

ショットコーティング法のセラミックスへの応用

深澤正芳^{*1}、深谷英世^{*1}、名和正博^{*2}、山田義和^{*1}

Application of Shot Coating Method for Ceramics

Masayoshi FUKAZAWA, Hideyo FUKAYA, Masahiro NAWA and Yoshikazu YAMADA

Tokoname Ceramic Research Center, AITEC^{*1} Seto Ceramic Research Center, AITEC^{*2}

ショットコーティング法を用いてセラミックス表面に光触媒活性の高い被膜を作製するため、ショット材の調製方法、コーティング条件と光触媒能を検討した。噴射圧力は高いほど被膜付着量は多くなった。噴射時間は長いほど被膜付着量は多くなった。最適噴射距離は噴射圧力に依存した。噴射角度は基材と垂直な場合に比べ、15°~30°程度に設定した方が良好であった。ショット材の循環使用により、光触媒性能は低下するが、ショット材の調製時間を伸ばすことで若干緩和された。

1. はじめに

ショットコーティング法は、ショットピーニングの手法を応用した金属被膜形成法であり、当研究所において金属の表面改質に用いられている¹⁾。一方で酸化チタン光触媒は環境浄化材料として大きな注目を集めている。酸化チタン粉末は、高温熱処理により光触媒活性が低下するため、セラミックス等の基材へ固定する場合には、低温で熱処理する必要がある。ショットコーティング法は非加熱処理で製膜が可能であることを利用して、我々は光触媒機能を有するセラミック建材を作製した²⁾。しかしながら、基材への密着性を上げ、光触媒活性の高い被膜を作製するためには種々の条件の最適化を図る必要があると考えられた。このため、ショット材の調製方法、コーティング条件と光触媒能についての検討を行った。

2. 実験方法

2.1 ショット材の調製

ショット材の原料として金属錫(粒径40-75 μ m)及び酸化チタン(石原産業製 ST-01)を用いた。金属錫と酸化チタンの割合は重量比で10:1とした。ショット材は乾式ボールミルを用いて調製した。5mmジルコニアボールを媒体とし、原料と媒体の重量比は1:5とした。回転速度は80-90rpmとした。混合時間は2、4、8時間とした。得られたショット材は走査電子顕微鏡で表面を観察した。

2.2 コーティング条件の検討

最適なコーティング条件を得るため、噴射圧力、時間、噴射ノズルと基材の距離及び角度を調整して被膜付着試験を行った。基材は70×60×0.5mmのアルミナ板を用いた。また、一部の試験条件では無釉外装タイル片を用い

た。基材のコーティング面は長さ70mm、幅50mmとした。ショット材は2.1で2時間混合したものをを用いた。

ショットコーティングはブラスト装置を用いて行った。ショット材を内径7mmのノズルより噴射し、セラミックス基材に衝突させた。ノズルと基材は固定し、ショット材がコーティング面の中央に当たるように設定した。噴射圧力は0.7MPa以下とした。被膜付着量はコーティング前後の基材の重量変化より求めた。一部の被膜については走査電子顕微鏡で表面を観察した。

2.3 ショット材の循環試験

ショット材がブラスト装置内で循環する時間が被膜の光触媒性能に与える影響を調べた。ショット材は750g投入し、噴射圧力0.5MPaで、ノズルに対して噴射距離150mm、噴射角度15°に固定したタイルに向けて連続的に噴射し循環させた。所定時間経過後循環を中断し、2.4の方法で光触媒性能評価用の試験体を作製した。循環は4時間行った。

2.4 光触媒性能評価用試験体の作製

光触媒性能評価用試験体は75×60mmの無釉外装タイル基材に製膜して得た。ノズル及び金属板を固定した状態で、基材を金属板の上で動かしながら試験面全体を一樣に被覆した。コーティング条件は噴射圧力0.5MPa、噴射距離150mm、噴射角度15°、噴射時間30秒とした。

