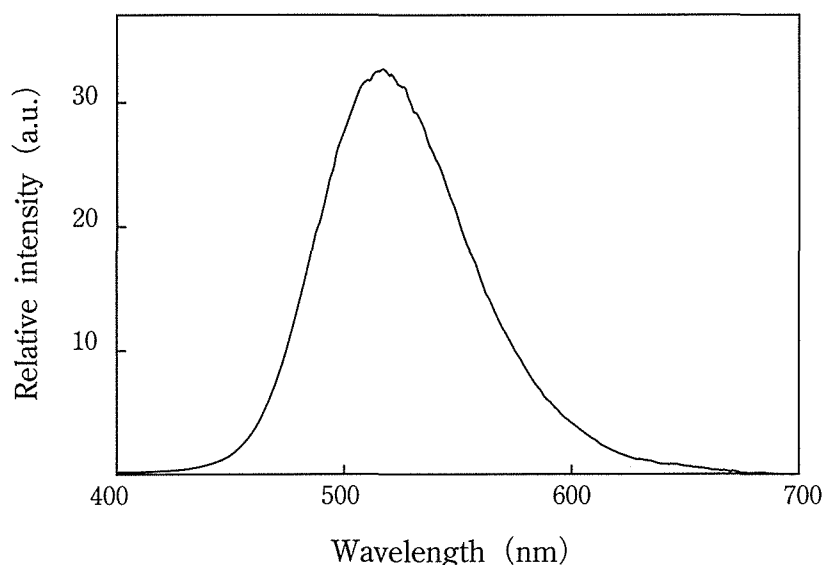


図3.5 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>溶射皮膜の蛍光スペクトル(粒径80.0 μm, 365nm紫外線励起)

### 3.3.3 残光特性

図3.6は、今回、最も特性が優れていたAr+H<sub>2</sub>プラズマ溶射皮膜を常用光源D<sub>65</sub>を用いて400lx, 1.2ks間照射した後の残光輝度を例示したものである。経過時間とりん光輝度の関係式は、t秒後のりん光輝度をI (mcd/m<sup>2</sup>), 初期輝度をI<sub>0</sub> (mcd/m<sup>2</sup>), 減衰定数をnとするとI = I<sub>0</sub>t<sup>-n</sup>で表され、この皮膜では次の実験式が得られた。

$$I = e^{10.03} t^{-1.13} \dots\dots\dots (3-1)$$

また、スクリーン印刷シートでは(3-2)式の関係が得られた<sup>6)</sup>。

$$I = e^{11.69} t^{-1.12} \dots\dots\dots (3-2)$$

スクリーン印刷シートに比べて皮膜の初期輝度は約19%と低かったが、減衰定数はほぼ同じであった。なお、この皮膜の初期輝度はZnS : Cu蛍光体と同程度<sup>11)</sup>であるが、減衰定数はZnS : Cu蛍光体の約1.30<sup>11)</sup>より小さく、皮膜はこの蛍光体より残光の減衰もより緩やかで長残光特性を有することが分った。

人間の暗順応の肉眼で充分認識可能な発光輝度のレベルは0.32mcd/m<sup>2</sup>であることが知られている<sup>12)</sup>。図3.7は、皮膜がこの輝度まで減衰するに要する時間を示したものである。減衰時間は7.8~31.0ksの範囲にあり、平均粒径が大きい皮膜ほど長残光性を示した。SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>蛍光体がこの輝度まで減衰するのに要する時間は120ks以上であり<sup>11)</sup>、最も残光性に優れていた皮膜の減衰時間は蛍光体の1/4, ZnS : Cu蛍光体の約10倍であった。

蓄光安全標識板に関するJIS (Z9100) には、蓄光部分の経過時間とりん光輝度に関する規格があり、常用光源で照射後1.2ks経過した時のりん光の輝度は3 mcd/m<sup>2</sup>以上であることが規定されている。図3.8は皮膜の1.2ks経過後の輝度を示したものである。この規格を満足するものは平均粒径が80.0 μmの皮膜に限られた。

図3.9は、皮膜の $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  (221) のX線回折ピークハイトと照射60 s 後の輝度の関係を示したものである。粒径が大きい皮膜ほど結晶性が強く、輝度が高くなる傾向を示した。ピークハイトをH, 輝度をI ( $\text{mcd}/\text{m}^2$ ) とすると、次式の関係式が成り立ち、正の相関が認められた。

$$I = e^{0.06H + 0.72} \dots\dots\dots (3-3)$$

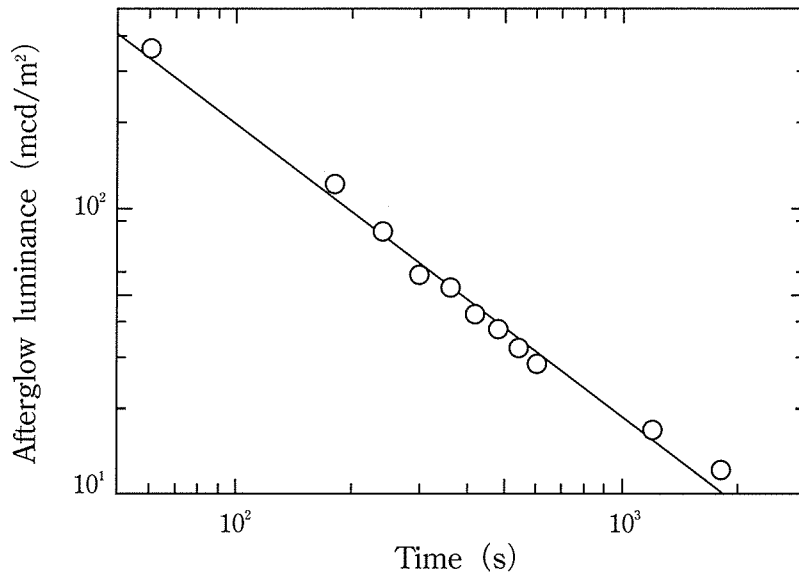


図3.6  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  溶射皮膜の残光特性

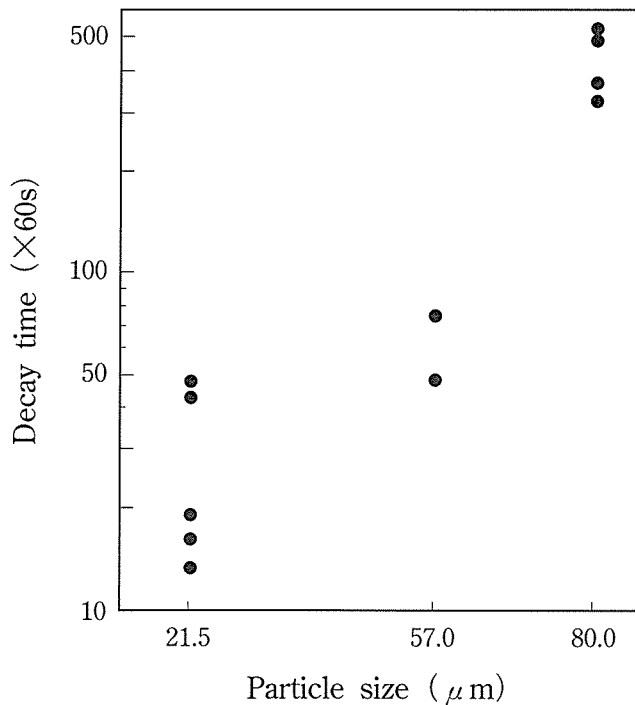


図3.7  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  溶射皮膜の輝度が $0.32 \text{mcd}/\text{m}^2$ まで減衰するのに要する時間

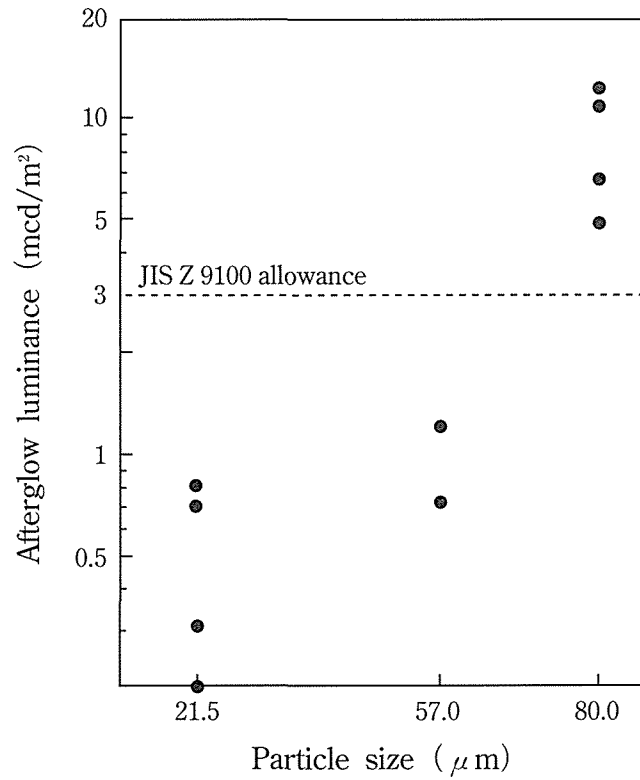


図3.8 光源照射後, 1.2ks経過後の $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 溶射皮膜の輝度

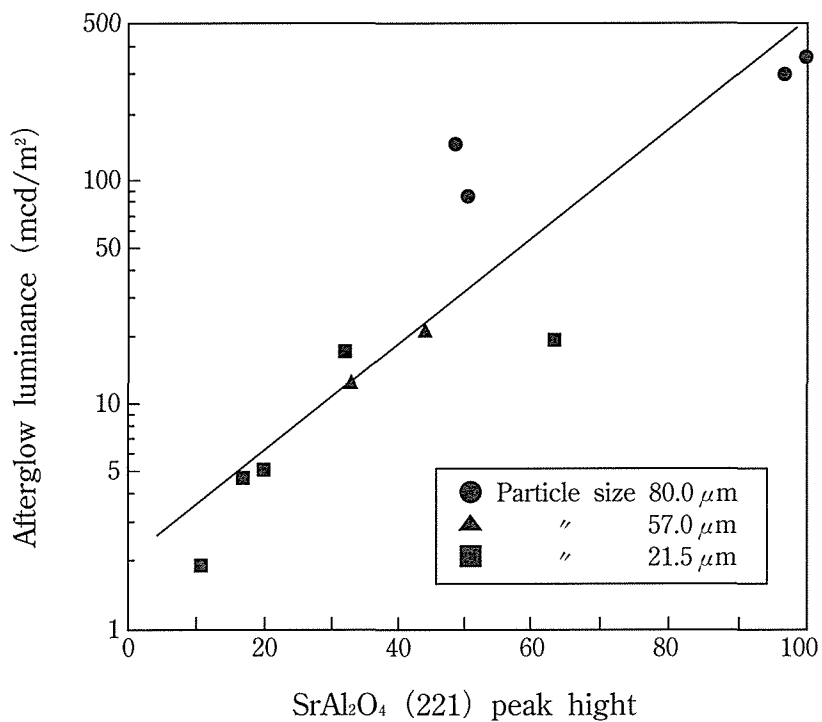


図3.9  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 溶射皮膜のX線ピークハイトと照射60s後の輝度との関係

### 3.3.4 熱発光特性

図3.10は、Ar+H<sub>2</sub>プラズマ溶射皮膜の365nm波長紫外線照射についてのグローカーブの例を示したものである。グローピークを示す温度は、白熱電球と365nm波長紫外線とも345Kであった。なお、蛍光体のグローピーク温度は約353Kである<sup>11)</sup>ことから、蛍光体は皮膜と比較して、より深い位置に高密度な捕獲準位を生成することが、より高密度でより長い残光を示す理由と考えられる。なお、加熱によっていったんエネルギーが放出されて基底状態になると、当然のことながら再加熱しても発光は起こらない。

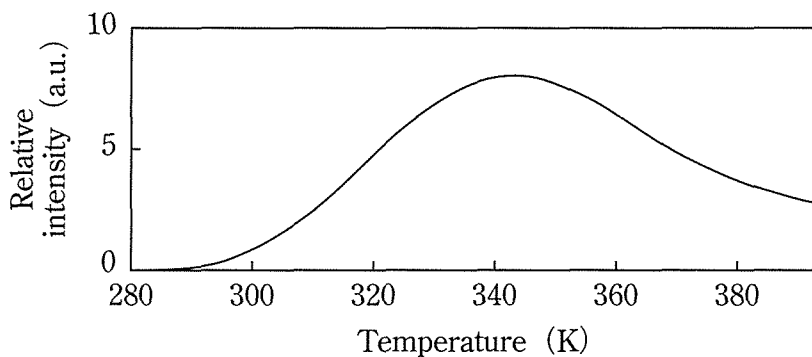


図3.10 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>溶射皮膜の熱発光特性 (粒径80.0 μm, 365nm紫外線励起)

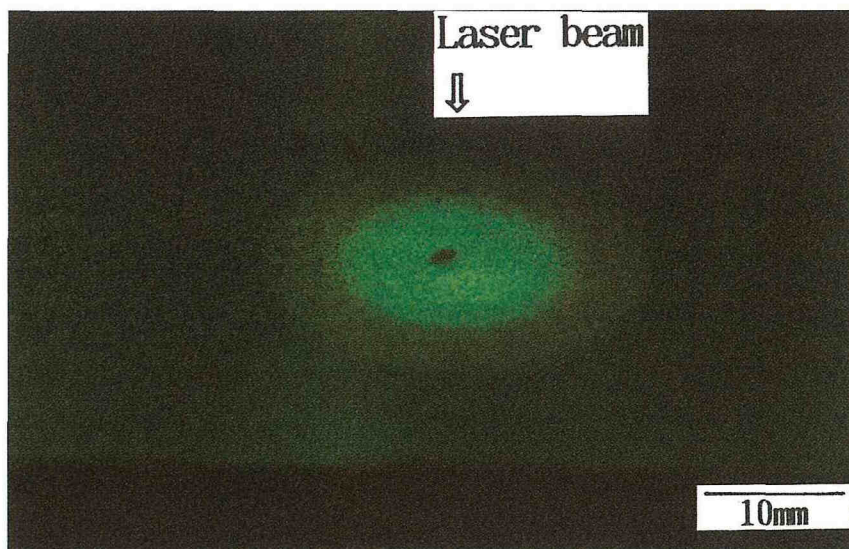
### 3.3.5 熱伝導の可視化への応用

溶射皮膜の熱発光機能を利用し、YAGレーザーによる表面処理や溶接時の熱影響領域を把握する目的で、SUS304基材へパルスYAGレーザーを照射した場合の熱伝導の可視化を検討した。

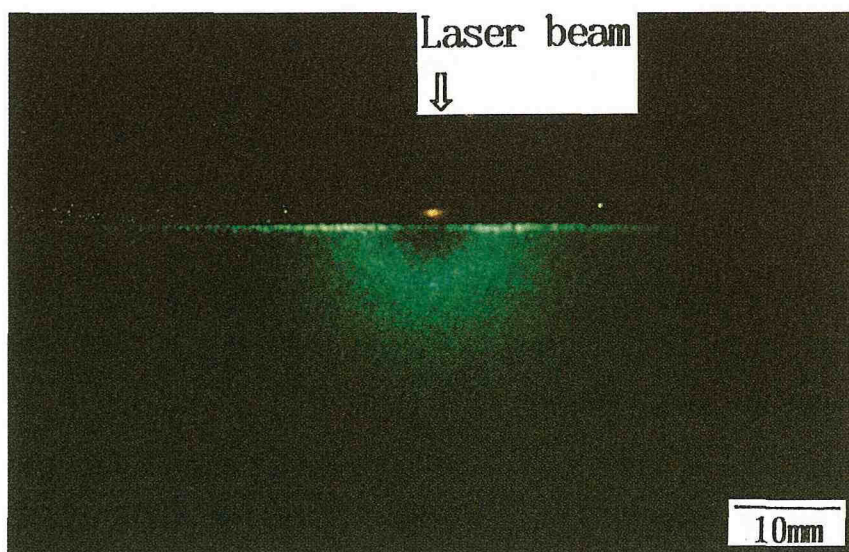
図3.11 (a), (b) はそれぞれ、表3.3の条件でパルスYAGレーザーを照射した後の皮膜の表面像と断面像をしたものである。表面においてはレーザー照射中心からX-Y軸方向に同心円状に、断面においてはZ軸方向に放射状に発光が広がり、レーザーの熱がこのような発光パターンに則して伝導したものと考えられる。なお、図3.11中のレーザー照射中心位置の暗黒部は、レーザーの熱によって捕獲されたエネルギーが完全に放出された基底状態にあるものと推測される。

室温 (293K) において、表面から深さ50mmまでの断面が受けた近似的な熱履歴について、E.M.BreinanとB.H.Kearの一次元熱伝導理論式<sup>13)</sup>により推定した結果、表面からの深さ  $z$  (mm) と溶射皮膜の熱発光におけるグローピーク温度 (345K) に到達する時間  $t$  (s) の間には次式の関係式が得られた。

$$t = e^{0.31z^{1.86}} \quad (z = 0 \sim 50\text{mm}) \quad \dots\dots\dots (3-4)$$



(a) Surface of spray coating



(b) Cross section of spray coating

図3.11 YAGレーザー照射によるSUS304基材への熱伝導の可視化

### 3.4 結 言

溶射によって長残光性を示す蛍光皮膜の形成を $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 蛍光体で試みた結果、次のような結果が得られた。

- 1) 皮膜の蛍光スペクトルのピーク波長は517nmでありJISの蓄光顔料規格 (K5120) を満足した。
- 2)  $t$ 秒後のりん光輝度を  $I$  ( $\text{mcd}/\text{m}^2$ )、初期輝度を  $I_0$  ( $\text{mcd}/\text{m}^2$ )、減衰定数を  $n$  とすると、残光特性式は  $I = I_0 t^{-n}$  で表され、残光特性が最良の皮膜では次の実験式が得られた。

$$I = e^{10.03} t^{-1.13}$$



- 3) 人間の肉眼で認識できる輝度 ( $0.32\text{mcd}/\text{m}^2$ ) までの減衰に要する時間は最良の皮膜で 31.0ksで、この時間は蛍光体の  $1/4$ 、ZnS:Cu蛍光体の約10倍であった。
- 4) JISの蓄光安全標識板 (Z9100) のりん光輝度規格を満足したものは、粒径の大きい80.0  $\mu\text{m}$ 蛍光体による皮膜に限られた。
- 5) 皮膜の結晶構造は蛍光体と同じ $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ 単相であった。初期輝度  $I$  ( $\text{mcd}/\text{m}^2$ ) と $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  (221) のX線回折ピークハイト $H$ の間に次の実験式が得られ、結晶化度が高い皮膜ほど残光特性は優れていた。

$$I = e^{0.06H+0.72}$$

- 6) 白熱電球と365nm波長紫外線で励起した皮膜は、345Kで最高の熱発光輝度を示した。
- 7) 皮膜の熱発光特性を応用して、パルスYAGレーザーの基材への熱伝導状況を可視化することができ、YAGレーザーによる表面改質や溶接時の熱影響領域の把握を可能とした。

## 参考文献

- 1) F.C.Palilla, A.K.Levine and M.R.Tomkus : J.Electrochem.Soc., 115, (1968), 642.
- 2) V.Abruscato : J.Electrochem.Soc., 118, (1971), 930.
- 3) T.Matsuzawa, Y.Aoki, N.Takeuchi and Y.Murayama : J.Electrochem.Soc., 143, (1996), 670.
- 4) 堀江讓, 田辺俊夫, 尾添伸明 : 溶接学会全国大会講演概要, No.40, (1987), 194-195.
- 5) 酒井禮男, 堀江讓 : 特許第1621477号 (1991).
- 6) 堀江讓, 小幡文雄, 近藤康雄, 松沢隆嗣 : 日本溶射協会誌, 36, 3 (1999), 145-150.
- 7) 堀江讓, 村山義彦, 松沢隆嗣 : 日本溶射協会第59回学術講演大会講演論文集, (1994), 1-4.
- 8) 堀江讓, 佐藤公紀, 井上英二 : 日本溶射協会第62回学術講演大会講演論文集, (1995), 38-39.
- 9) Franco Massazza : Chim.Ind. (Milan), 41 (1959), 114.
- 10) 松沢隆嗣, 青木康光, 竹内信義, 村山義彦 : 電気化学会, 65, 7 (1997), 547.
- 11) 松沢隆嗣, 竹内信義, 青木康充, 村山義彦 : 長残光性蛍光体の特性と応用, 第248回蛍光同学会講演予稿, (1993), 7-13.
- 12) DIN67510 Langnachleuchtende pigmente und Produkte.
- 13) 堀江讓, 佐藤公紀, 井上英二 : 日本溶射協会第62回全国講演大会講演論文集, (1995), 38-39.

