

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6903298号
(P6903298)

(45) 発行日 令和3年7月14日(2021.7.14)

(24) 登録日 令和3年6月25日(2021.6.25)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 3 C	24/04	(2006.01)	C 2 3 C 24/04
B 0 1 J	35/02	(2006.01)	B 0 1 J 35/02 J
B 0 1 J	37/03	(2006.01)	B 0 1 J 37/03 A
B 0 1 J	23/30	(2006.01)	B 0 1 J 23/30 Z

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2020-198473 (P2020-198473)	(73) 特許権者	306017014
(22) 出願日	令和2年11月30日(2020.11.30)		地方独立行政法人 岩手県工業技術センター
(62) 分割の表示	特願2017-125177 (P2017-125177) の分割		岩手県盛岡市北飯岡二丁目4番25号
原出願日	平成29年6月27日(2017.6.27)	(73) 特許権者	592222204
(65) 公開番号	特開2021-38469 (P2021-38469A)		パウレックス株式会社
(43) 公開日	令和3年3月11日(2021.3.11)		東京都台東区上野桜木2丁目5番1号 佐藤ビル1F
審査請求日	令和2年12月3日(2020.12.3)	(73) 特許権者	504075027
早期審査対象出願			株式会社 釜石電機製作所
			岩手県釜石市甲子町第9地割171-4
		(74) 代理人	110002789
			特許業務法人 I P X

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 皮膜付き基材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

皮膜付き基材であって、
金属又は合金から構成される基材の表面に直接、少なくともアナターゼ型の二酸化チタンの一次粒子が堆積して皮膜が形成されており、
前記皮膜の前記基材に対する付着率は、86.6%以上98.0%以下であり、
前記一次粒子の平均粒径が20nm以下である
皮膜付き基材。

【請求項2】

皮膜付き基材であって、
金属又は合金から構成される基材の表面に直接、少なくともアナターゼ型の二酸化チタンの一次粒子が堆積して皮膜が形成されており、
前記皮膜は、三酸化タングステン(WO₃)、酸化亜鉛(ZnO)、チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)、酸化錫(SnO₂)、酸化第二鉄(Fe₂O₃)、硫化カドミウム(CdS)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、酸化ケイ素(SiO₂)、二酸化クロム(CrO₂)、酸化第二クロム(Cr₂O₃)、酸化マンガン(MnO₂)、四三酸化鉄(Fe₃O₄)、酸化コバルト(CoO)、酸化ニッケル(NiO)、酸化銅(CuO)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、酸化モリブデン(MoO₃)の群から選択された1種または2種以上の半導体セラミックスの一次粒子をさらに含み、

前記アナターゼ型の二酸化チタンの一次粒子の含有量は、前記アナターゼ型の二酸化チタンの一次粒子及び前記半導体セラミックスの一次粒子の総重量100重量%に対し、70重量%以上である

皮膜付き基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、皮膜付き基材に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、半導体セラミックスで構成された被覆用粉末を基材に被覆する被覆方法として、例えば、特開2015-73978号公報（特許文献1）に掲載された技術が知られている。半導体セラミックスとしては、二酸化チタン（ TiO_2 ）、三酸化タングステン（ WO_3 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、硫化カドミウム（ CdS ）などの光触媒として用いられる物質が挙げられ、被覆用粉末としては、例えば、二酸化チタンの単体、三酸化タングステンの単体、あるいは、二酸化チタンと三酸化タングステンとを任意の割合で混合したものが挙げられている。被覆方法としては、例えば、フレーム溶射、高速フレーム溶射、爆発溶射、電気式溶射、コールドスプレーなどの溶射方法や、直流スパッタ、高周波スパッタ、マグネトロンスパッタ、イオンビーム・スパッタなどのスパッタリング法あるいは液相析出法などが挙げられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2015-73978号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、例えば、コールドスプレーによる被覆方法においては、プラズマ溶射法や高速フレーム溶射法と比較して被覆粉末に与える熱的な影響がほとんど無いメリットはあるが、セラミックス材料の成膜においては、被覆用粉末が凝集しやすく、特に、皮膜を緻密にする目的でナノサイズの原料粉末を用いる場合には、原料粉末が凝集体になって流動性が悪くなり、被覆用粉末の分散性が必ずしも良いとは言えず、成膜時の粉末供給が安定しないことから、基材表面の皮膜が不均一になって欠陥が多く発生しやすいという問題があった。そのため、例えば、基材表面の皮膜に光触媒性能を付与する場合には、十分な性能が得られにくいという問題があった。

【0005】

本発明は上記の問題点を鑑みて為されたもので、被覆用粉末を凝集しにくくして流動性を良くし、被覆用粉末の分散性を向上させて、基材表面の皮膜の均一化を図り、例えば、基材表面に光触媒性能を付与する場合に、その光触媒性能の向上を図った被覆用粉末の製造方法、被覆用粉末及び被覆用粉末の被覆方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