2.5 光触媒性能評価

2.4で作製した試験体について、窒素酸化物除去性能試験を行った。75mm角の反応容器内に試験体を置き、模擬汚染空気(NO濃度1ppm、相対湿度50%)を毎分0.5L流した。模擬汚染空気を試験体表面に流す表面フロー方式であり、試験体上部の間隙は5mmとした。ブラックラ

*1 常滑窯業技術センター 開発技術室 *2 瀬戸窯業技術センター 開発技術室

イト (20W × 2 本) を照射し、試験体表面における 360nm を中心とした紫外線強度が 1mW/cm² になるように調整した。NO_x 濃度は化学発光式の NO_x 計により測定した。

3. 実験結果及び考察

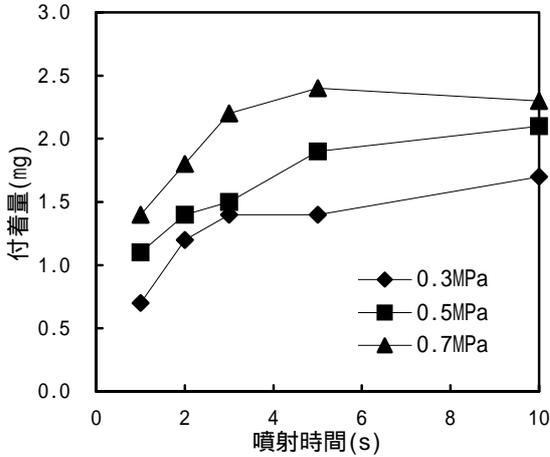


図1 噴射時間と被膜付着量

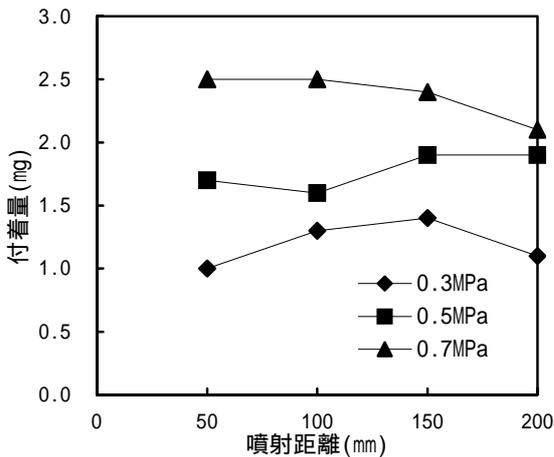


図2 噴射距離と被膜付着量

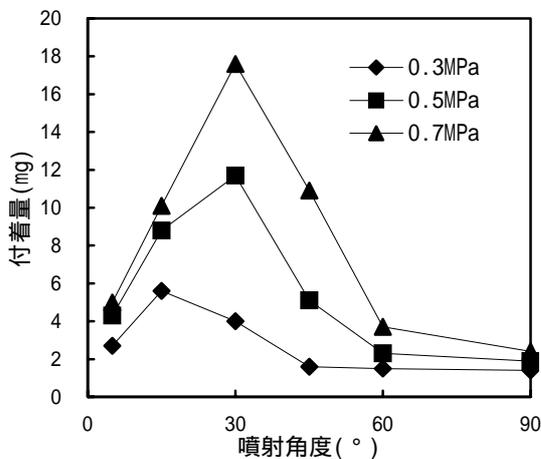


図3 噴射角度と被膜付着量

3.1 コーティング条件と被膜付着量について

基材にアルミナ板を用いた場合について、コーティング条件と被膜付着量の関係を調べた。図1にノズルと基材の角度を 90° に、距離を 150mm に固定した場合についての、噴射時間と被膜付着量の関係を示す。噴射圧力は高いほど被膜付着量は多くなった。また噴射時間は長いほど被膜付着量は多くなったが、5 秒以上では付着量の伸びは見られなかった。図2にノズルと基材の角度を 90° に、噴射時間を 5 秒に固定した場合について、基材との距離を変化させた場合の被膜付着量を示す。最適噴射距離は噴射圧力に依存し、0.5MPa の条件では 150mm が適当であった。今回の噴射距離の範囲において、噴射圧力一定条件では付着量に大きな変化は見られなかった。