## 第4章 クロミック溶射皮膜の研究

環境に応じて物質の色が可逆的に変化する現象は、クロミックまたはクロミズムと呼ばれている<sup>1)</sup>。光によって起こるクロミックをホトクロミック、光と同じ電磁波の一種であるX線によるものをX線クロミックという。さらに、温度によって色が変わるものをサーモクロミック、圧力の変化で色が変わるものをピエゾクロミック、電圧で色が変わるものをエレクトロクロミックと呼んでいる。

物質はその分子構造に由来する特定の波長の光だけを吸収し、固有の色調を呈することになる。クロミック性を示す物質は、環境によって分子構造が変化し、これに伴って吸収する光の波長が変わることにより色の変化が生まれることになる。つまり、環境の変化により、基底状態にある分子のHOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 準位にある電子が、LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 準位に跳び上った励起状態となり、この分子構造の変化が色調を変えることになる。ホトクロミックの場合には、分子がHOMO準位とLUMO準位のエネルギー差に等しいエネルギーを持つ光を吸収して励起状態となり、基底状態と励起状態とのエネルギー差が大きいほど吸収される光の波長は短くなり、したがって、物質の表面で反射される光は長波長のものとなり、これに則した色調となる。

本章では、第1節において蛍石溶射皮膜のX線クロミック性を、第2節においてWO<sub>3</sub>溶射皮膜のエレクトロクロミック性を明らかにする。

### 第1節 X線クロミック溶射皮膜の研究

#### 4.1.1 緒言

CaF<sub>2</sub>:Mn, LiF, BaFBr:Er<sup>2+</sup>などのハロゲン化物や一部のガラス類は、X線や放射線を照射すると、被曝を受けた箇所が着色したり、紫外線や熱の刺激によって蛍光を発する<sup>2)~4)</sup>。このような現象を応用してX線や放射線の強度を測定する方法には、次のような三種類の検出法がある。

#### I) X線、放射線被曝による着色度を測定するガラス線量計法

水晶のような結晶体および、ガラスのような透明で電気の絶縁物質に放射線を照射すると着色する。この現象を利用したものにガラス線量計がある。検出体に用いるガラスには、コバルトガラス、銀活性化ガラス、ホウケイ酸ガラスなどあり、着色によって光の吸収に変化が起こるのを比色計や分光光度計で測定する。

#### II) X線、放射線被曝部を紫外線で刺激し、発生する蛍光強度を測定する蛍光ガラス線量計法

アルカリアミノ燐酸塩ガラスは放射線被曝後、紫外線で刺激すると蛍光を発する。この蛍

光量はガラスに吸収された放射線量に比例する。この現象を利用したものに蛍光ガラス線量計がある。等量のLiPO<sub>3</sub>とAl(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>からなる基体ガラスにB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%), AgPO<sub>3</sub> (7%) を加えた検出体を用い、放射線照射後、紫外線 (360nm) で刺激して蛍光 (640nm) を発生させ、これを光電子増倍管で増幅して蛍光量を測定する。

### Ⅲ) X線, 放射線被曝部を加熱し, 発生する蛍光強度を測定する熱蛍光線量計法

ある種の固体に放射線を照射し, 後に加熱すると熱ルミネッセンスを発する。この熱ルミネッセンスが放射線被曝量に比例することから線量を知ることができる。この方法は熱蛍光線量計法 (TLD: Thermoluminescence dosimeter) と呼ばれ, 放射線が被曝された生体等価型検出体 (BeO, LiF) や環境モニター用の低線量測定型検出体 (CaSO<sub>4</sub>:Tm, CaF<sub>2</sub>:Mn, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Tb) を473~673Kに加熱し, 発生した熱ルミネッセンスを光電子増倍管で測定する。

本節では, X線被曝情報を記憶する材料の開発を目的に, CaF<sub>2</sub>を主成分とする蛍石の溶射皮膜について, 上記のⅠ)~Ⅲ) のX線および放射線被曝線量計の測定原理である被曝箇所の着色現象および紫外線刺激や加熱により蛍光発光しながら退色するクロミック現象を検討した<sup>5)</sup>。

## 4.1.2 実験方法

### 4.1.2.1 溶射粉末および溶射条件

溶射粉末は製鋼に用いられる蛍石を粉碎・分級 (44~105 μm) してつくったもので, 表4.1.1に示す三種類のを供試した。高品位粉末は蛍石の結晶質部分のみを選別し, 精製したものでCaF<sub>2</sub>の純度が高い。一方, 低品位粉末は蛍石原鉱をそのまま調製したもので, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの長石分が多い。

溶射はArプラズマの22kW, 溶射距離100mmの標準条件で行い, 基材はSUS304で, 膜厚は100~200 μmとした。

表4.1.1 溶射粉末の化学成分 (wt%)

Powders	CaF <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O
High quality	95.56	3.77	0.28	0.00	0.39
Medium quality	82.12	15.35	1.87	0.07	0.85
Low quality	56.21	27.72	11.05	3.89	1.14

### 4.1.2.2 X線照射による着色方法

X線照射による着色実験には二種類の線源を用いた。一方は軟X線透過試験用Wターゲット

トの連続X線（60kV-5mA，最短波長0.207Å）を，他方はX線回折用Cuターゲットの特性X線（30kV-40mA，K $\alpha$  1.542Å）を照射した。

#### 4.1.2.3 材料分析法および着色度測定法

溶射粉末と皮膜の化学成分はEDX（堀場製作所製：EMAX-3000）で分析を行い，X線回折装置（島津製作所製：XD-3A）で結晶相を同定した．皮膜の熱重量変化はTG（リガク製：TSA100）で測定した．X線照射による着色度は，スペクトルアナライザー（日立製作所製：U-3200）で色差と可視光吸収スペクトルを測定した。

#### 4.1.3 実験結果および考察

##### 4.1.3.1 蛍石の溶射性

図4.1.1は高品位溶射粉末と皮膜のEDXによる化学成分の分析結果である．溶射粉末ではCaとSiが，皮膜ではCaのみが検出された．図4.1.2はこれらのX線回折結果である．蛍石を溶射すると主成分であるCaF<sub>2</sub>は安定な形で存在し，不純物のCaCO<sub>3</sub>（calcite）は減少し，SiO<sub>2</sub>はほとんど認められなくなった。

図4.1.3に皮膜表面のSEM像を示す．主成分のCaF<sub>2</sub>の融点，沸点はそれぞれ1646K，2773Kであり，実用化されているプラズマ溶射材料に比べて低い．スプラットは扁平に形成されて積層状態は良好であるが，粒内に微細なクラックの発生が認められる。

SiO<sub>2</sub>は粉末品位に関係なく，溶射すると図4.1.4のように激減する．X線回折やEDX分析で製鋼スラグ反応<sup>6),7)</sup>で生成するCaF<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>やCaO·SiO<sub>2</sub>の存在が確認できないことから，このようにSiO<sub>2</sub>が激減するのは，粉末中の一部のCaF<sub>2</sub>がプラズマの熱で，式(4-1)のような分解反応<sup>8)</sup>を起こし，これによって生成したFとSiO<sub>2</sub>が式(4-2)にしたがって，沸点の低いSiF<sub>4</sub>（233K）を形成し，気化するためと考えられる。

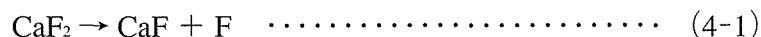


図4.1.5は，高品位粉末による皮膜の熱処理による結晶性の変化を示したもので，CaF<sub>2</sub>は熱処理により配向性を増す．CaCO<sub>3</sub>は温度が高くなるにつれて量が減少する傾向を示した．この皮膜の熱分析の結果，673K付近から重量の減少が認められることから，この現象は式(4-3)の熱分解反応によってCaCO<sub>3</sub>がCaOに変化するためと考えられる。



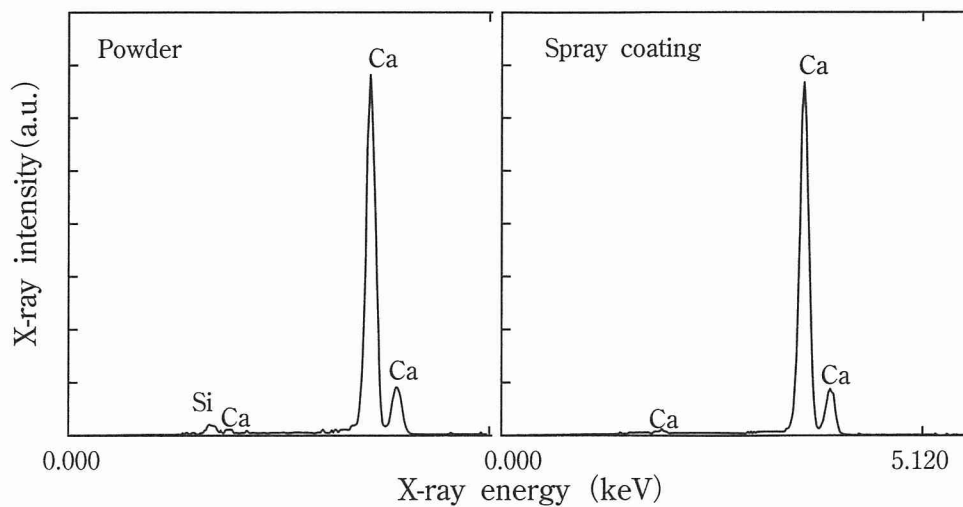


図4.1.1 高品位粉末と蛍石溶射皮膜のEDXスペクトル

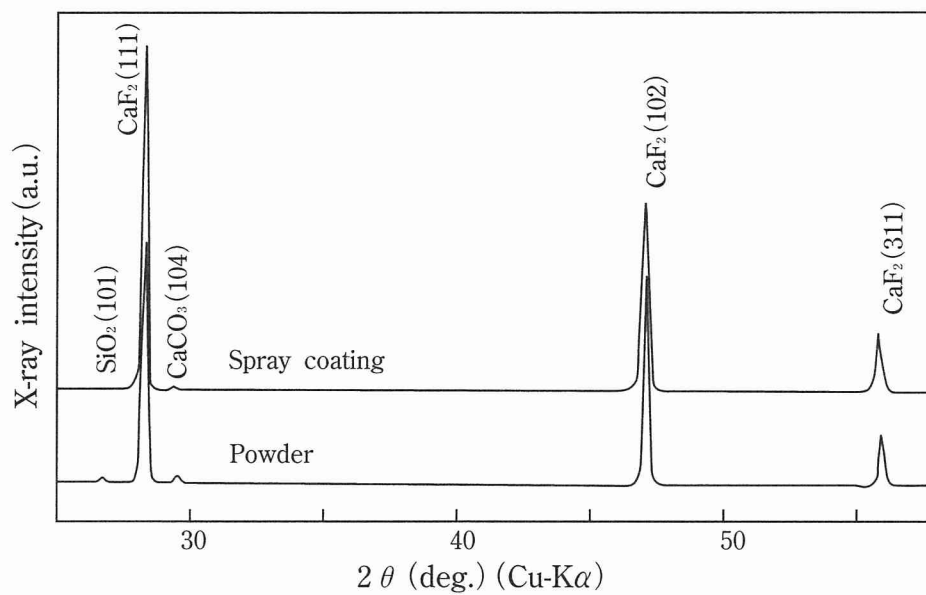


図4.1.2 高品位粉末と蛍石溶射皮膜のX線回折図

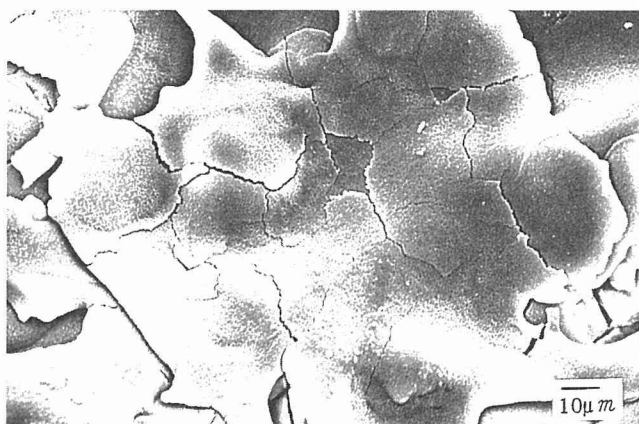


図4.1.3 高品位粉末による蛍石溶射皮膜表面のSEM像

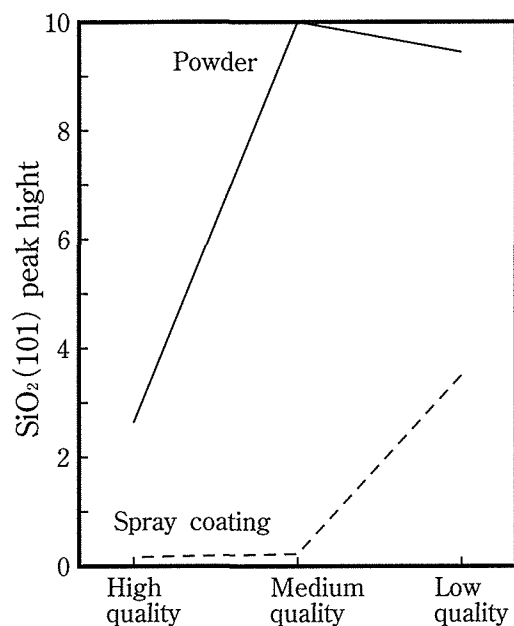


図4.1.4 蛍石溶射によるSiO<sub>2</sub>量の変化

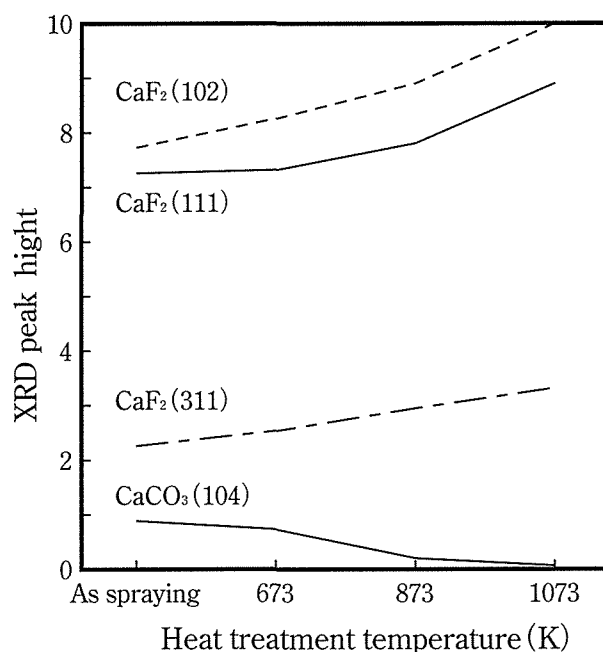


図4.1.5 高品位粉末による蛍石溶射皮膜の熱処理による結晶性の変化

#### 4.1.3.2 X線クロミック性

図4.1.6にX線回折用Cuターゲット線源で着色した状況を示す。線源の格子パターンなどのX線強度分布に関する情報が得られた。図4.1.7は、軟X線でプラスチック製のプリント基板を皮膜表面に透過転写したものである。

図4.1.8は、未照射のものと軟X線で着色したものの表面をスペクトル分析した結果である。

未照射状態では全波長にわたりスペクトルが平坦で白色に近い。X線で着色したものは、535nmに最大の吸収スペクトルを持ち、赤紫色を呈する。なお、粉末の品位の違いによるスペクトルの差は認められなかったが、高品位なものほど白色度が強く、鮮明に着色した。

X線や $\gamma$ 線などの電磁波は、物質の原子核に対してより、その回りの電子雲に対して作用する特徴があり、電子を放出したり正孔をつくる。X線により溶射皮膜が着色する現象は、照射によって生じた点状欠陥が電子または正孔を捕らえるため、また、照射によって励起された電子が前からあった格子欠陥に捕らえられ、これらが着色中心となり、可視光や紫外、赤外部の吸収帯をつくるためと考えられる<sup>9)</sup>。

着色したものは紫外線（254nm）刺激や加熱により蛍光発光しながら退色し、色が可逆的に元に戻るクロミック性を示した。X線照射したものを暗室内で加熱すると、338K付近から蛍光発光し、393K以上で完全に退色することが確認できた。このことから、着色部には熱ルミネッセンス性があることが分かった。

このように溶射皮膜がX線の照射を受け、電子及び正孔が励起されて格子欠陥に補足された励起状態、すなわち着色状態にあるものに紫外線や熱を加えると蛍光を発生して消色する機構は、格子欠陥に捕らえられていた電子がこれらのエネルギーによって解放され、正孔と再結合して基底状態に戻るためと考えられる<sup>2)</sup>。

熱処理後、X線で着色した皮膜の最大吸収を示す波長は535nmであり、本質的には熱処理しないものと変わりなかった。図4.1.9は、高品位粉末による皮膜を673～873Kに熱処理し、軟X線で着色させたものの反射率を示したものである。熱処理温度が高くなるほど反射率が大きくなり、着色は不鮮明となった。図4.1.5に示すように熱処理すると結晶性が増し、安定化するにもかかわらずこのような傾向を示すのは、着色中心をなす構造欠陥と関連があるものと考えられる。

なお、X線より波長の短い電磁波である<sup>60</sup>Co $\gamma$ や、波長の長い紫外線の照射では着色は認められず、波長選択性が認められた。発錆や吸湿を防止する目的で、ウレタン樹脂やスチロール樹脂で封孔処理したものにもX線クロミック性は認められた。

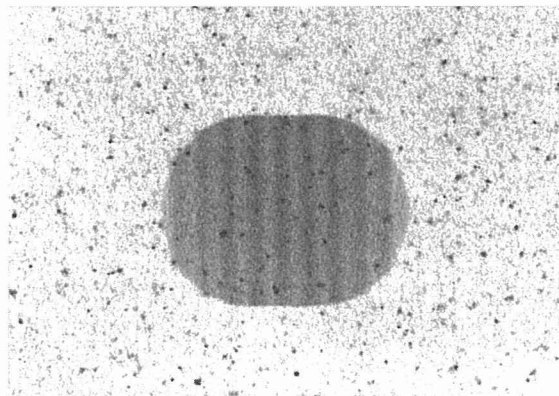


図4.1.6 X線回析用Cuターゲットの蛍石溶射皮膜表面への線源パターンの転写像

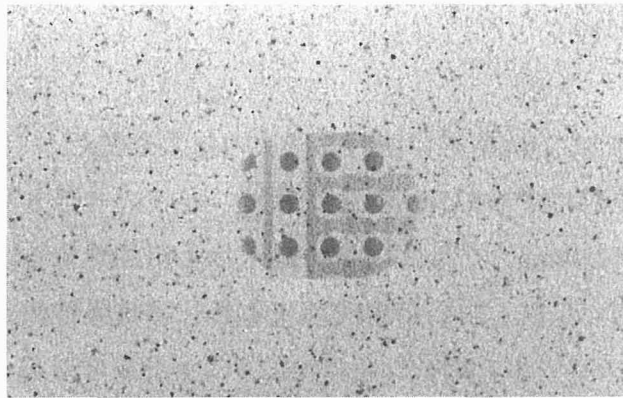


図4.1.7 軟X線による蛍石溶射皮膜表面へのプリント基板透過転写像

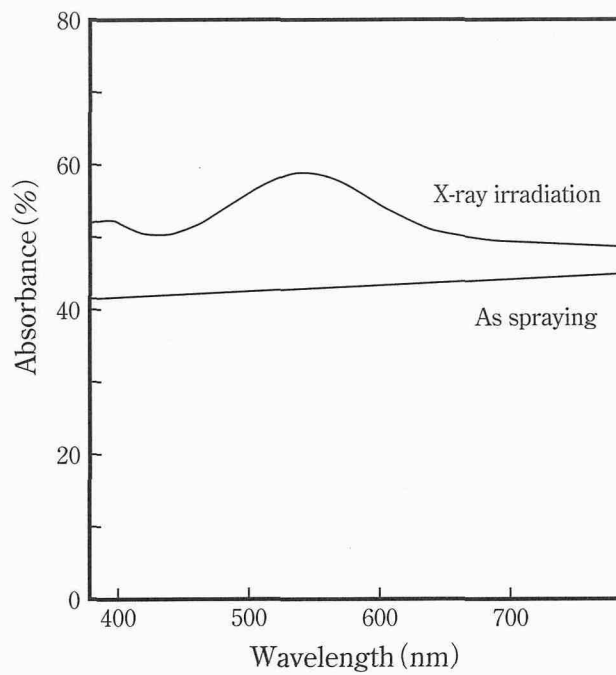


図4.1.8 高品位粉末による蛍石溶射皮膜のX線照射による可視光吸収スペクトル

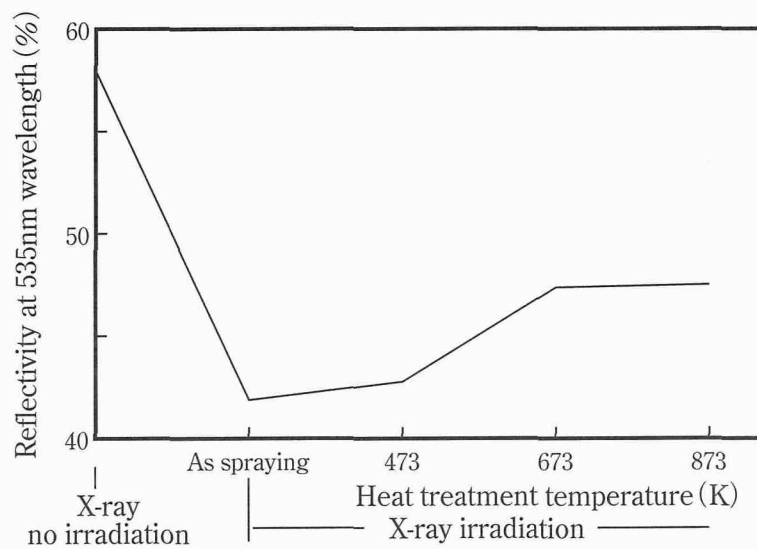


図4.1.9 高品位粉末による蛍石溶射皮膜における熱処理温度とX線照射面の反射率の関係



#### 4.1.4 結 言

CaF<sub>2</sub>を主成分する蛍石をSUS304基材に溶射し、次の結果を得た。

- 1) 溶射皮膜はX線照射により535nm波長に最大の吸収スペクトルを持ち、赤紫色に着色し、これを紫外線（254nm）で刺激したり393K以上に加熱すると色が元に戻るクロミック性を示すことが認められ、蛍石溶射皮膜によりX線被曝情報を記憶させることを可能とした。
- 2) 着色部は338Kで熱ルミネッセンス性を示したり、紫外線（254nm）刺激で蛍光を発光することが認められた。
- 3) 蛍石中に不純物として存在するSiO<sub>2</sub>は、溶射によりほとんどなくなり、高純度な皮膜が生成されることが認められた。

#### 参考文献

- 1) 東京都立大学工業化学科分子応用科学研究会編：化学が作る驚異の機能材料，(株)講談社，(1993)，24.
- 2) 小原毅，油井多丸：放射線工学入門，工学図書(株)，(1973)，78，88.
- 3) 松下電器産業(株)，松下産業機器(株)編：TLDによる線量測定とその応用，(1980)，2.
- 4) M.Sonoda, M.Takano, J.Miyahara, H.Kato：Radiology, 148,3 (1983), 833.
- 5) 堀江讓，田辺俊夫：日本溶射協会第50回学術講演大会講演論文集，(1989)，95－100.
- 6) L.Hillert：Acta Chem.Scand., 20,2 (1966), 295.
- 7) 日本鉄鋼協会編：製鉄製鋼法，(株)地人書館，(1963)，206.
- 8) エヌ・ペ・ガルキン：データブック無機ふっ化物の主要性質便覧，日ソ通信社，(1979)，138.
- 9) セラミックス材料技術集成委員会編：セラミックス材料技術集成，(株)産業技術センター，(1979)，494.