このような目的を達成するための本発明の被覆用粉末の製造方法は、半導体セラミックスで構成され基材に被覆される被覆用粉末を製造する被覆用粉末の製造方法において、半導体セラミックスの原料粉末を湿式ビーズミル法により一次粒子が液体中で均一に分散したスラリーにし、該スラリーをスプレードライ法により被覆用粉末に造粒する構成としている。

【0007】

ここで、湿式ビーズミル法とは、液体中で原料粉末を微粉碎するビーズミル装置を用いて、原料粉末をマイクロやナノサイズまで細かくする方法を言う。ビーズミル装置は、粉

10

20

30

40

50

碎室内にビーズ（粉碎メディア）を収納して回転軸で運動を与え、ビーズ間の衝突やせん断等により、原料粉末を微細化する。粉碎室の出口には、ビーズと対象物を分離するスクリーン等の機構があり、ビーズは粉碎室に留まり、原料粉末は循環されて連続的に処理される。ビーズは、例えばセラミックス、ガラスや金属などで形成され、その粒径は、例えば、 $30\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0008】

これにより、半導体セラミックスの原料粉末は、湿式ビーズミル法によりスラリーに生成される。この場合、原料粉末の一次粒子が凝集した凝集体が細分化されて一次粒子が液体中に均一に分散される。そして、このスラリーは、周知のスプレードライ法により被覆用粉末に造粒される。この場合、スラリーは、一次粒子が液体中に均一に分散された状態

10

【0009】

そのため、この造粒された被覆用粉末を、例えば、コールドスプレーによる被覆方法において、基材に成膜する際には、被覆用粉末の流動性が極めて良くなり、被覆用粉末の分散性が向上し、成膜時の粉末供給が安定し、基材表面の皮膜が均一に形成される。そのため、皮膜の欠陥が極めて少なくなり、例えば、基材表面の皮膜に光触媒性能を付与する場合には、その光触媒性能を大幅に向上させることができる。

【0010】

この構成においては、上記原料粉末として、一次粒子の平均粒径が、 $200\ \text{nm}$ 以下の原料粉末を用いたことが有効である。

20

【0011】

一次粒子として、ナノサイズのものを用いるので、その凝集が抑制された二次粒子においては、このナノサイズの一次粒子が均一に分散することから、基材表面の皮膜を緻密に形成することができ、例えば、基材表面の皮膜に光触媒性能を付与する場合には、その光触媒性能をより一層向上させることができる。

【0012】

また、必要に応じ、上記被覆用粉末の二次粒子の粒径を、 $1000\ \mu\text{m}$ 以下にしている。好ましくは、上記被覆用粉末を、その二次粒子の粒径が $10\ \mu\text{m} \sim 45\ \mu\text{m}$ になるように分級したことが有効である。基材表面の皮膜を均一に形成することができる。

30

【0013】

本発明においては、上記原料粉末を構成する半導体セラミックスは、二酸化チタン（ TiO_2 ）、三酸化タングステン（ WO_3 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、チタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 ）、酸化錫（ SnO_2 ）、酸化第二鉄（ Fe_2O_3 ）、硫化カドミウム（ CdS ）、酸化マグネシウム（ MgO ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、酸化ケイ素（ SiO_2 ）、二酸化クロム（ CrO_2 ）、酸化第二クロム（ Cr_2O_3 ）、酸化マンガ（ MnO_2 ）、四三酸化鉄（ Fe_3O_4 ）、酸化コバルト（ CoO ）、酸化ニッケル（ NiO ）、酸化銅（ CuO ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、酸化モリブデン（ MoO_3 ）の群から選択された1種または2種以上である構成とすることができる。

【0014】

また、本発明においては、上記原料粉末を、二酸化チタンを主とし、これに三酸化タングステンを添加して構成することができる。例えば、基材表面の皮膜に光触媒性能を付与することができるとともに、その光触媒性能をより一層向上させることができる。

40

【0015】

この構成において、上記三酸化タングステンの添加量を原料粉末全体の1～30重量%にしたことが有効である。好ましくは、上記三酸化タングステンの添加量を原料粉末全体の1～20重量%、より好ましくは、2～15重量%にしたことが有効である。更に好ましくは、3～7重量%である。基材表面の皮膜の光触媒性能をより一層向上させることができる。

【0016】

50

また、上記目的を達成するための本発明の被覆用粉末は、半導体セラミックスの一次粒子が均一に分散して結合した二次粒子を含む被覆用粉末であって、上記一次粒子の平均粒径が、200nm以下であり、二次粒子の粒径が、1000 μ m以下である構成としている。好適には、10 μ m～45 μ mである。