図3にノズルと基材の距離を 150mm、噴射時間を 5 秒に固定し、噴射角度を変化させた場合の被膜付着量を示す。噴射角度は被膜付着量に大きな影響を与えることが分かった。噴射圧力 0.3MPa では 15°、0.5MPa 及び 0.7MPa では 30° で付着量が最大となった。基材と垂直な場合に比べ、付着量は 4 ~ 7 倍に増加した。

また、この試験条件で得られたショットコーティング像を図4に示す。噴射角度を浅くするに従い、コーティング像は円から楕円状になり、やがては帯状になった。塗布面積は角度を浅くすることにより増大し、15° で最大となった。このことは、ショット材はノズルから円錐状に噴射されており、角度が浅くなるに従い、ショット材に当たる基材領域が増えたためと考えられる。噴射角度 5° では、15° の場合に対して塗布面積が若干小さくなった。このことは、角度が浅くなるに従い、ショット材が衝突する際に生じる、基材に対する垂直方向の分力が弱くなったためであると考えられる。

噴射圧力については、0.1MPa では圧力が低いため、得

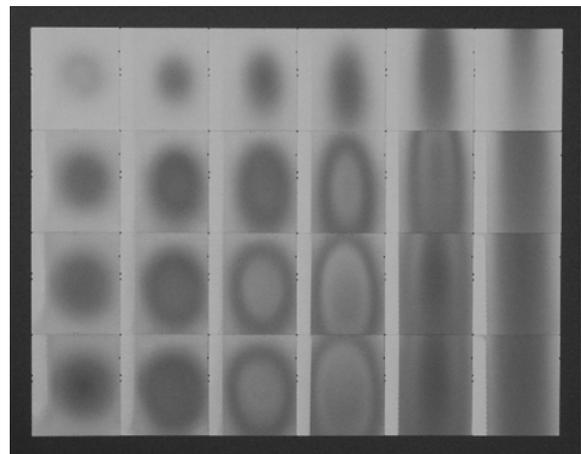


図4 噴射角度とコーティング像

上段から噴射圧力 0.1、0.3、0.5、0.7MPa
左列から噴射角度 90、60、45、30、15、5°

られるコーティング像の面積は小さかった。これに対して0.3MPaでは、明瞭な像が得られた。さらに圧力を上げることで塗布面積は増加した。なお、噴射角度15°において、噴射圧力0.5MPa及び0.7MPaではコーティング面のほとんどを塗布することができた。

噴射条件としては、短時間で、被膜の付着量及び塗布面積が多いことが望ましい。噴射圧力を増せば付着量、面積ともに増すが、0.7MPaの場合には運転時の圧力変動が大きく、また圧縮空気の消費量が多くなるため、実用的な圧力として0.5MPaを選定した。

噴射距離150mm、噴射時間5秒、噴射圧力0.5MPaの条件で、噴射角度を90°と15°に設定した場合における被膜表面の走査電子顕微鏡像を図5及び図6に示す。噴射角度90°では、ショット材は真上から衝突し、押し潰されたように被膜が形成されていた。一方噴射角度15°では、ショット材は右方向に擦れながら押し潰され、被膜が形成されていた。このことから、噴射角度90°と比較して15°で被膜付着量が多くなったのは、基材を傾けたことで、ショット材が基材と衝突するときに、接触する部分が増えたためと推定できた。