## 第2節 プラズマ溶射によるエレクトロクロミックディスプレイの製作

### 4.2.1 緒言

エレクトロクロミズム（以下ECと略す）は、J.R.Plattにより1961年に始めて定義されたもので、広い意味では電界または電気化学現象によって物質の光吸収（色）または発光のスペクトルが可逆的に変化する現象を総称する<sup>1)</sup>。EC現象は、酸化還元反応に代表される電流作用によるものと、シュタルク効果に代表される電界作用によるものとに大別される。電流作用によるものは室温付近で、低い駆動電圧でEC現象が起こるが、電界作用によるものは高温状態で高電圧が必要とされ、現状では、前者がデバイスへ応用されている。

表4.2.1に代表的な酸化還元反応型の無機系EC材料を示す<sup>2),3)</sup>。物質のエネルギー帯構造からみて、物質に色が現れる条件は $E=h\nu$ の関係から、そのバンドギャップは1.7eV以上で、可視光線の波長領域に吸収が現れることが必要とされている<sup>4)</sup>。無機系EC材料で最もよく研究されている $WO_3$ のバンドギャップは2.5eV<sup>5)</sup>であり、この吸収端波長<sup>6)</sup>は496nmで、可視光域にある条件を満足している。代表的な有機系EC材料はピオロゲン誘導体や希土類ジフタロシアニンである<sup>2)</sup>。

電解液中で酸化還元反応にともない、電極が可逆的に着色変化する現象を利用した表示素子をエレクトロクロミックディスプレイ（以下ECDと略す）素子と呼んでいる。この素子は自然光を選択吸収して拡散反射するために自然の色に近く、ディスプレイを長時間見ても眼の疲労が少ない。また、着色が拡散反射であるために、液晶のように表示を見る方向によってその見え方が異なるという視覚依存性がない。さらに、電源を切っても表示内容がメモリーされる機能も持ち合わせている。ECのこのような特徴を生かして、表示材料として株価・通貨レート表示パネルや高圧送電線の漏電検知器が、調光材料として自動車の防眩ミラーや調光ガラスの開発が進められている<sup>7)</sup>。

ECD素子は外部からの還元反応による電流作用で充電され、二次電池<sup>8),9)</sup>となり、表示電極と対極との間には電位差が発生し、電源を切っても電位差が保存される。 $WO_3$ 系ECD素子の製作はスクリーン印刷による方法<sup>10)</sup>や、透明導電性ガラス基板上のITO膜に真空蒸着やスパッタリング、熱CVDで成膜する方法<sup>11)</sup>が報告されているが、本節では、これらの方法とまったく異なるプラズマ溶射による製作法を明らかにするとともに、作製した $WO_3$ 溶射皮膜のEC特性を検討した<sup>12)</sup>。

表4.2.1 無機系EC材料（酸化還元反応型）<sup>2),3)</sup>

Materials	Change of color		Processing*
	Cathode (Oxidation)	↔ Anode (Reduction)	
WO <sub>3</sub>	dark blue	yellow	1,2,3,4
MoO <sub>3</sub>	blue	yellow	2,3,4
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	green	yellow	1,2,4
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	dark blue	colorless	1,2
TiO <sub>2</sub>	black blue	colorless	4
RhO <sub>2</sub>	yellow	brown	1,2
Ir <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	colorless	black blue	1,2
NiOOH	colorless	dark blue	2
MnO <sub>x</sub>	colorless	black	2
CoO <sub>x</sub>	red purple	black gray	2
InN	yellow	gray	1

\* 1 : Vacuum evaporation, Sputtering, 2 : Electrodeposition,  
3 : Complex reaction, 4 : Colloid, Sol-gel processing

## 4.2.2 実験方法

### 4.2.2.1 溶射粉末および溶射条件

表4.2.2にWO<sub>3</sub>ECD素子の製作に供した粉末の化学成分とプラズマ溶射条件を、図4.2.1に粉末の外観SEM像を示す。粉末の色調は黄色を呈し、平均粒径が75 μmの溶融・破碎により製造された高純度タイプのものである。

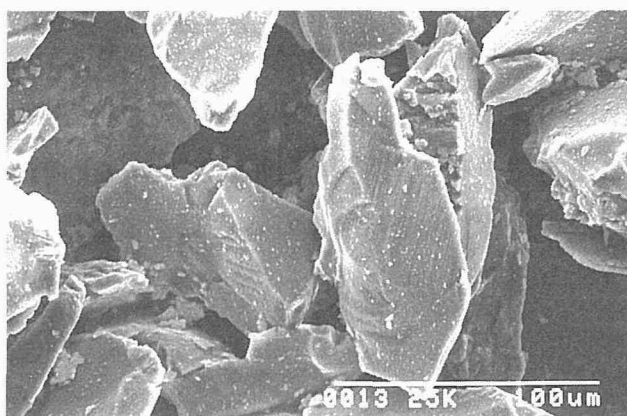


図4.2.1 WO<sub>3</sub>溶射粉末のSEM像

表4.2.2 溶射粉末の化学成分と溶射条件

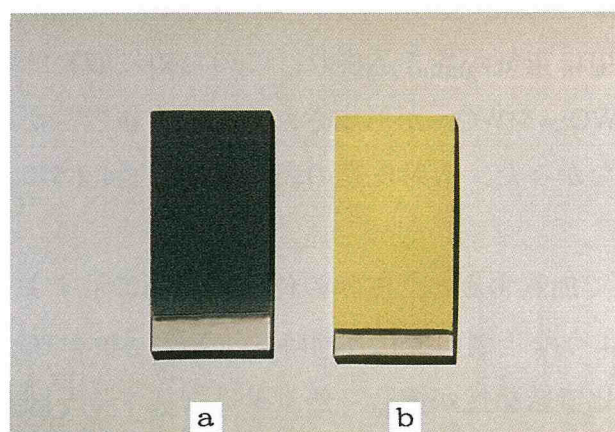
Powder	Chemical composition (wt%)		
	WO <sub>3</sub> 99.99	Fe 0.001	Mo 0.0005
Spray conditions	Operating gas	: Ar (35 ℓ /min)	
	Powder carrier gas	: Ar (4.5 ℓ /min)	
	Electrical output	: 22kW	
	Spray distance	: 100mm	

#### 4.2.2.2 材料分析法および分光測定法

溶射粉末と皮膜の結晶構造はX線回折装置（島津製作所製：XD-3A）で同定した．皮膜の熱重量変化はTG（リガク製：TSA100）で測定した．EC現象による着色部の吸収スペクトルはスペクトルアナライザー（日立製作所製：U-3200）で測定した．

#### 4.2.2.3 ECDセルの構造

製作したECD素子は、図4.2.2に示すように透明導電性ガラス基板（50<sup>L</sup>×25<sup>W</sup>×1<sup>T</sup>mm）のITO膜上にWO<sub>3</sub>を膜厚50～100 μmにプラズマ溶射したものである．図4.2.2中の a は溶射のままの状態の暗青色のもの， b はこれを大気中で773Kに加熱酸化処理したもので、粉末と同じ黄色を呈し、これをECD素子とした．ECDセルの構造は、図4.2.3に示すようにECD素子を陰極に、カーボンロッド（Φ8×5<sup>L</sup>mm）を陽極に配置し、0.1molH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解液中で電極間に直流電圧を負荷する構造である．着色した表示素子を元の色に戻すために逆極性に切り換えるスイッチが設けてある．



a : As spraying  
b : 773K heat treatment

図4.2.2 透明導電性ガラス基板にWO<sub>3</sub>を成膜した状態

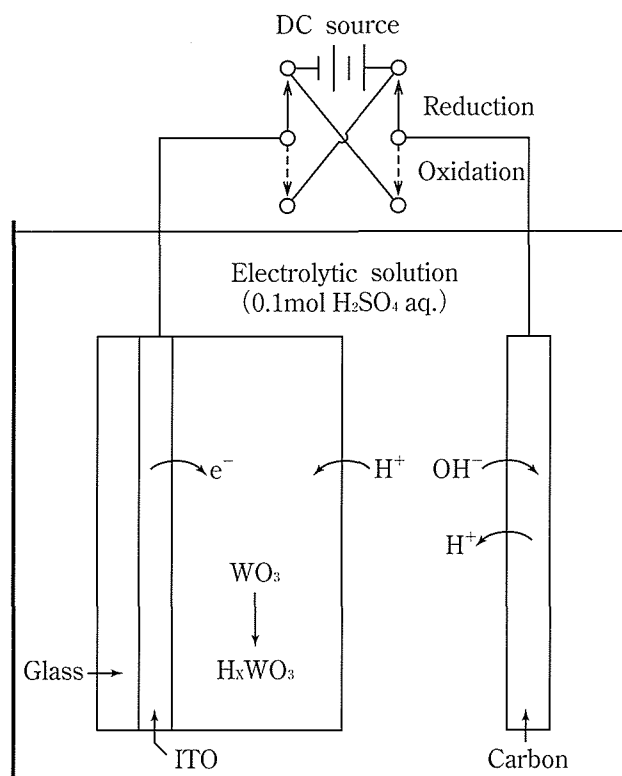


図4.2.3 WO<sub>3</sub>ECDセルの構造

## 4.2.3 実験結果および考察

### 4.2.3.1 溶射皮膜の性質

最も一般的な成膜方法である高周波スパッタリング法によるWO<sub>3</sub>の薄膜は、無色透明の非晶質<sup>13)</sup>である。一方、溶射皮膜は有色で、図4.2.4のX線回折図に示すように、粉末と同じ斜方晶のWO<sub>3</sub> (ASTM 20-1324) 単相で、溶射皮膜は粉末に比べて結晶性が劣っていた。溶射の際に、プラズマフレーム中に空気が巻き込まれ、このために酸素解離が起こり、ノンストイキオメトリ化合物であるWO<sub>2.99</sub>やWO<sub>2.97</sub>が形成されるという報告<sup>14)</sup>があるが、本実験ではこれらの相の生成は確認されなかった。溶射皮膜の表面組織を図4.2.5に示す。その硬さはHV565であった。

皮膜を大気中で773Kまで加熱すると、皮膜の色は図4.2.6に示すように、暗青色→青→黄緑→黄色に変化する。このような色調の変化と同時に、X線回折やTG分析の結果からも明らかのように、加熱による酸化で結晶性が増し、熱重量は増加する。図4.2.7に示すように、比抵抗は加熱により約10<sup>3</sup>倍増加した。溶射のままの状態の皮膜の比抵抗は10<sup>-2</sup>Ω・mオーダー、加熱した状態の皮膜では10<sup>3</sup>Ω・mオーダーで、どちらの皮膜も比抵抗からの分類<sup>15)</sup>では半導体に属する。

溶射出力や溶射距離も電気抵抗に影響を及ぼした。電気抵抗は、 $\text{WO}_3$ 溶射皮膜にEC機能を発揮させるために溶射後に行う酸化熱処理の難易を左右する皮膜の酸素解離度の目安となる。すなわち、15~28kWの溶射出力範囲では、出力が大きくなると電気抵抗は直線的に20.0%減少した。また、80~200mmの溶射距離範囲では、80~150mmまでの電気抵抗の減少率は10.0%であったが、距離が200mmになると98.4%も減少した。これらの電気抵抗が減少する傾向は、溶射出力が過大な場合は過熱による粉末の熱分解、また、溶射距離が過大な場合はプラズマフレーム中への空気の巻き込みによる酸素解離現象の影響によるものと考えられる。

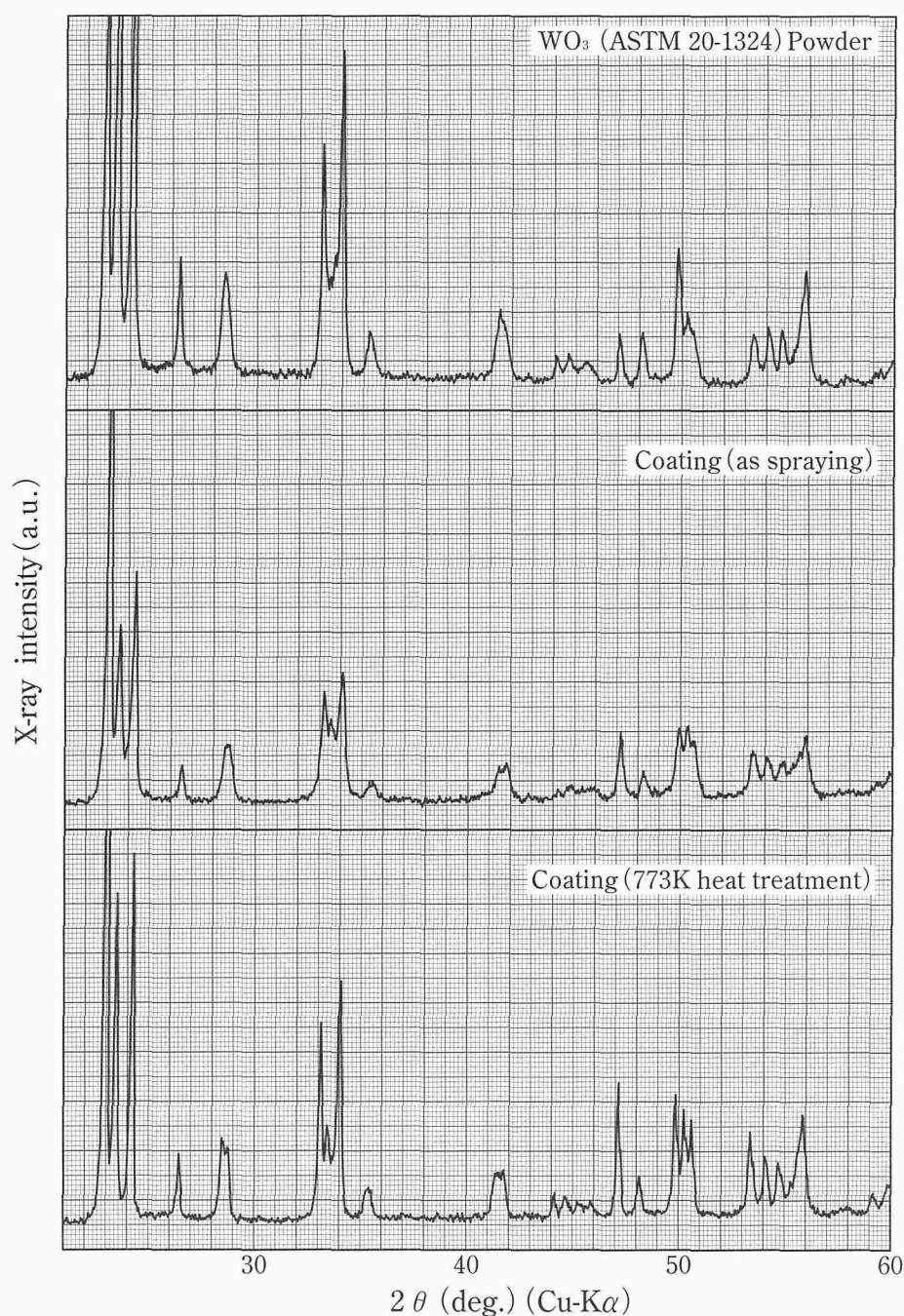


図4.2.4  $\text{WO}_3$ 溶射粉末，皮膜および773Kの熱処理をした皮膜のX線回折図

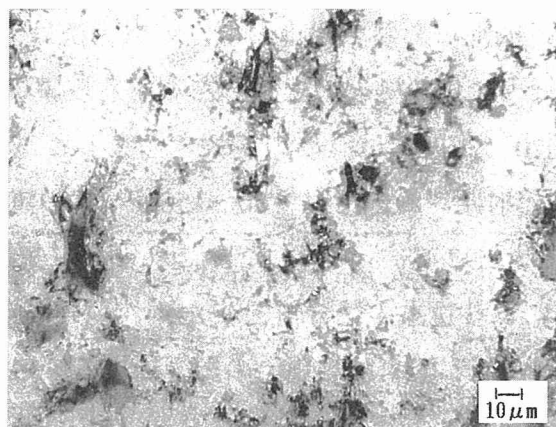


図4.2.5 WO<sub>3</sub>溶射皮膜の顕微鏡組織

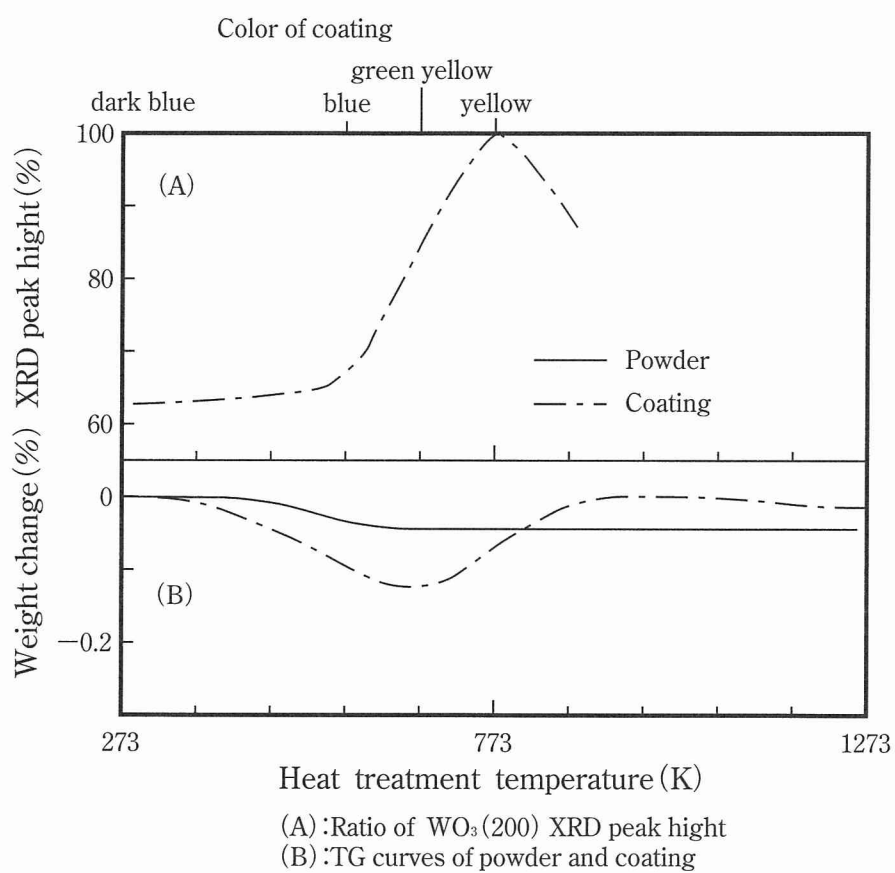


図4.2.6 溶射粉末とWO<sub>3</sub>溶射皮膜の加熱による物質の変化

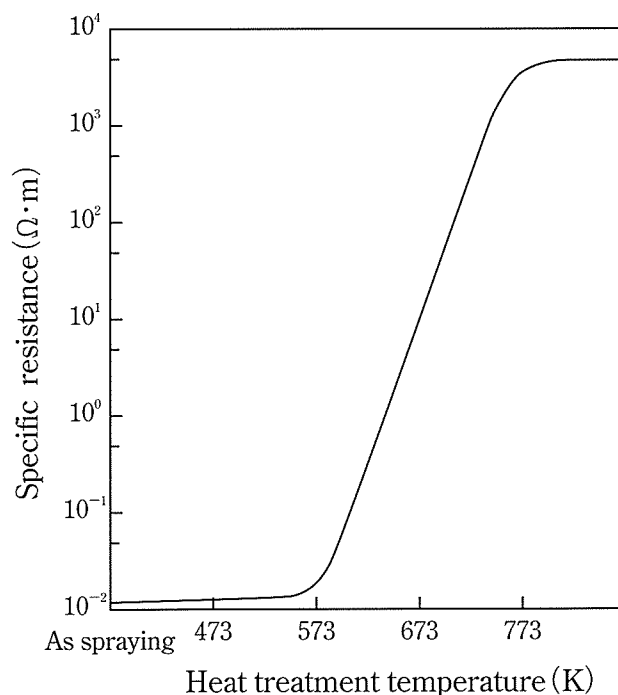


図4.2.7 WO<sub>3</sub>溶射皮膜の加熱にともなう比抵抗の変化

#### 4.2.3.2 ECD素子の特性

図4.2.8の a, b はそれぞれ, ECD素子のEC反応前の状態と, 反応後に色に変化した状態を示したものである. 図4.2.9は, これら a, b 状態の皮膜の可視光吸収スペクトルを分析した結果である. a のEC反応前の状態では, 480nm付近に吸収端が存在し, それはWO<sub>3</sub>のバンドギャップ2.5eV<sup>5)</sup>の吸収端波長に一致する色調の黄色を呈する. b の反応後の状態では, 全波長にわたり吸収が大きく暗青色を呈する. 反応後の吸収スペクトルは, 電解液にLiClO<sub>4</sub>-PCを用いて, WO<sub>3</sub>格子にLi<sup>+</sup>を入れたECDとほぼ同じ光吸収特性<sup>16)</sup>を示していた. このように, WO<sub>3</sub>がEC反応後に暗青色を呈するのは, 吸収スペクトルを1500nm付近に極大を持つIT (intervalence transition) 吸収のすそが可視部にもおよび<sup>3)</sup>, W原子の電子配置は1s<sup>1</sup>から5d<sup>4</sup>6s<sup>2</sup>, W<sup>5+</sup>やW<sup>6+</sup>の5d殻の電子のエネルギーレベルのエネルギーギャップに起因するためと考えられている<sup>17)</sup>.

WO<sub>3</sub>はW<sup>6+</sup>イオンとO<sup>2-</sup>イオンが1対3の割合で結合したペロブスカイト型の結晶構造であり, 図4.2.10のように立方体の8個の頂点を占めるW<sup>6+</sup>イオンと12の辺を占めるO<sup>2-</sup>イオンとから構成されている<sup>18)</sup>. 立方体の格子の中心には空洞があり, この空洞が占拠されていないa状態のECD素子は黄色である. ここで, H<sup>+</sup>イオンを含む溶液中でECD素子をマイナス極として電圧をかけると, 式(4-4)<sup>8)</sup>の右方反応が起こり, 図4.2.10(b)のようにECD素子に電子が注入される.





この時、電氣的に中性を保つため、電解液側から格子の空洞部に $H^+$ イオンが入り、タングステンブロンズと称される $H_xWO_3$ が形成される。このような状態は、あたかも中心に陽子を持ち、まわりを電子が回っている水素原子と同じような構造で、プラスイオンのまわりを運動する電子は赤色の光から赤外線に近い領域の光を選択的に吸収し、補色の暗青色を呈する。このように、 $WO_3$ にEC現象が起こるメカニズムは、電子とイオンが対になって結晶格子内を出入りする式(4-4)の酸化・還元反応によるものである。図4.2.11は、直流3Vでカソード還元した場合の反応に伴う消費電力を示したものである。消費電力P(W)と反応時間T(s)の関係は、式(4-5)で与えられ、相関係数Rは0.99である。

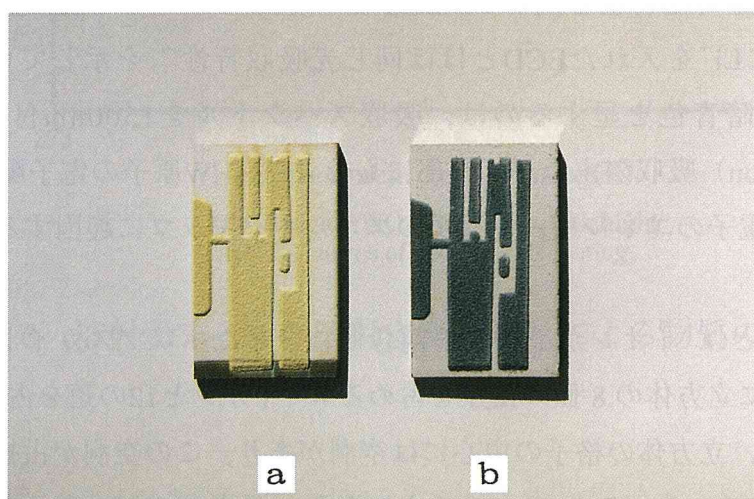
$$P = 8 \times 10^{-14} T^4 - 7 \times 10^{-11} T^3 + 3 \times 10^{-8} T^2 - 6 \times 10^{-6} T + 2.8 \times 10^{-3} \quad \dots (4-5)$$

式(4-4)の右方反応に従って、 $H_xWO_3$ が形成され着色が進むにつれて、流れる電流は減少し飽和する。この際、投入電力の約22.9%がECD表示極に蓄えられ、着色がメモリーされた。