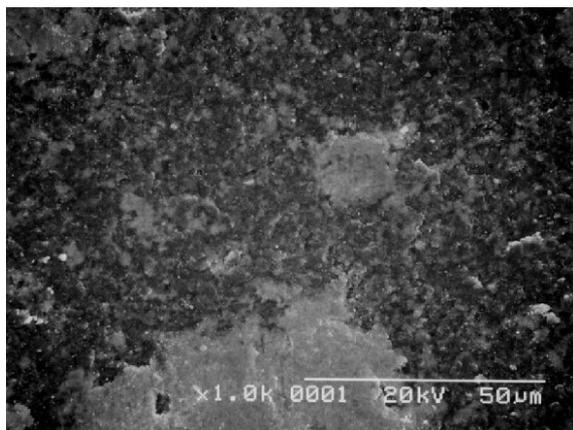


図5 被膜表面（噴射角度90°）

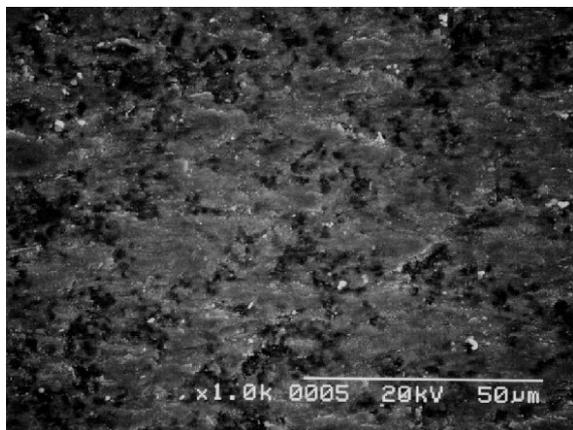


図6 被膜表面（噴射角度15°）

基材に無釉外装タイル片を用い、噴射角度を変化させた試験を行ったところ、アルミナ板を用いた場合と同様のコーティング挙動を示した。しかしながら、コーティング前後の重量変化を測定したところ、重量増加は明確ではなく、一部の試験体では重量の減少が確認された。このことは、無釉外装タイル表面はアルミナ板と比較して柔らかいため、被膜形成と同時にショット材により基材が削られるために起こると考えられる。

3.2 ショット材の循環と光触媒性能

混合時間が2、4、8時間のショット材を用いて、ブラスト装置内でショット材を循環させた。2、4時間混合のショット材を循環させたところ、ノズルからのショット材の噴出は良好であった。また、光触媒性能評価用試験体についても、ほぼ均一な被膜が得られた。しかしながら8時間混合のショット材を用いた場合には循環中にノズルの目詰まりが起こったため、良好な試験体は得られなかった。

図7、8、9に循環試験前のショット材の走査電子顕微鏡像を示す。混合時間を長くするに従い、粒子は扁平になるのが観察された。このため、8時間混合物ではノ



図7 ショット材（2時間混合）

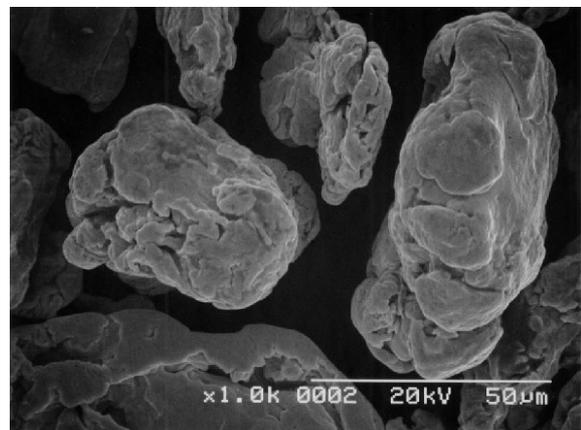


図8 ショット材（4時間混合）

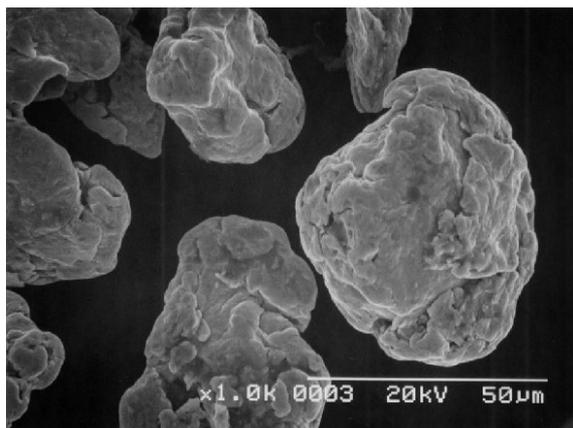


図9 ショット材（8時間混合）

ズル部分で詰まりやすくなったのではないかと考えられる。

循環試験後のショット材についても電子顕微鏡観察を行った。図10に4時間混合したショット材について、4時間循環させた後の走査電子顕微鏡像を示す。ショット材表面に多数の筋が見られ、衝突により表面が削り取られた様子が観察できた。