図4.2.12は、通電直後の還元電圧と電流密度の関係を示したものである。ここで、電流密度をJ(A/m<sup>2</sup>)、還元電圧をE(V)とすると、これらの間には式(4-6)の関係(R=0.99)が成立し、電圧が2V以上では抵抗が急激に減少して電流が流れやすくなり、EC現象の応答が速くなる。

$$J = e^{-5.32} E^{2.78} \quad \dots (4-6)$$

抵抗の電圧依存性を示す電圧係数は、1~2Vの範囲で-66.7%/V、2~5Vの範囲で-27.1%/Vである。したがって、あまり電圧が低すぎると還元反応は起こらなくなる。本実験では1V程度からEC現象が確認できたが、その場合、電流密度が小さ過ぎて応答性に問題があった。着色した色を元に戻す方法には、逆極性にしたり、極間を短絡させる方法の他に、温度を与えて $H^+$ イオンを追い出す方法も可能である。



a : Before reaction  
b : After reaction

図4.2.8  $WO_3$ ECD素子の着色状況

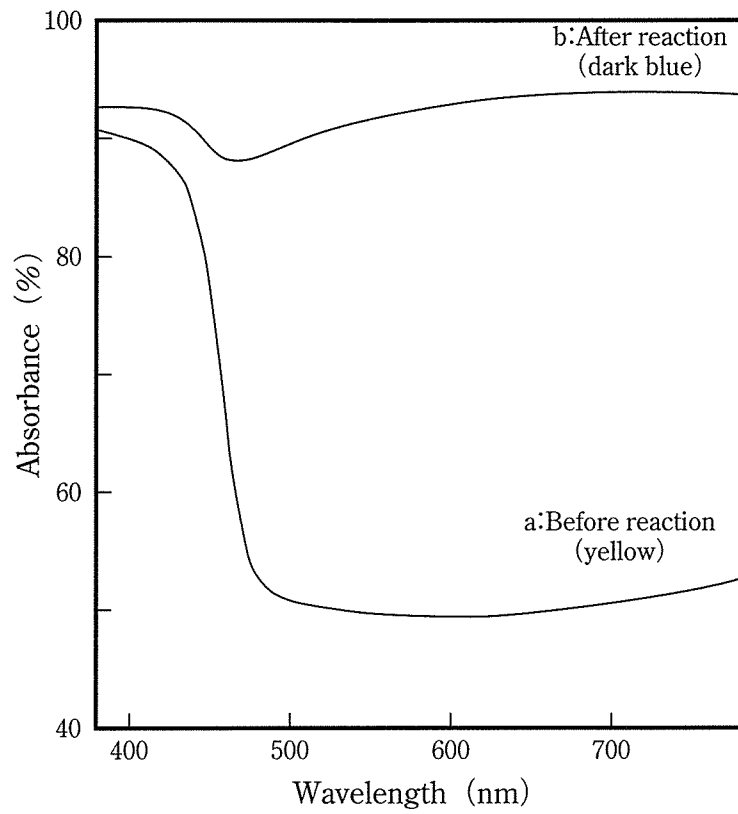


図4.2.9 WO<sub>3</sub>ECD素子の可視光吸収スペクトル

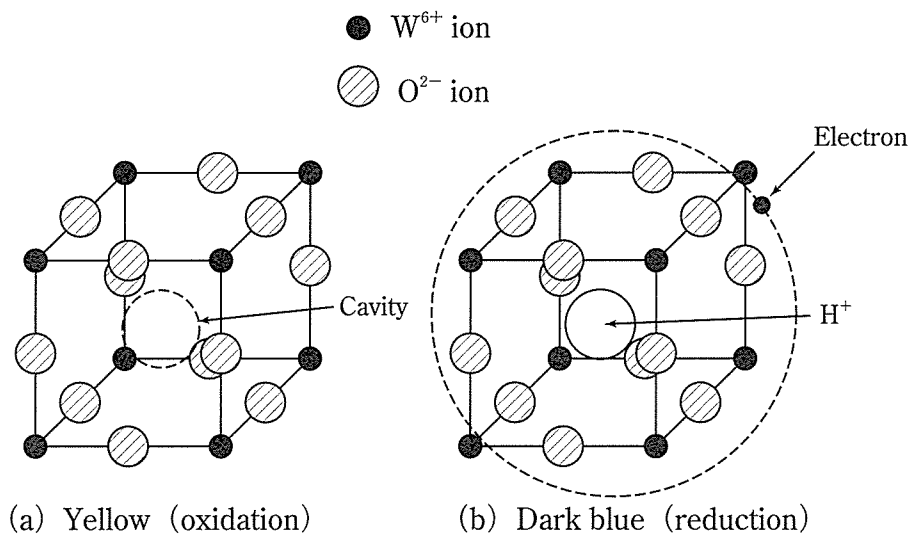


図4.2.10 WO<sub>3</sub>の着色メカニズム

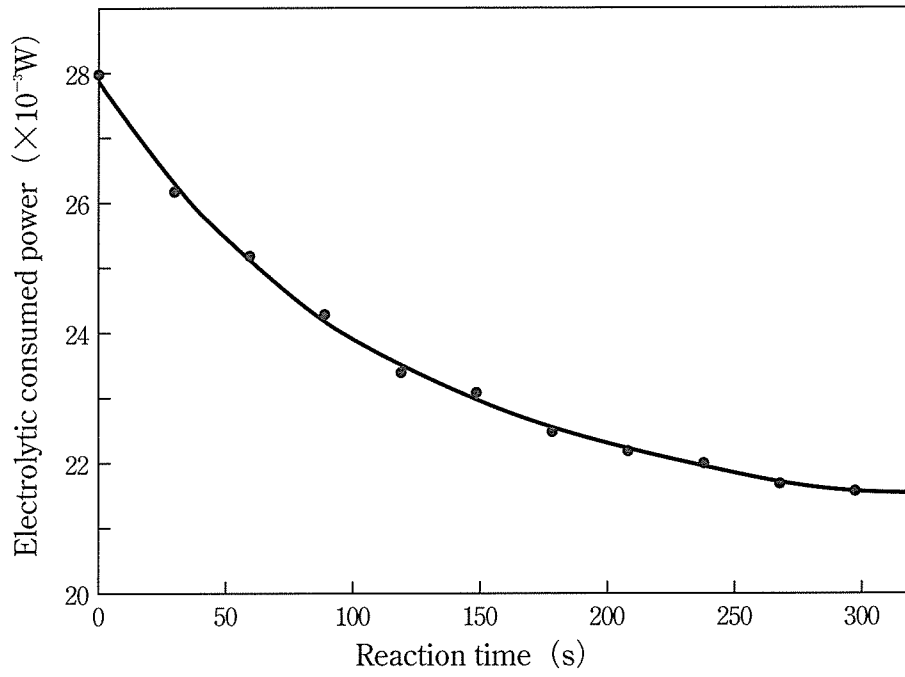


図4.2.11 WO<sub>3</sub>ECD素子の還元反応における消費電力

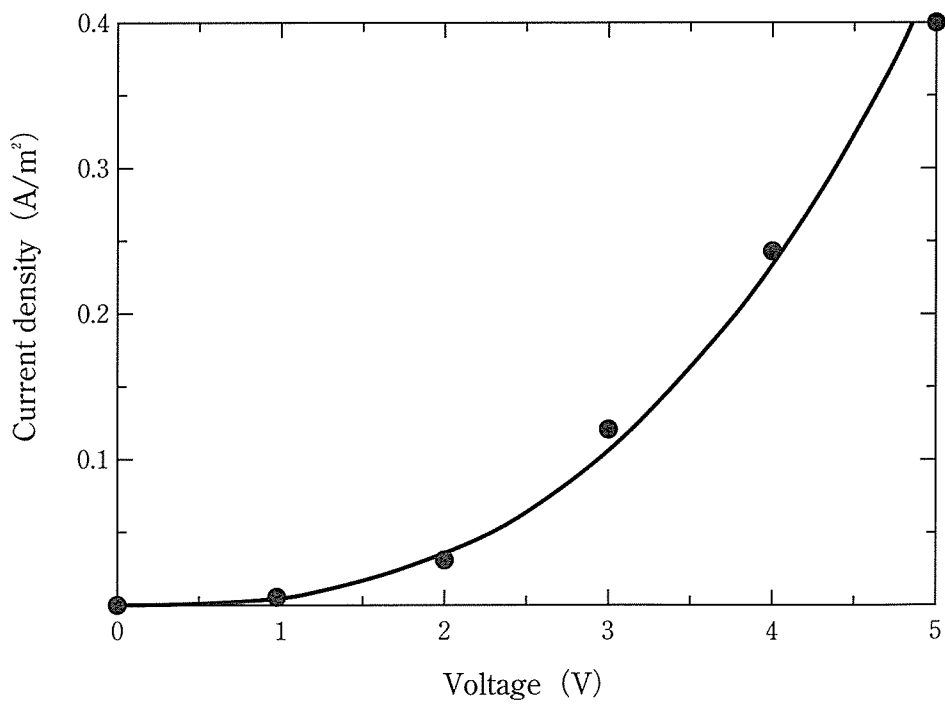


図4.2.12 WO<sub>3</sub>ECD素子の負荷電圧と電流密度の関係

#### 4.2.4 結 言

プラズマ溶射により、透明導電性ガラス基板のITO膜上に、直接WO<sub>3</sub>皮膜を形成することができた。皮膜は、溶射のままの状態では、酸素が解離しておりEC機能を示さないが、773Kの大気中で酸化処理することによりEC機能を発揮した。プラズマ溶射により製作したWO<sub>3</sub>系ECD素子は、これまでに報告されている真空蒸着法やスパッタリング法などで製作された表示システムと同様、0.1molH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解液中で表示極のECD素子とカーボン対極の間に3V程度の直流電圧を負荷した酸化・還元反応により、表示素子が黄色から暗青色に可逆的に変化するエレクトロクロミック性を示した。

#### 参考文献

- 1) J.R.Platt : J.Chem. Phys.34, (1961), 862.
- 2) 高井治 : BOUNDARY, No.2, (1989), 23.
- 3) 馬場宣良, 渡辺誠一 : 実務表面技術, Vol.35, 11 (1984), 499.
- 4) 後藤和弘, 永田和宏, 須佐国裕, 張力偉 : 日本金属学会会報, 28, 6 (1989), 481.
- 5) 馬場宣良 : 鉄と鋼, Vol.74, 9 (1988), 1716.
- 6) 橋本和仁, 藤島昭 : セラミックス, Vol.31, 10 (1996), 817.
- 7) 伝田精一 : 光・熱・歪半導体素子とその使い方, 共立出版(株), (1974), 36.
- 8) 金藤敬一, 吉野勝美, 犬石嘉雄 : 応用物理, 52, 11 (1983), 971.
- 9) 三浦隆, 岸富也, 永井隆 : 電気化学, 51, 8 (1982), 707.
- 10) 藤吉敏生 : TRIGGER No.6, 日刊工業新聞社, (1989), 52-53.
- 11) 馬場宣良 : 実務表面技術, Vol.33, 11 (1986), 457.
- 12) 堀江譲 : (社)溶接学会全国大会講演概要, No.43, (1988), 316-317.
- 13) 後藤和弘, 張力偉 : WO<sub>3-x</sub>薄膜中のLi<sup>+</sup>イオンの拡散係数の測定, 第5回固体イオニックス討論会, (1988), 28.
- 14) M.Ladouceur, J.P.Dodelet : Thin Solid Films, 166, (1988), 249-254.
- 15) 柳田博明 : セラミックスの科学, 技報堂出版株式会社, (1984), 136.
- 16) Li-Wei Zhang : A Physicochemical Study on Thin Films of Metal Oxides for Electrochromic Device, 東京工業大学工学博士論文, (1989).
- 17) 永井順一 : Studies on Transmissive Electrochromic Window Device, 東京工業大学論文博士論文, (1987).
- 18) 東京都立大学工業化学化分子応用科学研究会編 : 化学が作る驚異の機能材料, (株)講談社, (1993), 32.



## 第5章 ウォータージェットスラッジの有効利用

### 5.1 緒言

ウォータージェット切断加工とは、200～400MPaの超高压水を噴射して材料を切断するプロセスであるが、これには清水のみによるアクアジェット加工法と研磨材を混入させるアブレイブジェット加工法がある。この加工法は切断部位に熱影響ゾーンを残さないという特徴から、難削材の切断加工等に広く採用されている。

本章では、ガーネットを研磨材としたアブレイブジェット法によるアルミニウムの切断加工の際に、多量に発生するスラッジを新規に溶射材料として再利用する方法を検討し、この材料の皮膜が、今までに報告されているオリビンサンド溶射皮膜<sup>1)</sup>やアルミナ-クロミア溶射皮膜<sup>2)</sup>と同様、高効率の遠赤外線放射特性を示すことを明らかにする<sup>3)</sup>。

### 5.2 実験方法

#### 5.2.1 材料調整および溶射条件

廃棄されたスラッジを有効に利用するため、まず、乾式でスラッジをふるい分けすることにより、ガーネット粒子とアルミニウム屑に分別し、収率が81.7%の100～200メッシュの粉末は研磨材として再利用し、収率が15.6%の200メッシュ以下の粉末（平均粒径38.8 $\mu$ m）は溶射用に供試した。200メッシュ以下の粉末の化学成分および結晶構造は表5.1、図5.1に示すとおりで、Si, Fe, Al, Mg, Caの複合酸化物のPyrope, 含水酸化物のHornblende, それに希土類元素リン酸塩化合物のMonaziteから構成されている。表5.2にプラズマ溶射条件を示す。溶射基材はSUS304を供試した。

表5.1 ガーネットスラッジの化学成分 (wt%)

SiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	TiO <sub>2</sub>
38.65	27.16	22.05	6.92	1.64	1.28	0.56	0.11

表5.2 プラズマ溶射条件

Plasma gas	Ar-He
Current	700 A
Voltage	32 V
Output power	22 kW
Spray distance	100 mm
Traverse speed	300 mm/s
Traverse pitch	3 mm
Spray rate	15 g/min

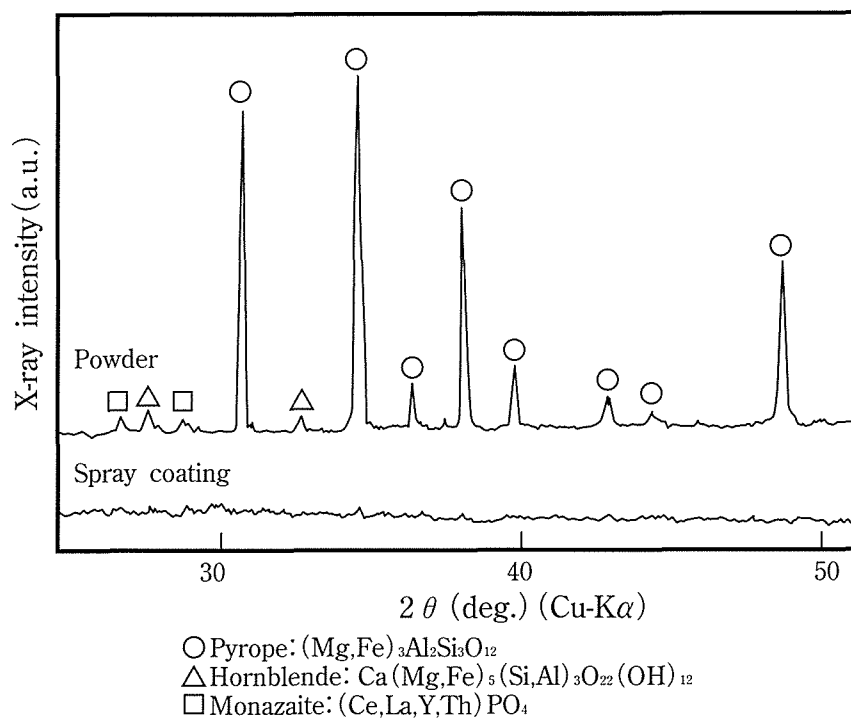


図5.1 ガーネット溶射粉末とガーネット溶射皮膜のX線回折図

### 5.2.2 試験項目および試験方法

溶射皮膜の試験項目は、1) 化学成分分析 (EDX), 2) 結晶構造解析 (XRD: Cu-K $\alpha$ ), 3) 色差 (JIS Z8729), 4) 組織試験 (OM, SEM), 5) 機械的強度試験 (JIS Z2244 HV 硬さ: 荷重2.94N, JIS H8503 往復運動磨耗試験: 研磨紙SiC#320, 荷重29.42N), 6) 熱分析 (大気中, TG: 2mgfs DTA:  $\pm 20 \mu$  Vfs, 昇温速度0.17K/s), 7) 赤外線放射特性試験 (FT-IR: 表面温度773K, 測定波長範囲 2.5~25  $\mu$ m) である。

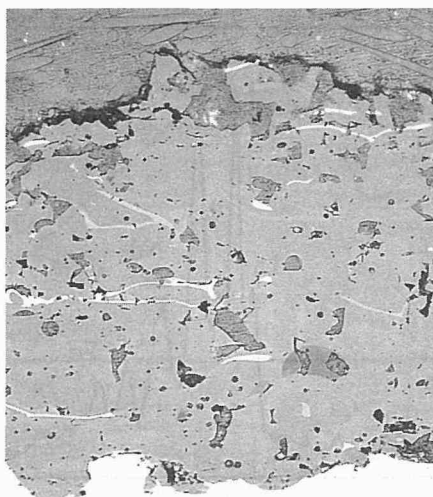
### 5.3 実験結果および考察

### 5.3.1 溶射皮膜の組織および結晶構造

ガーネット溶射粉末と溶射皮膜の色差を表5.3に示す。灰黄色の粉末を溶射すると青黒色に変化するが、これは溶射の際に、プラズマフレーム中に空気が巻き込まれて起こる、酸素解離のためと考えられる。皮膜の組織は図5.2のように比較的緻密で、構造は図5.1のX線回折図に示すように完全に非晶質であった。図5.3に溶射皮膜のSEM反射電子像を示すがマトリックス中には均一に分散する相が確認された。図5.4、図5.5にそれぞれ、マトリックスと分散粒子のEDX分析結果を示す。この分散粒子はCe, La, Nd等の希土類元素からなるミッシュメタルに類似の成分から構成されていることが判明した。この希土類元素の粒子は粉末中のMonaziteが生成に関与したものと推測され、この希土類元素相は、加熱脱臭機能<sup>4)</sup>、水素吸蔵機能<sup>5)</sup>、酸素酸化機能<sup>6)</sup>を発揮する触媒等に活用されており、今後、溶射によってこれら機能を持つ製品の開発も可能であると考えられる。

表5.3 ガーネット溶射粉末とガーネット溶射皮膜の色調

Measurement		Powder	Spray coating
L*a*b* value (JIS Z8729)	L*	47.94	27.46
	a*	6.38	-0.06
	b*	11.78	-1.34
Hunter white value $\Delta W$		40.14%	22.93%



50  $\mu$ m

図5.2 ガーネット溶射皮膜の断面組織



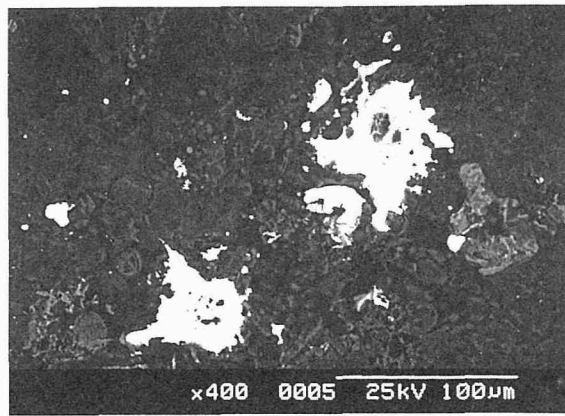


図5.3 ガーネット溶射皮膜のSEM反射電子像

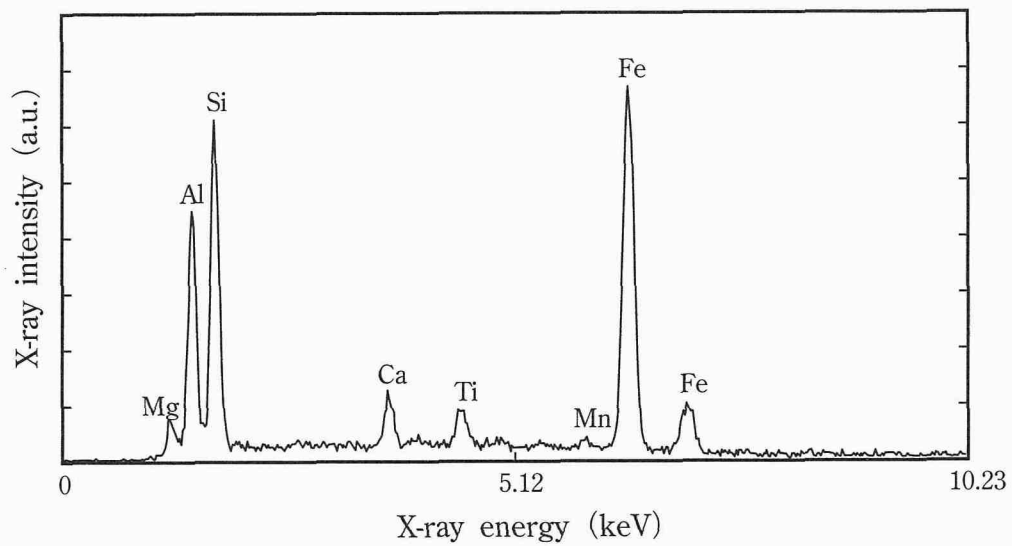


図5.4 ガーネット溶射皮膜（マトリックス）のEDX分析結果

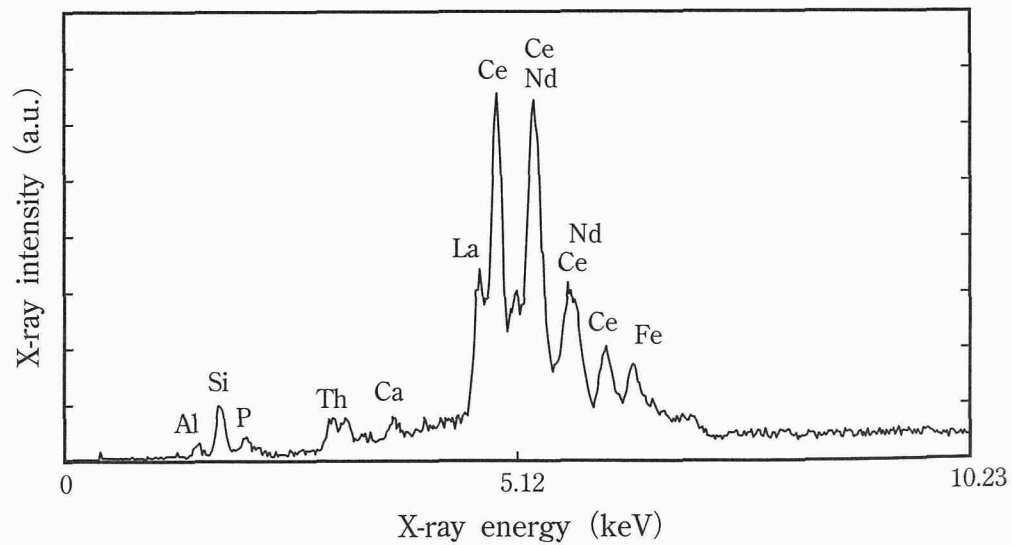


図5.5 ガーネット溶射皮膜中粒子のEDX分析結果

### 5.3.2 溶射皮膜の機械的性質

溶射皮膜の硬度はHV535であった。往復運動磨耗試験による耐摩耗性は $6.1 \times 10^{-2}$  mg/DSで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ プラズマ溶射皮膜 (HV850) やS45C焼入れ材 (HV650) と同等な耐摩耗性を示した。

### 5.3.3 溶射皮膜の熱的性質

図5.6に溶射皮膜の熱分析結果を示す。TG分析の結果、383~1263Kの範囲で1.62%の重量増加が認められたが、これは溶射時に酸素の解離が起り、加熱によって酸化増量したためと考えられる。加熱による皮膜の結晶構造の変化を図5.7のX線回折図に示す。873Kまでは非晶質のまま、この温度域までは構造的には安定であるといえる。DTA曲線の1128Kの発熱は非晶質相からの結晶の生成と考えられる。また1273K加熱において、 $\text{SiO}_2$  ( $\beta$ -cristobalite)、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ それに $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の生成が確認された。

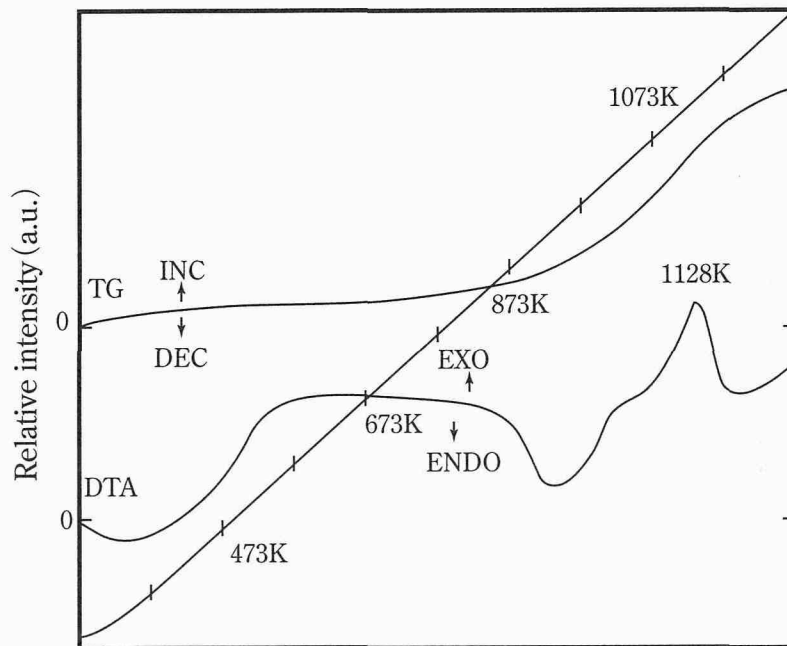


図5.6 ガーネット溶射皮膜の熱分析曲線

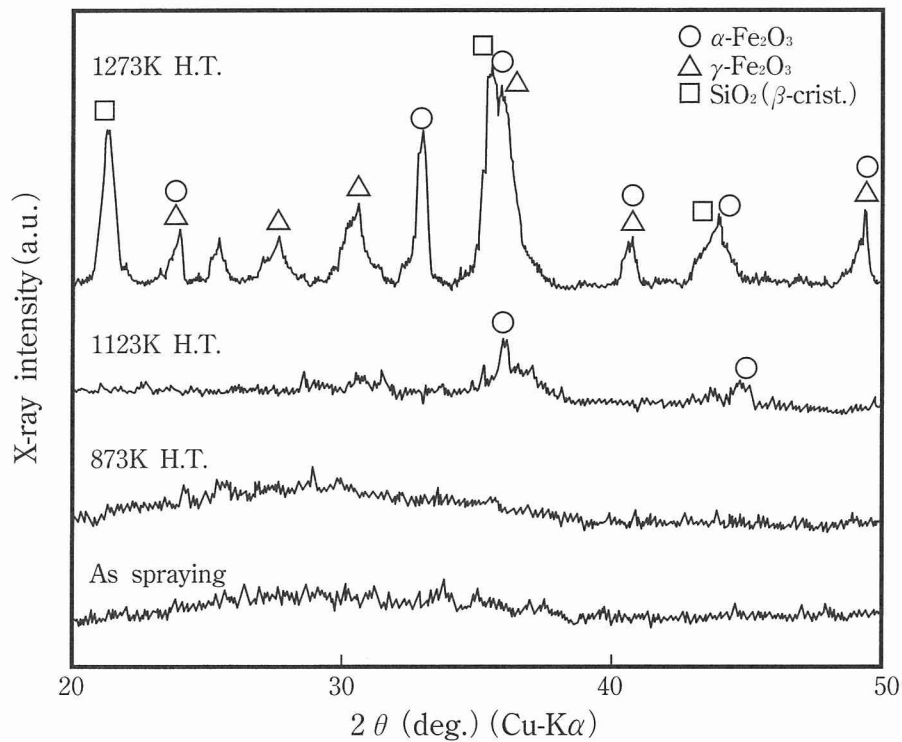


図5.7 ガーネット溶射皮膜の加熱による結晶構造の変化

### 5.3.4 溶射皮膜の赤外線放射特性

溶射皮膜の分光赤外線放射率曲線および分光赤外線放射発散度曲線を、それぞれ図5.8、図5.9に示す。放射スペクトルは、どの波長域においても平滑で、しかも、放射率は0.910と高く、この皮膜は高効率赤外線放射体<sup>7)</sup>に属するものと判断された。なお、この温度で最高の放射強度を示す波長はWienの変位則によれば $3.75\ \mu\text{m}$ で、伝熱熱量<sup>8)</sup>は $18.5\text{kW/m}^2$ と試算された。

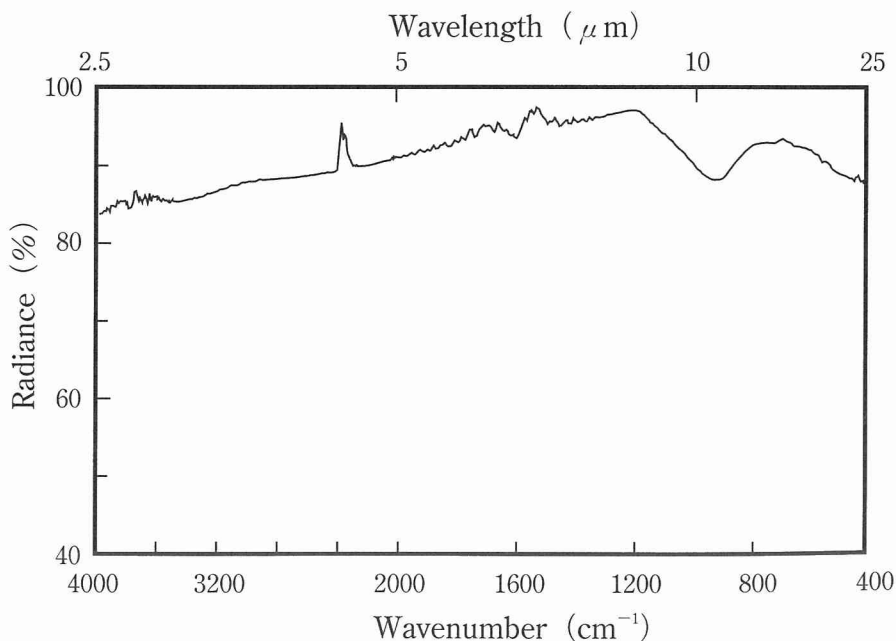


図5.8 ガーネット溶射皮膜の分光赤外線放射率曲線

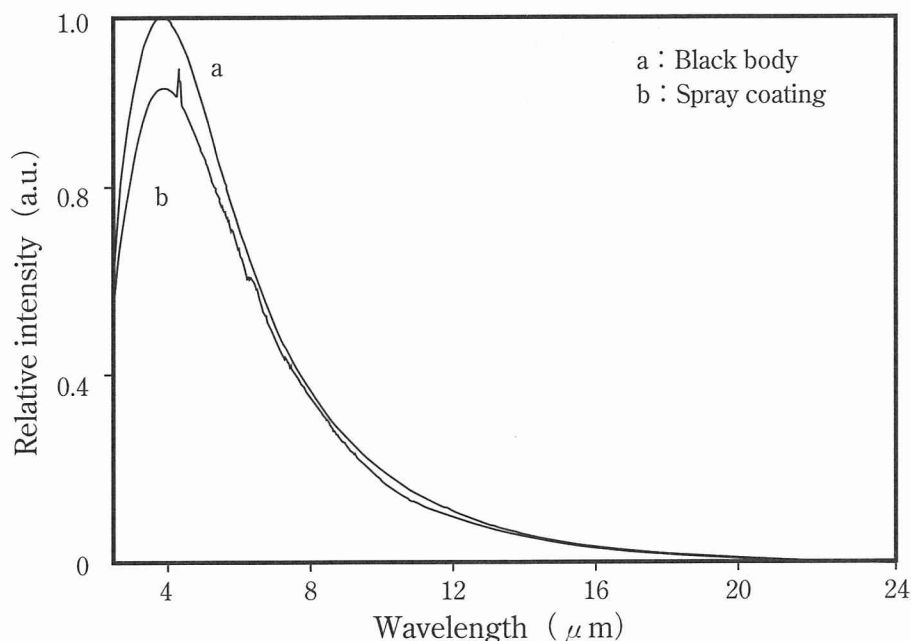


図5.9 ガーネット溶射皮膜の分光赤外線放射発散度曲線

#### 5.4 結 言

アルミニウムのウォータージェット切断加工で排出されるガーネットスラッジの有効利用を検討した。得られた結果を要約すると以下のようなになる。

- 1) スラッジを乾式でふるい分けすればアルミニウム屑は分離でき、100～200メッシュの粉末は研磨材として81.7%の収率で回収できた。
- 2) 15.6%収率の200メッシュ以下の粉末による溶射皮膜は、放射率が0.9以上と高く、高効率赤外線放射体に属し、耐摩耗性に優れ、熱的に1073Kまでは安定である。
- 3) 皮膜中にはCe, La, Nd, Thなどの希土類元素を含む粒子が均一に分散していた。
- 4) この技術を企業に移転し、流体燃料燃焼装置<sup>9)</sup>、内燃機関用燃焼促進装置<sup>10)</sup> および油改質金属製品<sup>11)</sup>を開発した。

#### 参考文献

- 1) 小西博之, 奈良一男, 赤沼正信, 酒井昌宏: 日本溶射協会第51回学術講演論文集, (1990), 71-76.
- 2) 清水保雄, 真野哲成, 大沼保, 宮下光隆, 上原良平: 日本溶射協会第53回学術講演論文集, 107, (1991), 49-54.
- 3) 小幡文雄, 近藤康雄, 堀江譲: 日本溶射協会第70回学術講演大会講演論文集, (1999), 37-38.

- 4) 松下電器産業(株)：特公平8-11188.
- 5) 北田正弘：日本金属学会誌, 41, (1977), 420.
- 6) 触媒学会：元素別触媒便覧, 地人書館, (1978), 285.
- 7) 高島廣夫：やさしい遠赤外線工学, 工業調査会, (1988), 63.
- 8) 横堀進, 久我修：ギート著基礎伝熱工学, 丸善, (1972), 25.
- 9) 古谷徹：特許第2742977号.
- 10) 古谷徹：特許第2764523号.
- 11) 古谷徹, 山本昇, 熊野英彦：特許第2764569号.

## 第6章 天然砂鉄の溶射への適用性と溶射皮膜の性質

### 6.1 緒言

鳥根県産の天然砂鉄を溶射材料として精製し、三種類のプラズマガスによって溶射皮膜を形成したところ、いずれの皮膜も通電により従来型の電熱体と同じように加熱され、同時に赤外線効率よく放射する機能を有し、面発熱溶射材料として融雪瓦<sup>1)</sup>等への利用が可能であった。このような溶射構造の面状発熱体製品として、電子複写機用ヒートロール<sup>2)~4)</sup>が公表されている。

一般に溶射皮膜は溶射条件が異なると、プラズマフレーム中での酸化・還元反応の程度の違い等により皮膜特性が変化することが知られている<sup>5)</sup>。とりわけ機械的強度が要求される保護皮膜に比べて電氣的機能を有する皮膜の場合、その性能に及ぼす溶射条件の影響は大きいものと考えられる。しかし、このような機能性皮膜について溶射方法と皮膜特性の関係について言及した研究は少ない。本章では、この砂鉄溶射皮膜の特性、主としてプラズマガスの相違による組成や電気特性を明らかにするとともに、溶射皮膜の通電発熱特性を利用して面状発熱ヒーターを作製し、その性能を検討した<sup>6)~8)</sup>。

### 6.2 実験方法

#### 6.2.1 天然砂鉄の精製法

表6.1に示す鳥根県内産の天然砂鉄（山砂鉄）を採取し、スタンプミルあるいはポットミルによって粉碎後、フルイ分によって44~105 $\mu$ mに分級し、磁選処理による着磁物を溶射材料とした。なお、比較のため県外産の天然砂鉄（海浜砂鉄）についても同様な精製処理を行った。

表6.1 天然砂鉄原料の化学成分 (wt%)

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T.Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	P	S
Iron sand produced in Shimane	65.81	63.42	22.39	5.38	1.44	0.78	0.21	0.17	0.16	0.07	0.017
Iron sand produced outside Shimane	—	55.51	—	2.58	3.98	7.8	0.35	—	—	—	0.005

#### 6.2.2 溶射加工法

精製した材料をタイプの異なる三種類の溶射装置を用いて、プラズマガスAr, Ar+H<sub>2</sub>, Airによりそれぞれの機種標準溶射条件（表6.2）で溶射加工を行い皮膜を形成した。なお、溶射基材は180×90×13mmの粘土焼結体（熱伝導率：0.77kcal/m・h・K）を用い、皮膜厚200 $\mu$ m,

表6.2 プラズマ溶射条件

Plasma gas	Current (A)	Output power (kW)	Spray distance (mm)	Spray speed (mm/s)
Ar	700	22	100	300
Ar+H <sub>2</sub>	500	33	100	
Air	120	16	120	

皮膜形状は150×20mmとした。

また、電気特性の変化をみるため砂鉄溶射材料に3wt%の金属鉄、金属銅粉末を混合した材料についてもArプラズマ溶射により皮膜を形成した。

### 6.2.3 X線回折による結晶相の同定およびEPMAによる元素分析

溶射材料および三種類の皮膜について、X線回折（島津製作所製：XD-3A，Cu-K $\alpha$ ，30kV-40mA）により結晶相の同定を行った。その結果、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の3相が認められたので、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の三種の市販試薬の混合割合を変化させながら、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>（400）、FeO（200）、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（104）の各X線強度を測定して検量線を作成し、結晶相の割合を求めた。また皮膜の加熱処理による結晶相の変化も同様に測定した。皮膜中の元素の分布状態はEPMA（日立製作所製：X-560）で観察した。

### 6.2.4 電気特性の評価

粘土焼結基材に形成した三種類の皮膜について通電用端子を取り付け、交流電圧を段階的に負荷しながらワットメーター（HIOKI製：MODEL3182）により電圧値、電流値、電力値を測定して電気抵抗値を算出し、同時に接触式表面温度計により皮膜表面温度も測定した。

### 6.2.5 遠赤外線放射特性の評価

溶射皮膜の772Kにおける2～30.3 $\mu$ m波長領域における遠赤外線放射特性は、ダブルビーム分散型赤外分光光度計（日本分光製：A-302）で評価した。

### 6.2.6 溶射皮膜のYAGレーザー溶融条件および水素還元熱処理条件

溶射皮膜の熱安定性を調べる目的で、YAGレーザー溶融処理および水素還元熱処理を表6.3に示す条件で行った。

表6.3 YAGレーザー溶融条件および水素還元熱処理条件

YAG laser fusing conditions		Heat treatment conditions	
Laser power	50W	Atomospheric gas	H <sub>2</sub>
Traverse speed	90.8mm/s	Atomospheric pressure	13kPa
Traverse pitch	0.1mm	Heat temperature	1203K
Shield gas(Ar) flow rate	10 ℓ/min	Treatment time	3.6ks

### 6.3 実験結果および考察

#### 6.3.1 天然砂鉄の組成

県内産の天然砂鉄は表6.1に示したように、Total Fe63.42%と鉄分の含有率が高く、不純物であるTiO<sub>2</sub>が0.78%とわずかしが含まれていないことに特徴がある。これに対して比較試料とした県外産の砂鉄は、Total Fe55.51%、TiO<sub>2</sub>が7.8%で純度が低くCaの含有量も多いため、溶射皮膜は10<sup>3</sup>Ω・mオーダーと極めて高抵抗であり、通電発熱性は認められなかった。

県内産の天然砂鉄原粉を分級、磁選処理により溶射材料に精製した砂鉄粉末のX線回折結果を図6.1に示す。山砂鉄であるため原粉中に長石がかなり多量に含まれているが、精製処理により全て除去されFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の2成分のみとなった。この粉末の組成割合はFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=65 : 35であった。

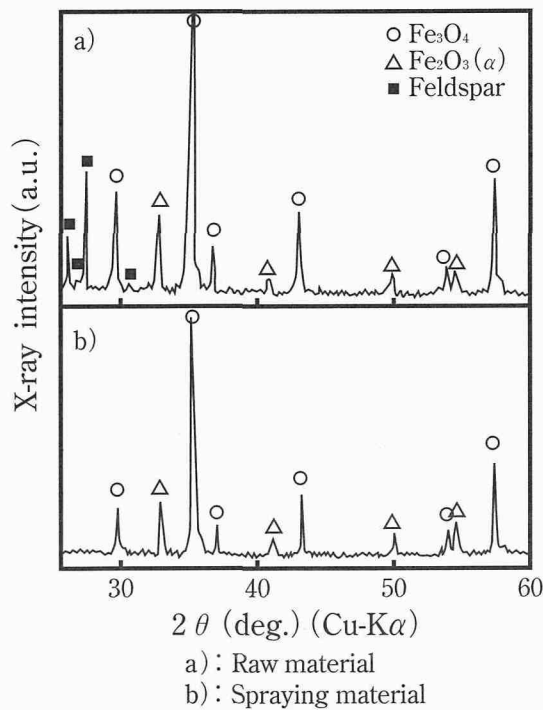


図6.1 砂鉄原料と溶射粉末のX線回折図



### 6.3.2 天然砂鉄の溶射性

精製処理を行った天然砂鉄をプラズマガスを変えて表6.2に示す三種類の条件で溶射加工を実施した。いずれの条件によっても密着性の良好な皮膜が形成された。例としてAr+H<sub>2</sub>プラズマ溶射皮膜の断面組織を図6.2に示す。EPMAでこの皮膜の元素分布を調べた結果、図6.3に示すようにFeをベースとするマトリックス中に、SiとAlを主成分とする数十 $\mu$ mの島状組織が分散していた。皮膜はX線回折の結果から、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とFeOの2相のみが確認されており、この島状組織は非晶質相と推察される。なお、この皮膜の比表面積は、粉末の2.10m<sup>2</sup>/gより小さい1.26m<sup>2</sup>/gで、硬さはHV562であった。

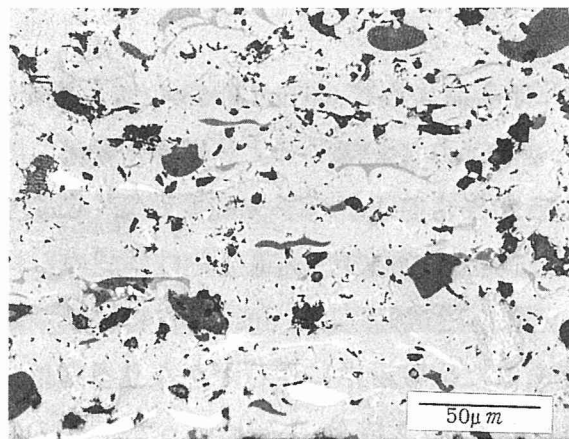
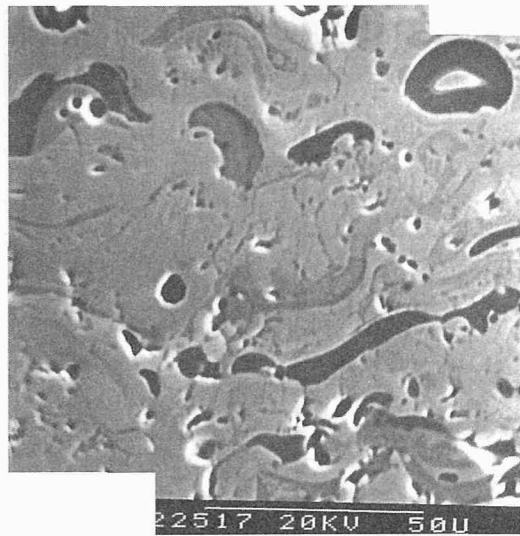


図6.2 砂鉄溶射皮膜 (Ar+H<sub>2</sub>プラズマ) の断面組織

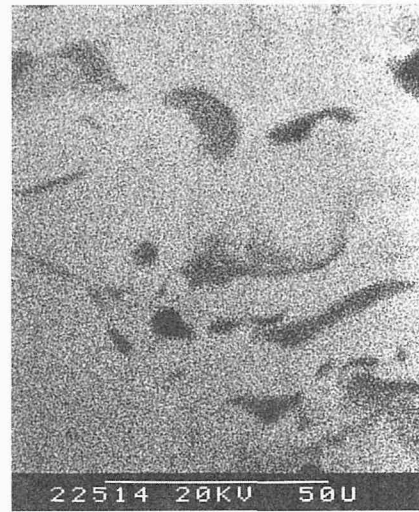
### 6.3.3 溶射皮膜の組成と電気特性の関係

粘土焼結基材上に溶射した三種類の砂鉄皮膜について電気特性を計測したところ、いずれの皮膜も導電性があり、電気抵抗が負の温度特性を示す半導体であった。(図6.9参照)

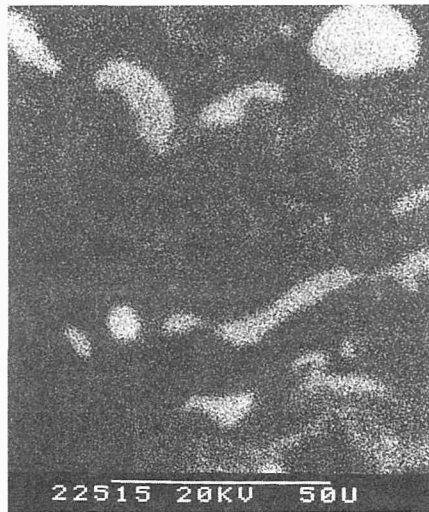
半導体の種類を明らかにするために、Arプラズマ溶射皮膜を試料として皮膜の一方の電極側のみを加熱して熱起電力を発生させながら極間抵抗の変化(測定電圧0.2V, 印加電流10 $\mu$ A)を測定した。その結果は図6.4に示すように、高温側の電極に抵抗計の $\oplus$ 極をつなぐと温度差の増加とともに抵抗が増し、抵抗計の極性を逆にすると温度差の増加とともに抵抗が減少した。この現象は次のように考えられる。砂鉄皮膜の高温側で熱擾乱により電子が伝導帯に達して低温側に向かって電子が流れ、高温側に抵抗計の $\oplus$ 極をつないだ場合にはこの温度差による電流の流れと、抵抗計の印加電流が逆方向となるので互いに打ち消し合い温度差の増加とともに抵抗が増す。一方、抵抗計の極性を逆にすると2つの電流の流れが同一方向となるので、温度差の増加とともに抵抗が減少する。上述の結果から砂鉄皮膜は、電子の移動により導電性を示すn型半導体であることが分かった。



SEM



Fe-k $\alpha$



Si-k $\alpha$



Al-k $\alpha$

図6.3 砂鉄溶射皮膜 (Ar+H<sub>2</sub>プラズマ) のEPMA分析

溶射条件の異なる三種類の皮膜はいずれもFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とFeOの2相から構成されており、この2相はともに導電性を有しており、この結果、砂鉄溶射皮膜も導電性を示すものと考えられる。しかし、溶射条件の違いにより溶射皮膜中のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とFeOの含有率と比抵抗が異なっていた。溶射法別の組成、比抵抗の関係を図6.5に示す。この図から分かるように、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の2相の砂鉄粉末からFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とFeOの2相の溶射皮膜が形成されており、プラズマフレーム中で酸素解離が起こったことを示している。また、プラズマガスの種類により、FeOの生成量が異なることから各溶射法により酸素解離の度合いが異なると考えられる。溶射法の違いによる比抵抗の相違は、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とFeOの含有率に密接な関係があるものと思われる。

このように砂鉄溶射皮膜には導電性があり、発熱体に適した電気抵抗を有するため通電により発熱する。三種類の皮膜について負荷電力と温度上昇の関係を図6.6に示す。いずれの皮

膜も良好な発熱特性を有しており、 $1.0 \times 10^4 \text{W/m}^2$  負荷で423K近くまで皮膜の表面温度が上昇した。なお、溶射法の違いによる発熱特性の差は小さい。