図11に2、4時間混合のショット材を用いて、所定の時間循環後作製した試験体について、紫外線照射5分後のNOx除去率を示す。循環試験開始時に作製した試験体では非常に高い光触媒性能が見られたが、循環時間が長くなるに従い性能が低下した。2時間混合のショット材を用いた場合ではこの傾向が顕著であり、4時間循環後に作製された試験体では、被膜の光触媒活性はほとんど見られなくなった。これは、試験開始時にはショット材表面は酸化チタン粒子で覆われているため、酸化チタンが多く固定された被膜が形成されるのに対して、循環時間が長くなるとショット材表面の酸化チタンが脱落し、相対的に金属錫濃度が増えるため、作製される被膜の光触媒活性が下がったものと考えられる。

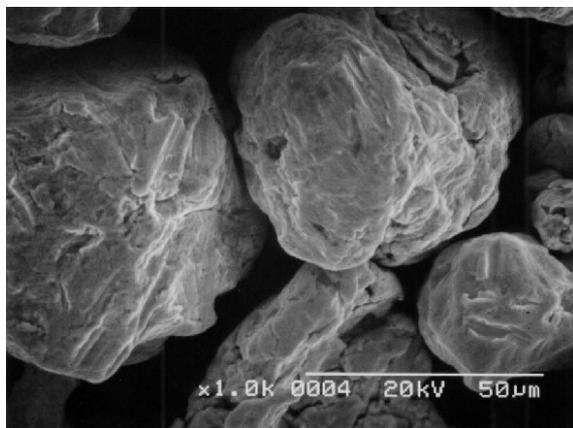


図10 ショット材（4時間混合、4時間循環）

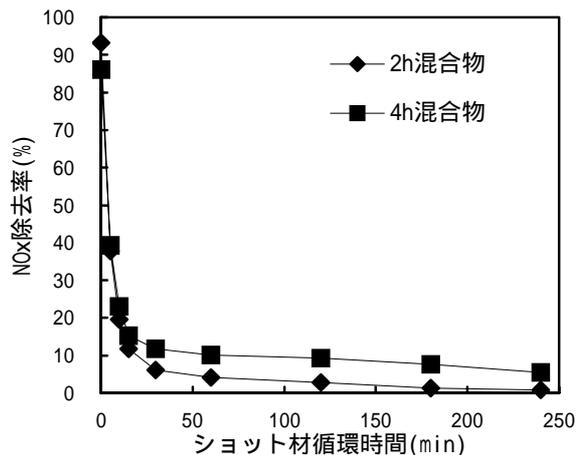


図11 ショット材循環時間とNOx除去率

混合時間を4時間にしたショット材を用いた場合には性能低下が若干緩和された。これは、2時間混合の場合と比較して、ショット材表面の酸化チタン粒子が強固に付着していたためと考えられる。

4. 結び

(1) コーティング条件の検討の結果、噴射圧力は高いほど被膜付着量は多くなった。噴射時間は長いほど被膜付着量は多くなった。最適噴射距離は噴射圧力に依存し、0.5MPaの条件では150mmが適当であった。噴射角度は基材と垂直な場合に比べ、15°~30°程度に設定した方が良好であった。

(2) ショット材の循環試験において、初期に作製した試験体では高い光触媒性能を示したが、循環時間が経過するに従い、得られる被膜の光触媒性能は低下した。調製時間を長くしたショット材を用いた場合には、長時間循環させたときの性能低下が若干緩和された。

付記

本研究で協力して頂いた陶栄株式会社に感謝の意を表します。

文献

- 1) 片岡，黒澤，来川：愛知県産業技術研究所研究報告，1，5(2002)
- 2) 深澤ほか：愛知県産業技術研究所研究報告，2，68(2003)