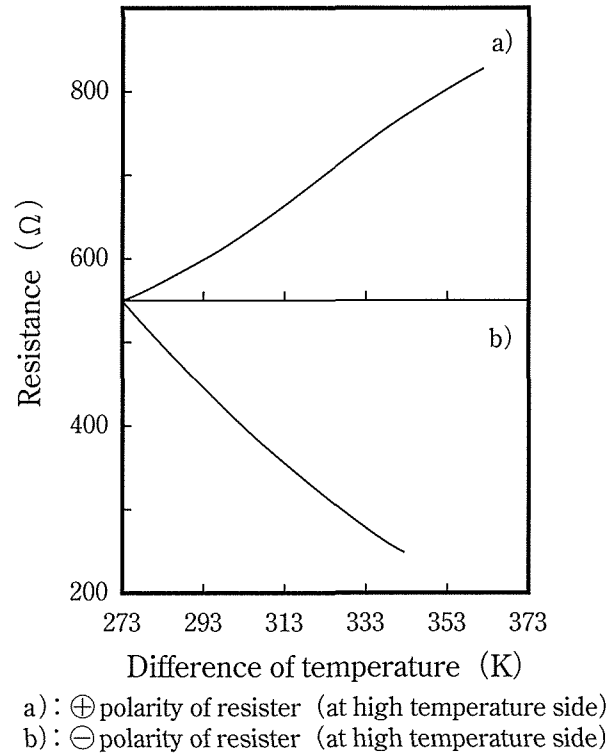


図6.4 砂鉄溶射皮膜 (Arプラズマ) の熱起電力

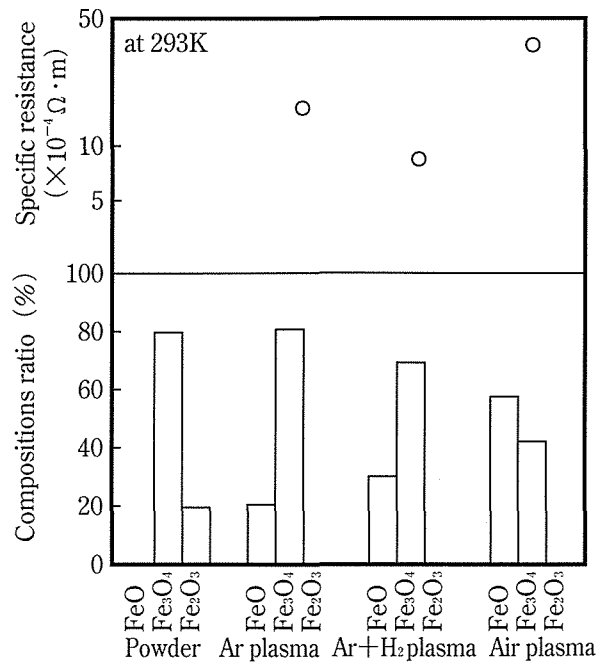


図6.5 プラズマガスと砂鉄溶射皮膜の組成および比抵抗の関係

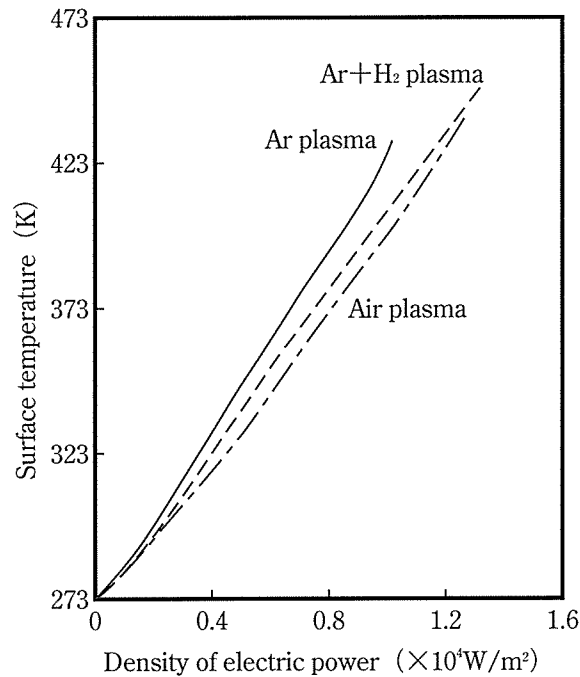


図6.6 負荷電力と表面温度の関係

#### 6.3.4 溶射皮膜の加熱による特性変化

砂鉄溶射皮膜の特性をさらに詳細に検討するため、大気中加熱処理（623K，773K $\times$ 3.6ks）を行い、特性の変化をしらべた．Airプラズマ皮膜を試料として加熱処理した場合のX線回折結果を図6.7に，組成変化を図6.8に，比抵抗の変化を図6.9にそれぞれ示す．

図6.7に示すように，加熱にともないFeOのピークは消失し，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークが出現する．この時，図6.8に示すようにFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の含有率はほぼ一定である．これは，FeO  $\rightarrow$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の単独の酸化反応が起こっているのではなく，加熱によりFeO  $\rightarrow$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $\rightarrow$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の2つの酸化反応が並行して起こり，見掛け上Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の含有率が一定となったものと考えられる．

図6.8および図6.9に示すように酸化物相の組成の変化に伴い比抵抗も変化するが，623K加熱処理で一旦抵抗が低下した後，773Kの加熱処理で再び抵抗は増加した．773K加熱処理における抵抗の増加は導電率の低いFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成に対応している．623K加熱処理における抵抗低下の理由ははっきりしないが，溶射法の違いによる比抵抗の相違を合わせて考えると，FeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2元系あるいはFeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3元系においては，FeOとFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が主として導電性に寄与しており，この2相の含有割合の変化につれて比抵抗が単調に変化するのではなく，比抵抗が極小となるような，各相の含有割合が存在するものではないかと考えられる．このような傾向はプラズマガスに関係なく，どの溶射皮膜についてもみられた．

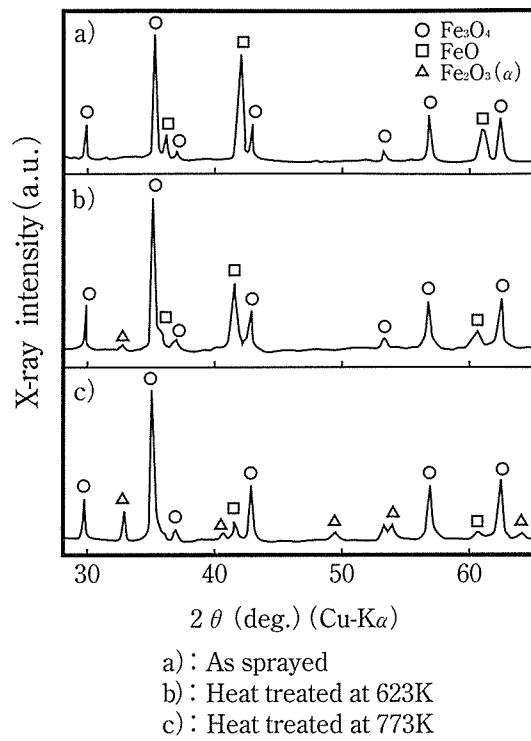


図6.7 加熱処理した砂鉄溶射皮膜 (Airプラズマ) のX線回折図

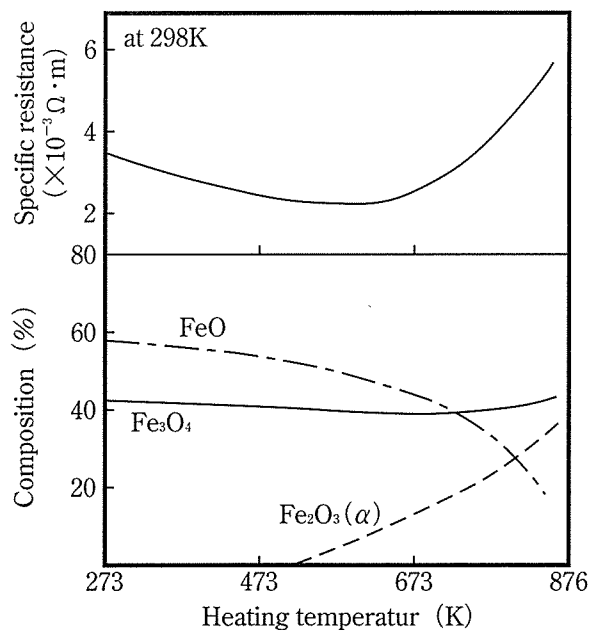


図6.8 砂鉄溶射皮膜 (Airプラズマ) の加熱による組成と比抵抗の変化

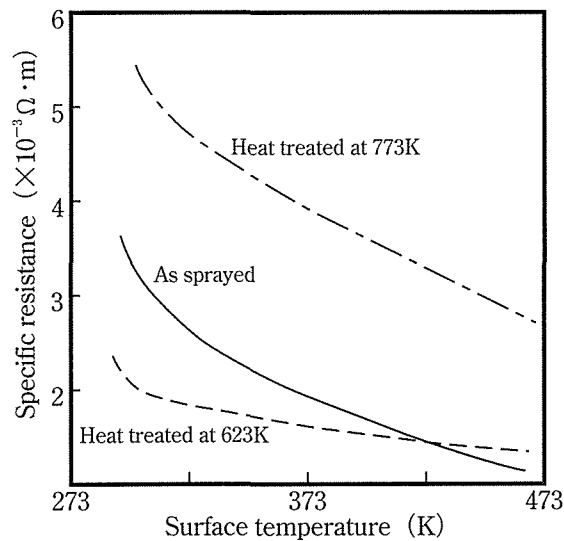


図6.9 熱処理した砂鉄溶射皮膜 (Airプラズマ) の比抵抗の温度依存性

### 6.3.5 溶射皮膜の電熱機能

砂鉄溶射皮膜は、面状発熱体として利用することができる。その際、使用電源の規格に合わせて極間抵抗値の調整が必要となることが想定される。そこで、砂鉄溶射材料に金属鉄、金属銅を混合して溶射することにより、砂鉄溶射皮膜の抵抗値の調整を試みた。その結果、図6.10に示すように、金属銅を3wt%添加することにより砂鉄溶射皮膜の抵抗値を1/5程度にすることが可能であった。

さらに、温度制御が問題となるが、測温センサを介したON-OFF制御方式では問題なくその制御は可能であった。また、メーターリレー制御装置を用いた電流値一定での温度制御も可能であり、図6.11に電流値を0.3Aと一定にして制御した場合の例を示すが、温度の制御は極めて良好であった。砂鉄溶射皮膜は半導体であり、温度の上昇につれて抵抗値が減少するため、電流値一定で制御すると温度上昇につれて負荷電圧が減少し、その結果、温度一定で制御するための負荷電力が高温域で少なくてすむ発熱体として使用できる。

また、砂鉄溶射皮膜は遠赤外線放射特性にも優れ、773Kにおける分光赤外線放射率を測定した結果、2～30.3 μmの放射率は0.918で、波長2～10 μmの範囲で図6.12のような平滑な放射スペクトルを示し、極めて黒体に近い特性を有し、高効率赤外線放射体<sup>9)</sup>に属していた。図6.13に示す半球面分光赤外線放射発散度曲線から求めた最大ピーク波長3.748 μmにおける放射強度は3.3W/m<sup>2</sup>・μmであった。この皮膜の遠赤外線放射特性は、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>による溶射皮膜の放射特性<sup>10)</sup>とよく一致している。

砂鉄溶射皮膜を応用して試作した面発熱体<sup>11)</sup>の例を図6.14に示す。上段はセラミックスを基材とした面状発熱体であり、下段はパイプ状ヒーターである。このように溶射皮膜を用いた発熱体は基材形状に制約を受けず、製品に直接発熱機能を付与することが可能であるという特徴がある。

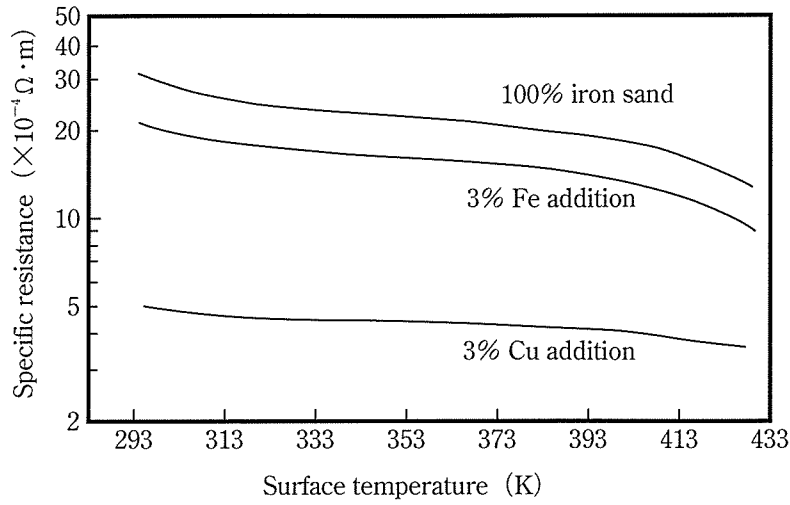


図6.10 FeやCuを添加した砂鉄溶射皮膜 (Airプラズマ) の比抵抗の温度依存性

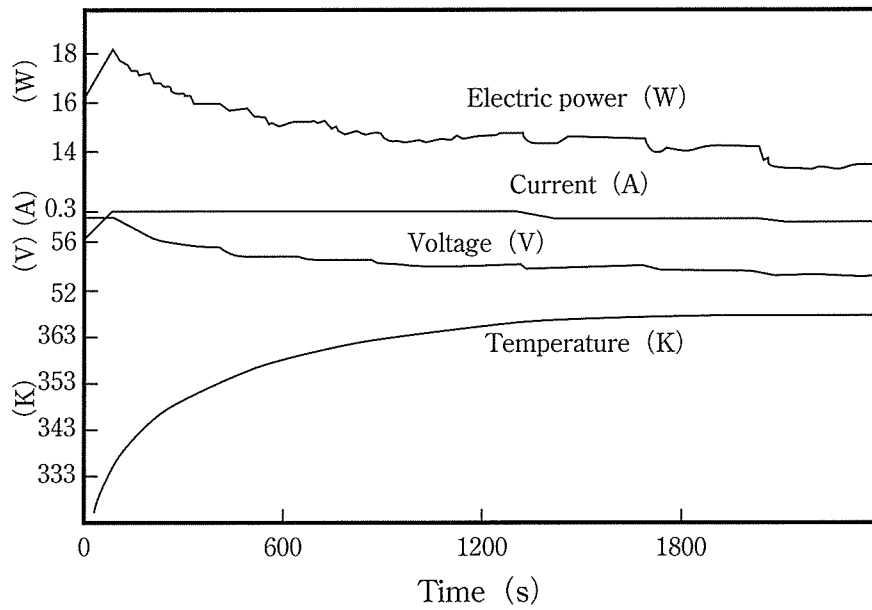


図6.11 電流制御による砂鉄溶射皮膜 (Arプラズマ) の温度上昇特性

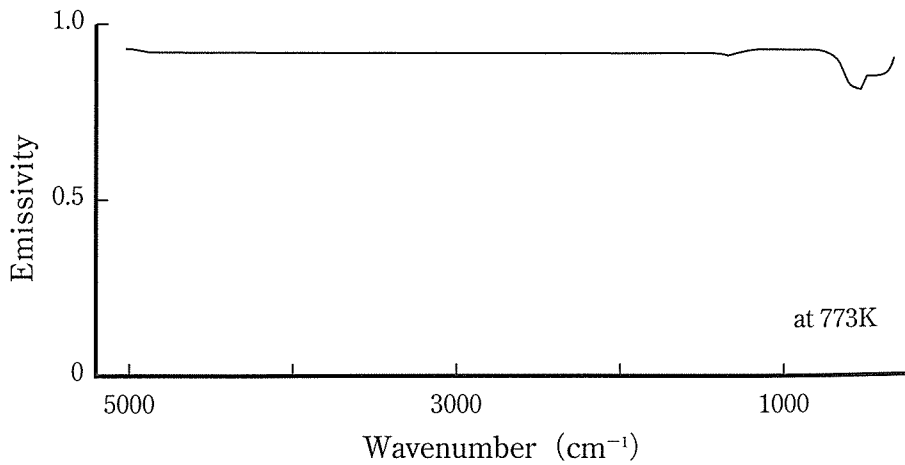


図6.12 砂鉄溶射皮膜 (Arプラズマ) の分光赤外線放射率曲線

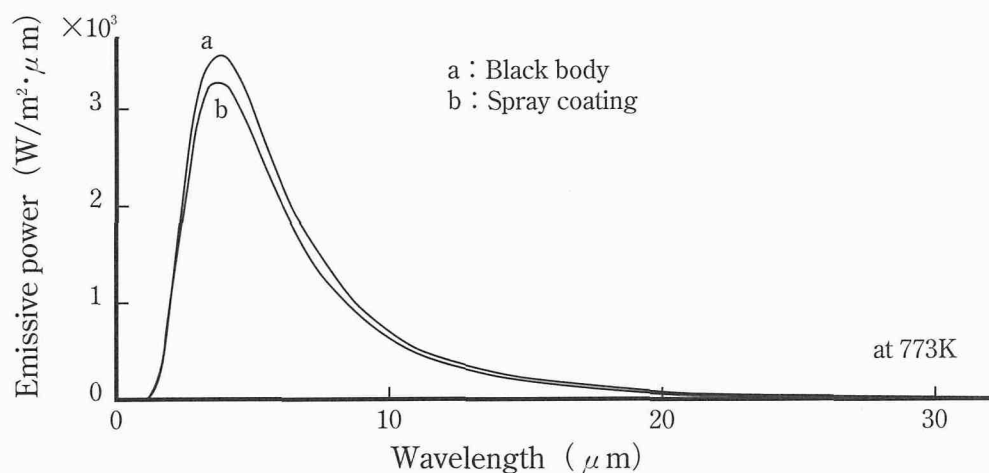


図6.13 砂鉄溶射皮膜 (Arプラズマ) の半球面分光赤外線放射発散度曲線

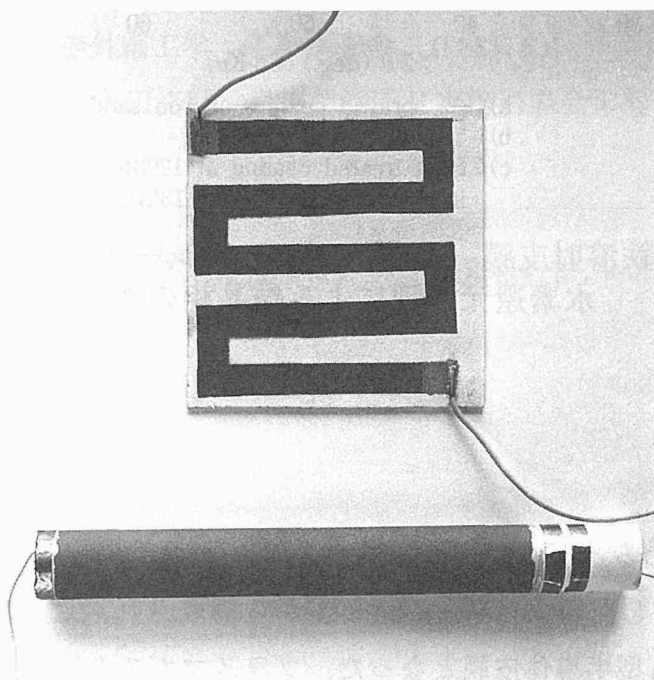


図6.14 試作した面状発熱ヒーター

### 6.3.6 溶射皮膜のYAGレーザー溶融と水素還元熱処理による結晶相の変化

砂鉄溶射皮膜の熱安定性を調べるため、レーザー溶融と水素雰囲気中での加熱を行った。

図6.15のa) に示す砂鉄溶射皮膜を表6.3の条件でYAGレーザー溶融したもの、1203Kの13kPa水素雰囲気中で3.6ks還元処理を施したものの結晶相をそれぞれ図6.15 b), c) に示す。溶射のままの皮膜の組成割合が $\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{FeO} = 80 : 20$ のものをYAGレーザーで溶融させると、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{FeO} = 41 : 69$ となり、この処理で $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が還元されてFeO量が増加した。このようにYAGレーザーにより強磁性体の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を常磁性体のFeOに還元することで皮膜表面に任意の磁区を形成することが可能であり、磁気バーコード作製等への利用が期待できる。また、水素還元処理を施



すと砂鉄溶射皮膜は完全に還元されて $\alpha$ -Fe化し、この処理により比抵抗が $10^{-6}\Omega\cdot\text{m}$ オーダーに変化した。この溶射皮膜を還元して生成した $\alpha$ -Fe皮膜には高周波誘導加熱作用があり、電磁調理器用容器への利用を可能とした<sup>12)</sup>。

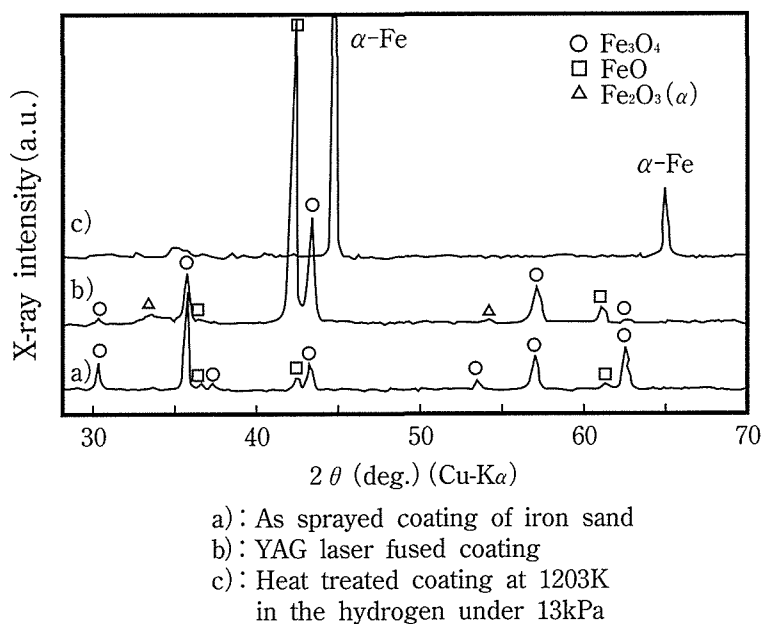


図6.15 砂鉄溶射皮膜 (Arプラズマ) のレーザ溶融処理および水素還元処理による結晶相の変化

## 6.4 結 言

得られた結果をまとめると次のようになる。

- 1) 天然砂鉄を精製した粉末は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ から構成され、これをプラズマ溶射すると $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{FeO}$  2相のn型半導体皮膜となった。プラズマガスの種類により皮膜中の $\text{FeO}$ 量は変化し、 $\text{Ar} < \text{Ar} + \text{H}_2 < \text{Air}$ の順に生成量は多くなった。
- 2) 熱伝導率 $0.77\text{kcal/m}\cdot\text{h}\cdot\text{K}$ の粘土焼成体表面に砂鉄溶射皮膜を形成した場合、 $1.0 \times 10^4\text{W/m}^2$ の負荷で皮膜表面が約 $423\text{K}$ に加熱された。
- 3) 砂鉄溶射皮膜は赤外線放射特性に優れ、 $773\text{K}$ における $2 \sim 30.3\mu\text{m}$ の波長領域の平均放射率は $0.918$ であった。また、 $3.748\mu\text{m}$ における放射強度は $3.3\text{W/m}^2\cdot\mu\text{m}$ であった。
- 4) 砂鉄溶射皮膜をYAGレーザ溶融させると強磁性体の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が還元して常磁性体の $\text{FeO}$ になり、皮膜表面に任意の磁区を形成することが可能で、磁気バーコード作製等への利用が期待できる。
- 5) 砂鉄溶射皮膜を $1203\text{K}$ の $13\text{kPa}$ 水素雰囲気中で処理すると $\alpha$ -Feに還元された。この皮膜には高周波誘導加熱作用があり、電磁調理器用容器への利用を可能とした。
- 6) 砂鉄溶射皮膜は融雪瓦用などの面発熱溶射材料として利用可能である。

## 参考文献

- 1) 鳥根県：特許第2008370号.
- 2) 日立金属株式会社：特開昭61-94075.
- 3) 日立金属株式会社：特開昭61-132974.
- 4) 日立金属株式会社：特開昭61-134776.
- 5) 蓮井淳，北原茂，福島孟：溶接学会誌, 36, 5 (1967), 571.
- 6) 堀江讓，塩村隆信，熊野英彦：日本溶射協会誌, 27, 2 (1990), 12-18.
- 7) 堀江讓，塩村隆信，熊野英彦：日本溶射協会第49回学術講演大会講演論文集, (1989), 77-84.
- 8) 堀江讓，酒井禮男，田辺俊夫，村田豊，盆子原温：溶射技術, Vol.12, 1 (1992), 62-67.
- 9) 高嶋廣夫：やさしい赤外線工学，工業調査会, (1988), 63.
- 10) 服部武，佐々木光正，角田克彦，島原信幸：日本溶射協会第59回全国大会講演論文集, (1994), 30-33.
- 11) 鳥根県：特許第1633375号.
- 12) 平本暎子，堀江讓：鳥根県立工業技術センター研究報告書, Vol.27, (1990), 59-60.



## 第7章 シリサイド溶射皮膜の性質

### 7.1 緒 言

金属とSiの金属間化合物をシリサイドと呼んでいる。シリサイド系金属間化合物は、(1) 比抵抗が小さい、(2) Alに対する拡散バリアとして有効に働く、(3) エレクトロ・マイグレーションに対して抵抗力を示す<sup>1)</sup>、など電氣的に優れた性質を有することから、これらの中で、遷移金属とSiの化合物は、Siを用いた大規模集積回路用のオーミック電極、ショットキ電極、ゲート電極、あるいはSiとAl電極の反応を防止するバリア層などとして、ICに使用される<sup>2)</sup>。また、この金属間化合物は他の金属間化合物に比べて融点が高く、かつ、Si含有量が多いため耐高温酸化性や耐食性に優れており<sup>3),4)</sup>、ガス・タービン翼や人工衛星などの軌道修正用小型ロケットスラストチャンバーに被覆されている<sup>5),6)</sup>。

シリサイド膜の作製法は、これらの化合物の焼結体をターゲットとしてスパッタし薄膜とする方法、Si上に相手となる金属薄膜を蒸着し573~773Kに加熱して反応させ化合物とする方法、 $H_2+10\% SiCl_2$ ガス雰囲気中で、SiとNaFの混合粉末中にパッキンし1173Kに加熱する拡散浸透処理<sup>7)</sup>などがある。

しかしながら、シリサイド溶射皮膜に関する研究はほとんどなされていないのが現状である。そこで本章では、シリサイド溶射皮膜が融雪瓦や面状発熱体などの高温用電極材料として使用可能かどうか検討するため、シリサイドとして $NiSi_2$ 、 $MoSi_2$ および $TiSi_2$ を選び、これらの減圧プラズマ溶射(LPPS)と大気中プラズマ溶射(APPS)による溶射皮膜の創製を試み、主に、これら皮膜の気孔率、結晶構造、比抵抗および熱重量変化を明らかにした<sup>8)</sup>。

### 7.2 実験方法

表7.1に供試したシリサイドの化学組成を示す。粒径が数 $\mu m$ 程度の粉末を、図7.1に示すようにスプレードライ法により粒径を約80 $\mu m$ に造粒したものを、表7.2に示す条件で溶射した。溶射皮膜の性質は、気孔率(画像解析式気孔率測定法)、X線回折(島津製作所製:XD-3A, Cu-K $\alpha$ , 30kV-40mA)、TG(リガク製:TSA100, サンプル量10mg, 昇温速度0.17K/s, 室温~1173K)、それに電気抵抗測定(三菱油化製:MCP-T250, 293Kの比抵抗, 303~413K間の抵抗温度係数)によって検討した。

表7.1 プラズマ溶射条件

	Plasma gas	Current (A)	Output power (kW)	Spray distance (mm)	Chamber pressure (kPa)
LPPS	Ar+H <sub>2</sub>	600	33	250	13~53 (Ar)
APPS	Ar	700	22	100	101 (Air)

表7.2 シリサイド溶射粉末の化学成分 (%)

	Si	C	O	Fe	Bal
NiSi <sub>2</sub>	48.75	0.13	0.29	0.01	Ni
MoSi <sub>2</sub>	37.21	0.02	0.22	0.12	Mo
TiSi <sub>2</sub>	54.48	0.02	0.43	0.03	Ti

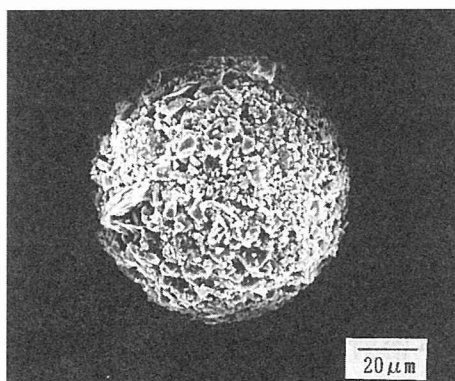


図7.1 TiSi<sub>2</sub>溶射粉末のSEM像

### 7.3 実験結果および考察

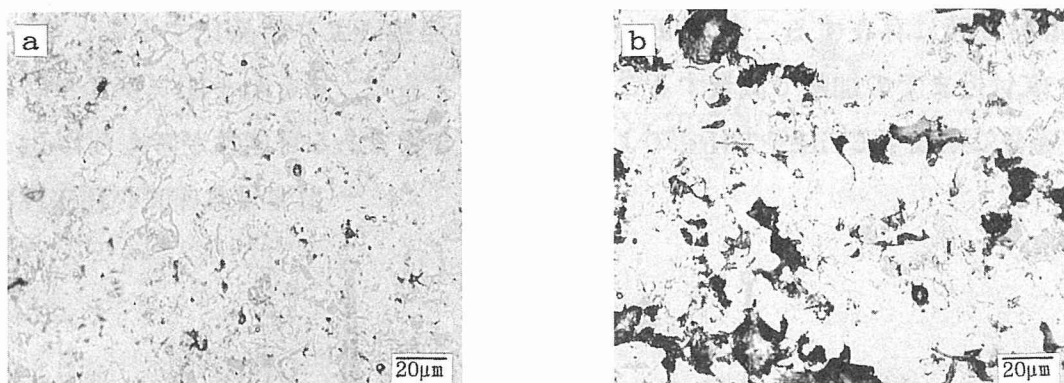
#### 7.3.1 溶射皮膜の気孔率

表7.3に13kPaの減圧溶射したシリサイド溶射皮膜と、大気中(101kPa)で溶射したシリサイド溶射皮膜の気孔率を示す。減圧溶射ではNiSi<sub>2</sub>が最も気孔が少なく、次いでTiSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub>の順であった。一方、大気中溶射ではNiSi<sub>2</sub>が減圧溶射と同じく最も気孔が少なく、次いでMoSi<sub>2</sub>、TiSi<sub>2</sub>の順であった。

大気中溶射に比べて減圧溶射の場合はどのシリサイド溶射皮膜においても気孔率が減少し、密度が高くなった。とくに、NiSi<sub>2</sub>やTiSi<sub>2</sub>ではこの傾向が顕著で、減圧溶射の気孔率は大気中溶射の気孔率のそれぞれ1/12と1/7であった。MoSi<sub>2</sub>ではこの減少比率が2/3程度で、減圧溶射でも密度はあまり向上しなかった。図7.2 a), b) にそれぞれNiSi<sub>2</sub>の減圧溶射皮膜と大気溶射皮膜の顕微鏡組織を示す。

表7.3 シリサイド溶射皮膜の気孔率 (%)

	Chamber pressure (kPa)	
	13 (Ar)	101 (Air)
NiSi <sub>2</sub>	1.1	13.4
MoSi <sub>2</sub>	36.6	48.2
TiSi <sub>2</sub>	7.9	55.5



a : LPPS (13kPa) spray coating  
b : APPS spray coating

図7.2 NiSi<sub>2</sub>溶射皮膜の組織

## 7.3.2 溶射皮膜の結晶構造

### 7.3.2.1 NiSi<sub>2</sub>

溶射材料はNiSi<sub>2</sub>に少量のNiSiが含有していた。大気溶射皮膜は材料に近いこれら2相の結晶構造であったが、減圧溶射皮膜は図7.3に示すようにNiSiとNiSi<sub>2</sub>の(220, 204), (512, 504), (434, 336)以外の面が消失した。

### 7.3.2.2 MoSi<sub>2</sub>

溶射材料は低温相である正方晶(t)のMoSi<sub>2</sub>単相であった。溶射皮膜は図7.4に示すように正方晶のMoSi<sub>2</sub>の他に、高温相である六方晶(h)のMoSi<sub>2</sub>が存在したが、これは溶射後の急冷によるものと考えられる。また、大気溶射の場合には、これらの相の他にMoと低級シリサイドのMoSi<sub>0.65</sub>が生成したが、これは溶射時に周囲酸化雰囲気によりMoSi<sub>2</sub>からSiが奪われたため<sup>9)</sup>と考えられる。

### 7.3.2.3 TiSi<sub>2</sub>

溶射材料はTiSi<sub>2</sub>に少量のTiSiとSiが含有していた。溶射皮膜は図7.5に示すように、TiSi<sub>2</sub>、Siの他に、X線回折図の40度近辺に未知の結晶の存在が確認できた。この相を高温相タイプのTiSi<sub>2</sub>であると同定した報告がある<sup>10)</sup>。また、大気溶射の場合、これらの相の他に、プラズマフレームへの空気の巻き込みに起因すると考えられるTiNやTiO<sub>2</sub>が生成した。この材料では、溶射雰囲気圧力が低いほど、X線回折図の38~44度域がブロードとなる傾向が認められた。13kPaの溶射皮膜に存在するこの相は、873K程度の加熱により結晶化することや、図7.9のTGAで773K付近までの加熱で減量することから推察すると、TiをAr+H<sub>2</sub>プラズマガスで減圧溶射する場合に生成するTiH<sub>2</sub>やTiH<sub>1.924</sub>のような水素化合物である可能性が考えられる。

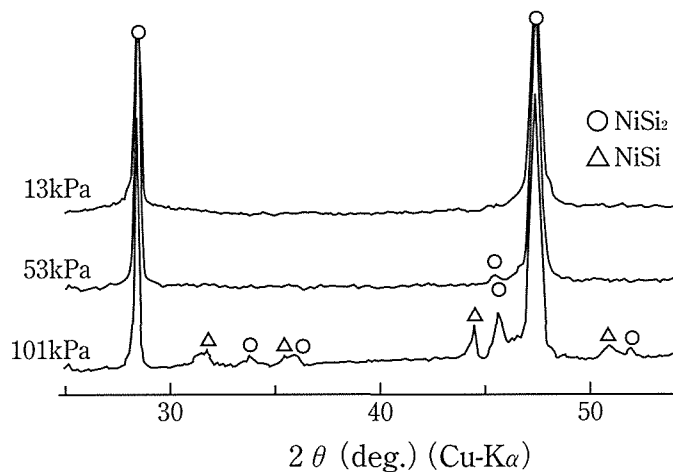


図7.3 NiSi<sub>2</sub>溶射皮膜のX線回折図

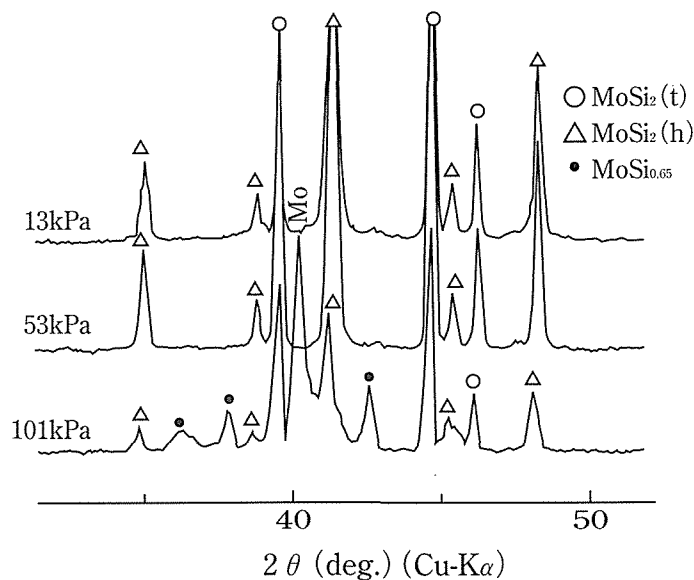


図7.4 MoSi<sub>2</sub>溶射皮膜のX線回折図

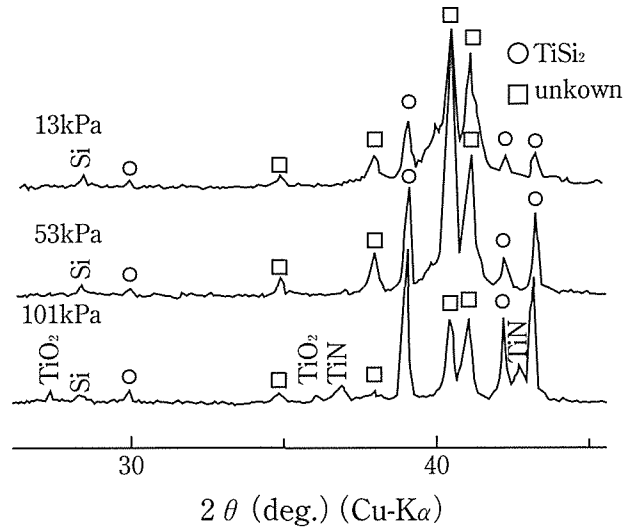


図7.5 TiSi<sub>2</sub>溶射皮膜のX線回折図

### 7.3.3 溶射皮膜の加熱重量変化

#### 7.3.3.1 NiSi<sub>2</sub>

溶射皮膜の加熱重量変化は、図7.6に示すように雰囲気圧力に関係なく同じ傾向を示した。473K付近から減量し、673Kが最大で-0.15%となり、793Kから増量に転じ、1137Kで+1.25%であった。

#### 7.3.3.2 MoSi<sub>2</sub>

減圧溶射皮膜（13kPa）は図7.7のように、加熱に際して373K付近から減量に転じ、623Kを最大とし約2%の減量を示した。また、723Kから重量が連続的に増加し、1173Kでは11%の重量増であった。一方、大気溶射皮膜では、973K付近までは重量が約11%増加するが、これ以上の温度から重量が急減し、TG加熱炉内に図7.8のような箔状の昇華物が生成した。この昇華物はEDS分析からMoが単独に存在することが確認されたことや、減量に転ずる温度がMoO<sub>3</sub>の昇華温度の1068Kに近いことから、この昇華物は図7.4のX線回折図に示すMoや低級シリサイドのMoSi<sub>0.65</sub>が酸化して生成したMoO<sub>3</sub><sup>11)</sup>と考えられる。

#### 7.3.3.3 TiSi<sub>2</sub>

減圧溶射皮膜（13kPa）は図7.9に示すように373K付近から減量し、653Kが最大で-1.45%であった。773Kから増量に転じ、973Kで+7.0%であった。大気溶射皮膜では、このような減量は起こらず、473Kから増量して973Kで+9.5%であった。これら皮膜の重量増はTiO<sub>2</sub>やSiO<sub>2</sub>の形成によるものと考えられる。



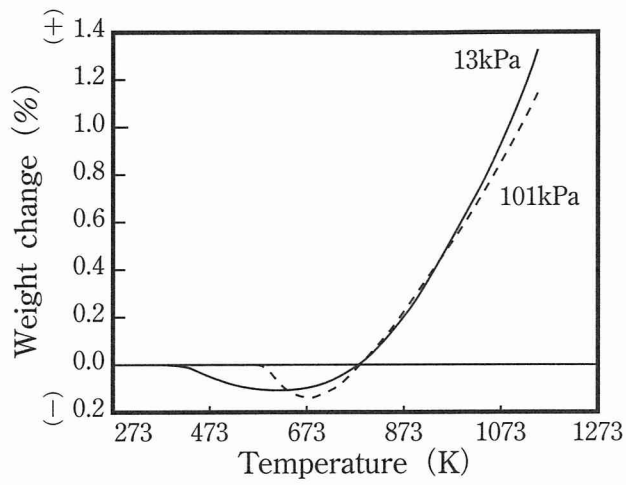


図7.6 NiSi<sub>2</sub>溶射皮膜のTGA曲線

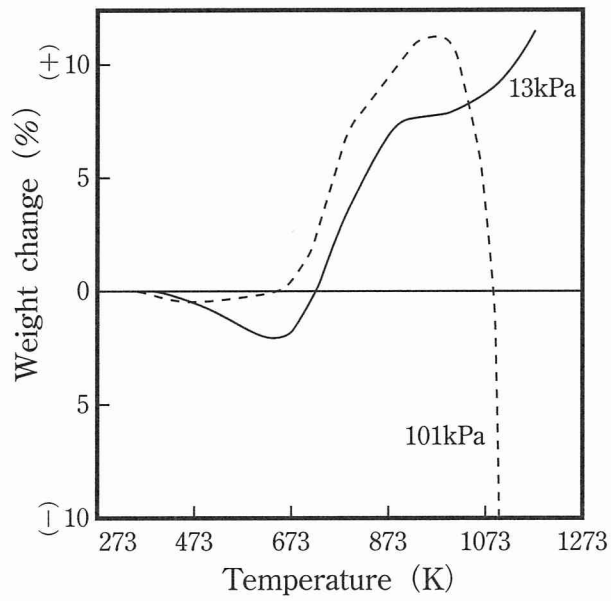


図7.7 MoSi<sub>2</sub>溶射皮膜のTGA曲線

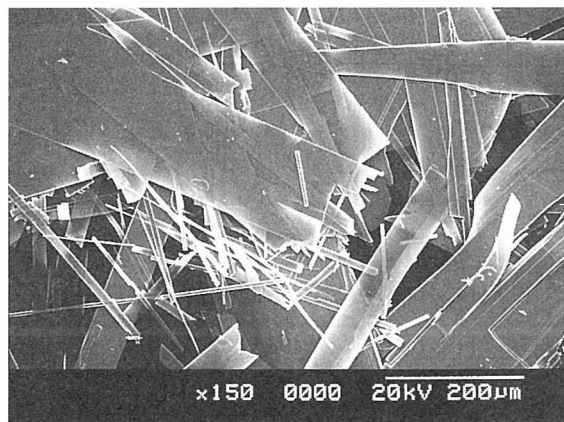


図7.8 MoSi<sub>2</sub>大気溶射皮膜の加熱で生成した昇華物

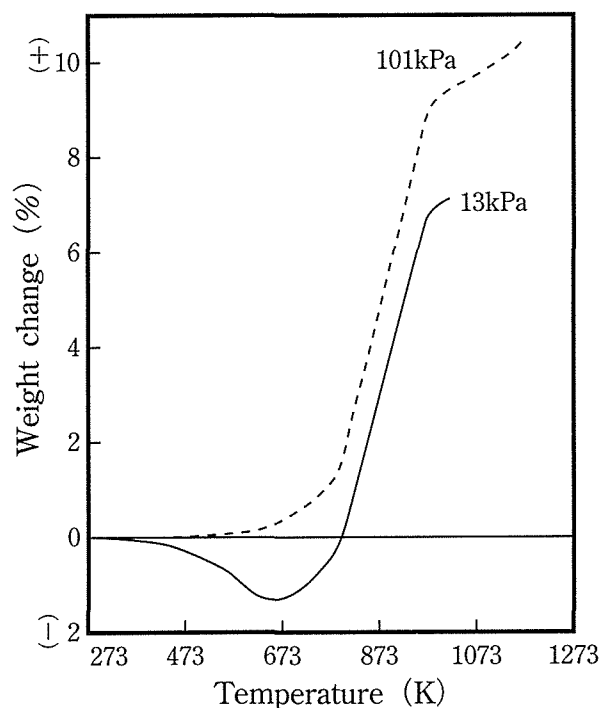


図7.9 TiSi<sub>2</sub>溶射皮膜のTGA曲線

### 7.3.4 溶射皮膜の電気抵抗

焼結体の比抵抗はNiSi<sub>2</sub>で $5.0\sim 6.0\times 10^{-7}\Omega\cdot\text{m}$ 、MoSi<sub>2</sub>で $4.0\sim 10.0\times 10^{-7}\Omega\cdot\text{m}$ 、TiSi<sub>2</sub>で $1.3\sim 2.6\times 10^{-7}\Omega\cdot\text{m}$ とされているが<sup>12)</sup>、溶射皮膜は図7.10に示すように $10^{-5}\sim 10^{-6}\Omega\cdot\text{m}$ オーダーで、これより10~100倍程度比抵抗値が高かった。このため、シリサイド溶射皮膜で電極を作製する場合には、電極の断面積を焼結体より大きく設計する必要がある。

#### 7.3.4.1 NiSi<sub>2</sub>

比抵抗は図7.10中のaに示すように、雰囲気気圧力の変化による差は少なかった。また、図7.11に示すように873Kまで熱処理しても、比抵抗の変化はほとんど認められなかった。53kPa減圧溶射皮膜の比抵抗の温度係数は図7.12のaに示すように $3.0\times 10^{-3}/\text{K}$ と正性であった。減圧溶射皮膜の比抵抗温度特性は873Kまでの熱処理では正性であった。大気溶射皮膜では573Kまでは正性であったが、973Kでは負性となった<sup>8)</sup>。

#### 7.3.4.2 MoSi<sub>2</sub>

比抵抗は図7.10中のbに示すように、53kPaの条件が最も低く、大気中が最も高かった。873Kに加熱したものはMoが酸化するためか、図7.11に示すように $6.0\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{m}$ 程度となった。53kPa減圧溶射皮膜の比抵抗の温度係数は図7.12のbに示すように $3.0\times 10^{-3}/\text{K}$ と正性であっ

た。溶射したシリサイドのなかで $\text{MoSi}_2$ が最も高比抵抗であったのは、気孔率が影響している可能性が考えられる。

### 7.3.4.3 $\text{TiSi}_2$

比抵抗は図7.10中のcに示すように、53kPaが最も低く、大気中が最も高かった。また減圧溶射皮膜を873Kで熱処理すると、図7.11に示すように大気溶射皮膜と同レベルの $10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ オーダーとなった。53kPa減圧溶射皮膜の比抵抗の温度係数は図7.12のcに示すように $3.5 \times 10^{-3} / \text{K}$ と正性を示した。973K熱処理の比抵抗温度係数は、53kPa減圧溶射皮膜で $-4.0 \times 10^{-3} / \text{K}$ 、大気溶射皮膜で $-1.8 \times 10^{-3} / \text{K}$ と負性を示した<sup>8)</sup>。

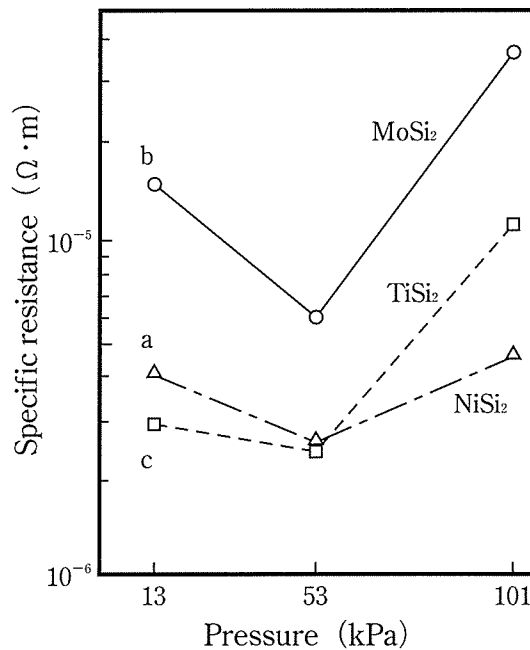


図7.10 シリサイド溶射皮膜の比抵抗 (at 293K)

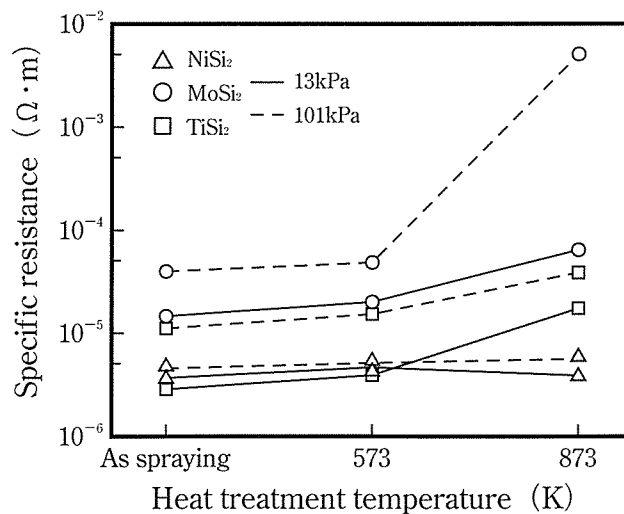


図7.11 シリサイド溶射皮膜の熱処理による比抵抗の変化 (at 293K)

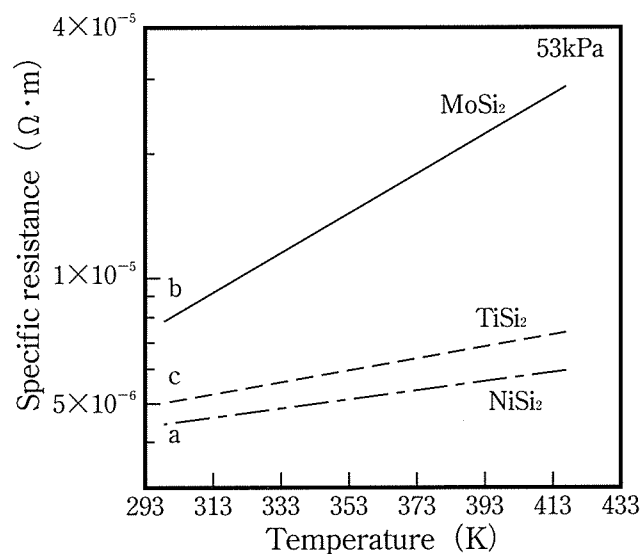


図7.12 シリサイド減圧溶射皮膜 (53kPa) の比抵抗温度特性

#### 7.4 結 言

本研究の結果をまとめると次のようになる。

- 1) NiSi<sub>2</sub>やTiSi<sub>2</sub>は減圧溶射すると密度が著しく向上するが, MoSi<sub>2</sub>はあまり期待できない。
- 2) NiSi<sub>2</sub>は溶射による変質が少ない。MoSi<sub>2</sub>の大気溶射ではMoやMo<sub>0.65</sub>が生成する。TiSi<sub>2</sub>を溶射すると多量の未知の結晶が生成し, 雰囲気圧力が低い条件ほど非晶質化の傾向が強い。大気溶射ではTiNやTiO<sub>2</sub>が生成する。
- 3) NiSi<sub>2</sub>が最も耐熱性がよい。MoSi<sub>2</sub>の大気溶射皮膜は973Kまでは増量するが, この温度以上からMoO<sub>3</sub>が昇華するために急激に減量する。
- 4) 減圧溶射皮膜は大気溶射皮膜より比抵抗が小さい。比抵抗の温度係数は溶射のままの状態では正であるが, 熱処理すると負になるものもある。熱による比抵抗の劣化はNiSi<sub>2</sub>が最も少ない。
- 5) 以上のことから, 減圧溶射によるNiSi<sub>2</sub>皮膜は融雪瓦や面状発熱体などの高温電極材料として利用可能である。

#### 参考文献

- 1) 伊藤太一郎, 藤村紀文: 日本金属学会会報, 28, 10 (1989), 785.
- 2) C.H.Ho, S.Prakash, C.V.Deshpandey and R.F.Bunshah: Surface and coatings Technology, 39, 40 (1989), 79.
- 3) 山口正治, 馬越佑吉: 金属間化合物, 日刊工業新聞社, (1984), 76.

- 4) R.Henne and W.Weber:High Temperatures-High Pressures, No. 14, (1986), 223-232.
- 5) 山口正治, 馬越佑吉: 金属間化合物, 日刊工業新聞社, (1984), 170.
- 6) Tungsten Today, AMAX TUNGSTEN, Vol. 1, No. 1, Feb (1982).
- 7) 小松昇, 中村元志, 大林幹男, 水谷正義: 特公昭48-15778.
- 8) 堀江讓, 大森明: 日本溶射協会第54回學術講演大会講演論文集, (1991), 118-123.
- 9) 福本昌宏, 植田登志郎, 岡根功: 日本溶射協会誌, 30, 4 (1993), 165.
- 10) 大森明, 福岡雅人, 大堀進一: 高温学会第3回溶射総合討論会講演概要, (1994), 11.
- 11) S.M.Tuominen and J.M.Dahl:Cyclic oxidation testing of molybdenum protected by silicide coating, J.Less-Common Metals, Vol. 81, (1981), 249-260.
- 12) 北田正弘: 金属, Vol. 54, 11 (1984), 37.

## 第 8 章 総 括

溶射技術は、PVDやCVDなどの薄膜作製技術に対して、厚膜（数100 $\mu$ m～数mm）の作製技術として、比較的古くから確立されており、耐熱・耐食性および耐摩耗性を目的とした保護被覆分野を中心に、実用に供されてきた。しかし、最近の溶射技術の進歩には目覚ましいものがある。たとえば、溶射材料粉末の微細化・高流動化、エレクトロセラミックスや金属間化合物等の優れた粉末材料の実用化、技術面での減圧中のプラズマ溶射（LPPS）、電気エネルギーと作動ガスの二次的付加による超高エネルギープラズマ溶射（HPCS）、酸素-燃料ガスを用いた高速ガスフレーム溶射（HVOF）など材料、技術、装置面に新たな進展が見られる。と同時に、溶射皮膜の適用分野が著しく拡大されている。とりわけ各種基材への皮膜形成による表面改質を主体とする保護被覆技術から、さらに歩を進めて機能性材料の作製技術としての応用範囲が非常に広がってきている。本論文はプラズマ溶射を用いて、主に、化学的機能、光学的機能、電氣的機能、熱的機能等を有する機能性皮膜の創製技術と製品の開発に関する研究成果をまとめたものである。

第 1 章、第 1 節においては、溶射法の特徴と原理を述べ、表面改質技術の中での溶射の位置付けを明らかにした。現在の溶射法は、熱源の種類によりガス燃焼エネルギーを用いたガス溶射と電気エネルギーを用いたプラズマ溶射に大きく分けられ、工業界で広く採用されている。溶射皮膜形成の選定基準となる性質は、溶射粉末の化学成分、溶射粉末の粒径・形態、溶射プロセス、成膜された皮膜の後処理などが影響することを言及した。さらに、本研究で各種機能性皮膜の創製に用いたプラズマ溶射法の概要、とくに、システムの構造、プラズマジェットの挙動、溶射雰囲気中の皮膜品質に及ぼす影響などについて述べた。

第 1 章、第 2 節においては、本研究の主題である機能性溶射の国内における研究・開発の動向と著者の研究内容について述べた。とくに、溶射皮膜を機械的機能に裏付けられた保護被覆とこれ以外の目的に供される機能性被覆に分け、機能性を電氣的機能、磁氣的機能、熱的機能、化学・生物的機能、光学的機能等に分類して言及した。

第 2 章では、プラズマ溶射による光触媒機能を有するチタニア（TiO<sub>2</sub>）皮膜の創製法と皮膜の微生物に対する殺菌効果について検討した。得られた結果を要約すると以下ようになる。

- 1) プラズマ溶射によるチタニア光触媒材料の創製を可能とした。
- 2) チタニア溶射皮膜に光を照射すると、波長366nm以下の紫外線を吸収し、光触媒反応により発生した $\cdot$ OHにより、黄色ブドウ球菌、大腸菌および腸炎菌を1.2～1.8ks以内で殺菌できた。
- 3) チタニア溶射皮膜中のアナターゼの含有量（Y）と $\cdot$ OH依存のMDAの生成量（X）の

関係式は $Y = e^{-0.397X^{0.867}}$ で表され、アナターゼの含有量と・OHの生成量は相関する。

4) チタニア溶射皮膜タイルは、市販の抗菌タイル製品より殺菌効果に優れていた。

第3章では、プラズマ溶射によって長残光性を示す蛍光皮膜の形成を $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{3+}$  蛍光体（放射性物質一切含まず、残光時間が長い酸化物系蛍光体）で試みた。得られた結果を要約すると以下のようなになる。

- 1) 溶射皮膜の蛍光スペクトルのピーク波長は517nmであり、JISの蓄光顔料規格を満足していた。
- 2) 残光特性式は $I = I_0 t^{-n}$ で表され、最良の皮膜の初期輝度は $\text{ZnS} : \text{Cu}$  蛍光体と同程度であり、スクリーン印刷シートの約19%であった。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{3+}$  蛍光体および皮膜の減衰定数は1.1で、 $\text{ZnS} : \text{Cu}$  蛍光体の1.3より小さく、残光特性が優れていた。
- 3) 人間の肉眼で認識できる輝度まで減衰する時間は最良の皮膜で31ksであり、この時間は $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{3+}$  蛍光体の1/4、 $\text{ZnS} : \text{Cu}$  蛍光体の約10倍であった。
- 4) JISの蓄光安全標識板のりん光輝度規格を満足したものは、大粒径の $80.0 \mu\text{m}$  蛍光体による皮膜に限られた。
- 5) 各種光エネルギーで励起した皮膜は、345Kで最高の発光輝度を示した。この熱ルミネッセンス性を応用して、パルスYAGレーザーの基材への熱伝導状況を可視化することができた。

第4章、第1節では、従来、溶射事例のない $\text{CaF}_2$ を主成分とする蛍石をプラズマ溶射しその機能性を検討した。得られた結果を要約すると以下のようなになる。

- 1) 皮膜はX線照射により535nm波長に最大の吸収スペクトルを持ち、赤紫色に着色し、これを紫外線（254nm）で刺激したり、393K以上に加熱すると色が元に戻るクロミック性を示すことが認められた。
- 2) 着色部は338Kで熱ルミネッセンス性を示したり、紫外線（254nm）の刺激で蛍光を発光することが認められた。
- 3) 蛍石中に不純物として存在する $\text{SiO}_2$ は、溶射によりほとんどなくなり、高純度な皮膜が生成されることが認められた。

第4章、第2節では、プラズマ溶射による $\text{WO}_3$ 系ECD素子の創製を検討した。得られた結果を要約すると以下のようなになる。

- 1) プラズマ溶射により、透明導電性ガラス基板のITO膜上に、直接 $\text{WO}_3$ 皮膜を形成することができ、プラズマ溶射構造の $\text{WO}_3$ 系ECD素子の創製を可能とした
- 2) 皮膜は溶射のままでは、酸素が解離しており、EC機能を示さないが、皮膜を773Kの大気中で酸化処理することによりEC機能を発揮した。

- 3) プラズマ溶射により製作した $\text{WO}_3$ 系ECD素子は、これまでに報告されている真空蒸着法やスパッタリング法などで製作された表示システムと同様、 $0.1\text{molH}_2\text{SO}_4$ 電解液中で表示極のECD素子とカーボン対極の間に3V程度の直流電圧を負荷した酸化・還元反応により、表示素子が黄色から暗青色に可逆的に変化するエレクトロクロミック性を示した。

第5章では、アルミニウムのウオータージェット切断加工で排出されるガーネットスラッジの有効利用を検討した。得られた結果を要約すると以下のようになる。

- 1) スラッジを乾式でふるい分けすればアルミニウム屑は分離でき、100~200MESHの粉末は研磨材として81.7%の収率で回収できた。
- 2) 15.6%収率の200MESH以下の粉末による溶射皮膜は、放射率が0.9以上と高く、高効率赤外線放射体に属し、耐摩耗性に優れ、熱的に1073Kまでは安定である。
- 3) 皮膜中にはCe, La, Nd, Thなどの希土類元素を含む粒子が均一に分散していた。
- 4) この技術を企業に移転し、流体燃料燃焼装置、内燃機関用燃焼促進装置および油改質金属製品を開発した。

第6章では、島根県で産出される天然砂鉄の有効利用を検討した。

- 1) 天然砂鉄を精製した粉末は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ から構成され、これをプラズマ溶射すると $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{FeO}$  2相のn型半導体皮膜となった。プラズマガスの種類により皮膜中の $\text{FeO}$ 量は変化し、 $\text{Ar} < \text{Ar} + \text{H}_2 < \text{Air}$ の順に生成量は多くなった。
- 2) 熱伝導率 $0.77\text{kcal}/\text{m}\cdot\text{h}\cdot\text{K}$ の粘土焼成体表面に砂鉄溶射皮膜を形成した場合、 $1.0 \times 10^4\text{W}/\text{m}^2$ の負荷で皮膜表面が約423Kに加熱された。
- 3) 砂鉄溶射皮膜は赤外線放射特性に優れ、773Kにおける $2 \sim 30.3\mu\text{m}$ の波長領域の平均放射率は0.918であった。また、 $3.748\mu\text{m}$ における放射強度は $3.3\text{W}/\text{m}^2 \cdot \mu\text{m}$ であった。
- 4) 砂鉄溶射皮膜をYAGレーザー溶融させると、強磁性体の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が還元して常磁性体の $\text{FeO}$ になり、皮膜表面に任意の磁区を形成することが可能で、磁気バーコード作製等への利用が期待できる。
- 5) 砂鉄溶射皮膜を1203Kの13kPa水素雰囲気中で処理すると $\alpha\text{-Fe}$ に還元された。この皮膜には高周波誘導加熱作用があり、電磁調理器用容器への利用を可能とした。
- 6) 砂鉄溶射皮膜は融雪瓦用などの面発熱溶射材料として利用可能である。

第7章では、シリサイド溶射皮膜を高温用電極材料として利用する目的で、大気中とAr減圧雰囲気中で $\text{NiSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$ をプラズマ溶射し、気孔率、皮膜の結晶構造、熱重量変化、それに電気抵抗などの性質を検討した。得られた結果を要約すると以下のようになる。

- 1)  $\text{NiSi}_2$ や $\text{TiSi}_2$ は減圧溶射すると密度は著しく向上するが $\text{MoSi}_2$ はあまり期待できない。



- 2)  $\text{NiSi}_2$ は溶射による変質が少ないが、 $\text{TiSi}_2$ を溶射すると多量の未知の結晶が生成し、雰囲気圧力が低い条件ほど非晶質化の傾向が強い。
- 3)  $\text{NiSi}_2$ が最も耐熱性に優れていた。
- 4) 減圧溶射皮膜は大気溶射皮膜より比抵抗が小さく、比抵抗の温度係数は溶射のままの状態では正であるが、熱処理すると負になるものもある。熱による比抵抗の劣化は $\text{NiSi}_2$ が最も少ない結果が得られた。
- 5) 減圧溶射による $\text{NiSi}_2$ 皮膜は融雪瓦や面状発熱体などの高温用電極材料として利用可能である。

以上のように、天然材料粉末や合成材料粉末を用い、プラズマ溶射法により金属材料および無機材料表面に機能性溶射皮膜を形成し、化学的、光学的、電気的および熱的機能性に優れた溶射皮膜を創製することができた。溶射で作製した皮膜の機能性を十分に発揮させるには、プラズマ出力、粒子速度、プラズマガス流量、減圧度等の溶射パラメータを制御して、プラズマフレーム熱による溶射材料の相転移や酸化・還元反応を抑制すること、および気孔が少ない緻密な皮膜を形成させることが重要である。

本研究で得られた高機能性表面創製技術は、企業への移転により、融雪瓦、流体燃料燃焼装置、内燃機関用燃焼促進装置等の製品開発に貢献できた。溶射はほかの表面処理技術に比し材料の選択自由度が高い。本研究で得られた成果は、高機能性表面をもつ製品開発に十分利用できるものと確信する。

## 謝 辞

本論文をまとめるにあたり，終始懇切なご指導とご教示を賜りました鳥取大学大学院工学研究科教授 小幡文雄博士に謹んで深堪なる謝意を表します。

また，本研究を行うにあたり，ご多忙にもかかわらず，終始変わらぬ懇切なご助言を賜りました鳥取大学工学部機械工学科教授 早川元造博士，鳥取大学大学院工学研究科助教授 近藤康雄博士，島根大学生物資源学部生命工学科教授 柴田均博士，島根大学生物資源学部生命工学科教授 澤嘉弘博士に心から感謝申し上げます。

本論文は，著者が鳥取大学大学院工学研究科情報生産工学専攻および島根県産業技術センターで行った研究の一つで，プラズマ溶射法による高機能性表面の創製の研究に関してまとめたものである。

本論文をまとめる機会を与えて戴き，また種々の便宜を図って戴きました島根県産業技術センター所長 井原譲氏をはじめ関係各位に謹んで深い感謝の意を表します。

また，本研究を遂行するにあたり，適切なご助言とご指導を戴きました大阪大学接合科学研究所教授 大森明博士，根本特殊化学(株) 村山義彦氏，同社 松沢隆嗣氏，旧第一メテコ(株) 名誉顧問 工藤唯輔氏に心から厚くお礼申し上げます。

また，本研究を進めるにあたり，ご指導，ご協力を戴きました島根県産業技術センター元所長 酒井禮男氏，元金属科長 田辺俊夫氏，環境技術科 塩村隆信氏をはじめ各科の方々に，改めて心から感謝の意を表します。

## 本論文に関係した発表論文と対応する章

### (第1章)

- ①「溶射皮膜による機能性材料」堀江譲, 溶接学会誌, 61, 3 (1992), 19-25.
- ②「プラズマ溶射による機能性材料の開発」堀江譲, 金属, Vol.58, 8 (1988), 71-75.
- ③「機能性溶射皮膜の開発例」堀江譲, 材料試験技術, Vol.35, 4 (1990), 13-19.
- ④「機能溶射皮膜の開発」堀江譲, 高温学会誌, 16, (1990), 267-272.
- ⑤「機能性材料の創製と溶射技術」堀江譲, 工業材料, Vol.4, 11 (1993), 24-29.
- ⑥「電磁波反応皮膜」堀江譲, 表面技術, Vol.41, 10 (1990), 52-55.
- ⑦「エレクトロセラミックス材料の溶射皮膜の性質について」堀江譲, 皆良田征夫, 日本溶射協会第51回学術講演大会講演論文集, (1990), 107-112.
- ⑧「プラズマ溶射によるBaTiO<sub>3</sub>皮膜の電気的性質について」堀江譲, 大森明, 皆良田征夫, (社)溶接学会全国大会講演概要, No.47, (1990), 250-251.

### (第2章)

- ⑨「チタニア溶射皮膜による微生物の殺菌」堀江譲, 柴田均, 河野泰久, 平野哲二, 日本溶射協会誌, 36, 2 (1999), 82-87.
- ⑩「チタニア溶射皮膜の光触媒特性」堀江譲, 柴田均, 河野泰久, 平野哲二, 日本溶射協会第66回学術講演大会講演論文集, (1997), 57-58.

### (第3章)

- ⑪「長残光蛍光溶射皮膜の研究」堀江譲, 小幡文雄, 近藤康雄, 松沢隆嗣, 日本溶射協会誌, 36, 3 (1999), 145-150.
- ⑫「蓄光溶射皮膜の研究」堀江譲, 村山義彦, 松沢隆嗣, 日本溶射協会第59回学術講演大会講演論文集, (1994), 1-4.
- ⑬「蓄光溶射皮膜によるレーザ熱伝導の可視化」堀江譲, 佐藤公紀, 井上英二, 日本溶射協会第62回学術講演大会講演論文集, (1995), 38-39.
- ⑭「溶射による蛍光発光皮膜の形成法について」堀江譲, 田辺俊夫, 尾添伸明, (社)溶接学会全国大会講演概要, No.40, (1987), 191-196.

### (第4章)

- ⑮「X線クロミック溶射皮膜の研究」堀江譲, 田辺俊夫, 日本溶射協会第50回学術講演大会講演論文集, (1989), 95-100.
- ⑯「プラズマ溶射法によるエレクトロクロミックディスプレイの製作」堀江譲, (社)溶接学会全国大会講演概要, No.43, (1988), 316-317.

### (第5章)

- ⑰「ウォータージェットスラッジの有効利用」小幡文雄, 近藤康雄, 堀江譲,

日本溶射協会第70回学術講演大会講演論文集, (1999), 37-38.

(第6章)

⑱「天然砂鉄の溶射への適応性と溶射皮膜の性質」堀江讓, 塩村隆信, 熊野英彦,  
日本溶射協会誌, 27, 2 (1990), 12-18.

⑲「天然砂鉄の溶射性とその皮膜特性」堀江讓, 塩村隆信, 熊野英彦, 日本溶射協会第49回  
学術講演大会講演論文集, (1989), 77-84.

⑳「溶射技術を応用した融雪瓦の開発」堀江讓, 酒井禮男, 田辺俊夫, 村田豊, 盆子原温,  
溶射技術, Vol.12, 1 (1992), 62-67.

(第7章)

㉑「シリサイド溶射皮膜の性質」堀江讓, 大森明, 日本溶射協会第54回学術講演大会  
講演論文集, (1991), 118-123.

#### 本論文に関係した出願特許と対応する章

番号	名 称	登録番号	発明者	対応する章
1	蛍光発光皮膜の形成方法	第1621477号	酒井禮男 堀江讓	第1章 第3章
2	天然砂鉄原料を用いた面発熱皮膜の 形成方法	第1633375号	田辺俊夫 堀江讓 塩村隆信	第6章
3	金属セラミック複合皮膜の形成方法	第1845111号	堀江讓	第1章
4	融雪瓦	第2008370号	酒井禮男 田辺俊夫 堀江讓	第1章 第6章

## その他の発表論文

- ①「炭酸ガスアーク溶接におけるアーク光，アーク音，発生煙及び溶着率の挙動について」堀江讓，藤原謙一，福田孝雄，神村茂宏，(社)溶接学会全国大会講演概要，No.13，(1973)，444-445.
- ②「アルミニウムMIG溶接のアーク安定性と臨界電流について」堀江讓，藤原謙一，福田孝雄，神村茂宏，佐藤公紀，(社)溶接学会全国大会講演概要，No.19，(1976)，312-313.
- ③「Ar-CO<sub>2</sub>混合ガスシールドアーク溶接について」堀江讓，溶接技術，Vol.10，(1979)，69-73.
- ④「異材溶接継手の加工技術ならびに強度に関する研究」堀江讓，溶接技術，Vol.6，(1979)，32-35.
- ⑤「金属・セラミック複合溶射皮膜」堀江讓，神戸徳蔵，熊谷八百三，磯部莊，防錆管理 Vol.31, 6 (1987), 162-169.
- ⑥「非酸化物系サーメットの溶射」堀江讓，皆良田征夫，磯部莊，日本溶射協会第47回学術講演大会講演論文集，(1987)，16-21.
- ⑦「溶射による新しい試み」堀江讓，日経ニューマテリアル，No.24，(1987)，3-9.  
「スクラッチ試験によるセラミック溶射皮膜の強度評価」堀江讓，佐藤公紀，島根県立工業技術センター研究報告書，Vol.24，(1987)，4-7.
- ⑧「アルミナ系溶射皮膜中の $\alpha$ 結晶相の同定法」堀江讓，塩村隆信，日本溶射協会第48回学術講演大会講演論文集，(1988)，71-76.
- ⑨「セラミックスおよびサーメット材料の電解・放電加工現象に関する研究」佐藤公紀，堀江讓，尾添伸明，島根県立工業技術センター研究報告書，Vol.25，(1988)，16-20.
- ⑩「レーザ応用技術に関する研究（第1報），（第2報）」堀江讓，佐藤公紀，島根県立工業技術センター研究報告書，Vol.27，(1990)，36-41.
- ⑪「レーザ応用技術に関する研究（第3報）」佐藤公紀，堀江讓，島根県立工業技術センター研究報告書，Vol.28，(1991)，19-22.
- ⑫「プラズマ熱処理を利用した溶射皮膜の表面改質（第1報）-自溶合金溶射皮膜の改質-」堀江讓，金山信幸，日本溶射協会第55回学術講演大会講演論文集，(1992)，175-179.
- ⑬「プラズマ熱処理を利用した溶射皮膜の表面改質（第2報）-WC-Co溶射皮膜の改質-」堀江讓，金山信幸，日本溶射協会第56回学術講演大会講演論文集，(1992)，113-117.
- ⑭「プラズマ熱処理を利用した溶射皮膜の表面改質」堀江讓，金山信幸，(社)日本溶接協会表面改質技術委員会，(1992)，26-34.
- ⑮「炭素鋼の疲労限度に及ぼすブラストおよびプラズマ溶射皮膜の影響」天野順，渡部正気，広瀬之彦，堀江讓，日本溶射協会第58回学術講演大会講演論文集，(1993)，62-65.
- ⑯「炭酸ガスレーザビームによるアルミ合金の表面改質」堀江讓，佐藤公紀，島根県立工業

技術センター研究報告書, Vol.31, (1994), 12-13.

⑰ 「Study on HVOF WC-Cermet Coatings」 K.Akimoto, Y.Horie, Proceedings of ITSC 95, Kobe, (1995), 313-316.

⑱ 「rfプラズマ支援マグネトロンスパーク法によるチタン酸化物薄膜の合成」 瀧山直之, 堀江譲, 卷野勇喜雄, 野城清, 島根県立工業技術センター研究報告書, Vol.34, (1997), 11-13.

### その他の出願特許

番号	名 称	登録番号	発明者
1	汎用積分球	第1981292号	田辺俊夫 堀江譲 金山信幸
2	プラズマ熱処理を利用した溶射皮膜改質方法	第2081614号	田辺俊夫 堀江譲 金山信幸

**END**