【0017】

これにより、この被覆用粉末を、例えば、コールドスプレーによる被覆方法において、基材に成膜する際には、被覆用粉末の二次粒子は一次粒子が均一に分散して結合しているので、被覆用粉末の分散性が向上し、成膜時の粉末供給が安定し、基材表面の皮膜が均一に形成される。そのため、皮膜の欠陥が極めて少なくなり、例えば、基材表面の皮膜に光触媒性能を付与する場合には、その光触媒性能を大幅に向上させることができる。特に、一次粒子として、ナノサイズのものを用いるので、その凝集が抑制された二次粒子においては、このナノサイズの一次粒子が均一に分散することから、基材表面の皮膜を緻密に形成することができ、例えば、基材表面の皮膜に光触媒性能を付与する場合には、その光触媒性能をより一層向上させることができる。

10

【0018】

そして、被覆用粉末は、空所を有した二次粒子を、50%以上含む構成にすることができる。60%以上、70%以上、80%以上、90%以上とその構成比が多くなることが望ましい。

【0019】

空所は、中空に形成され、凹所に形成され、あるいは、貫通して形成されている。空所は、二次粒子の体積の10%～80%を占有する。

20

【0020】

これにより、二次粒子の表面積が大きくなるので、基材表面の皮膜をより一層緻密に形成することができ、その光触媒性能をより一層向上させることができる。また、成膜時に粒子が基材に衝突して扁平化しやすいので付着性の改善にも寄与する。

【0021】

また、本発明においては、二酸化チタン及び三酸化タングステンからなる構成にすることができる。例えば、基材表面の皮膜に光触媒性能を付与することができるとともに、その光触媒性能をより一層向上させることができる。

【0022】

この構成において、上記三酸化タングステンの添加量を原料粉末全体の1～30重量%にしたことが有効である。好ましくは、上記三酸化タングステンの添加量を原料粉末全体の1～20重量%、より好ましくは、2～15重量%にしたことが有効である。更に好ましくは、3～7重量%である。基材表面の皮膜の光触媒性能をより一層向上させることができる。

30

【0023】

そしてまた、上記目的を達成するための本発明の被覆用粉末の被覆方法は、コールドスプレーにより半導体セラミックスで構成される被覆用粉末を基材に被覆する被覆用粉末の被覆方法において、上記の被覆用粉末を被覆する構成としている。上記の被覆用粉末を用いて、コールドスプレーによる被覆を行うので、基材に成膜する際には、被覆用粉末の流動性が極めて良くなり、被覆用粉末の分散性が向上し、成膜時の粉末供給が安定し、基材表面の皮膜が均一に形成される。そのため、皮膜の欠陥が極めて少なくなり、例えば、基材表面の皮膜に光触媒性能を付与する場合には、その光触媒性能を大幅に向上させることができる。

40

【発明の効果】**【0024】**

本発明によれば、半導体セラミックスで構成された被覆用粉末を凝集しにくくして流動性を良くし、被覆用粉末の分散性を向上させて、基材表面の皮膜の均一化を図り、例えば、基材表面に光触媒性能を付与する場合に、その光触媒性能の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 2 5 】

【図 1】本発明の実施の形態に係る被覆用粉末の製造方法を装置例とともに示す図である。

【図 2】本発明の実施の形態に係る被覆用粉末の被覆方法をこれに用いる装置例とともに示す図である。

【図 3】本発明の実施の形態に係る被覆用粉末の二次粒子の構造例を示す図である。

【図 4】本発明の実施例に係る被覆用粉末の構成及びこの実施例に係る被覆用粉末を被覆した基板についてのガス分解性能試験の結果を比較例の結果とともに示す表図である。

【図 5】本発明の実施例及び比較例の被覆用粉末の走査電子顕微鏡写真であり、(a) は比較例 1、(b) は比較例 2、(c) は実施例 1、(d) は実施例 2 について夫々拡大写真とともに示す。

10

【図 6】本発明の実施例 3 乃至 7 に係る被覆用粉末の走査電子顕微鏡写真 (a) (b) (c) (d) (e) である。

【図 7】本発明の実施例 3 乃至 5 に係る被覆用粉末の断面の走査電子顕微鏡写真 (a) (b) (c) であり、夫々拡大写真とともに示す。

【図 8】本発明の実施例 6 及び 7 に係る被覆用粉末の断面の走査電子顕微鏡写真 (d) (e) であり、夫々拡大写真とともに示す。

【図 9】本発明の実施例 4 に係る被覆用粉末の X 線回折結果を示すグラフ図である。

【図 10】本発明の実施例 4 に係る被覆用粉末の断面と比較例 3 に係る粉末の断面とを比較して示す走査電子顕微鏡写真であり、(a) は比較例 3、(b) は実施例 4 について夫々拡大写真とともに示す。

20

【図 11】本発明の実施例 3 乃至 7 についての皮膜の断面を示す走査電子顕微鏡写真 (a) (b) (c) (d) (e) である。

【図 12】実施例 1 及び 2 に係り、これらの被覆粉末を被覆した基材の皮膜について、基材への付着性とアンモニアガスに対する分解特性との関係を示すグラフ図 (a) (b) である。

【図 13】実施例 1 及び 2 に係り、これらの被覆粉末を被覆した基材の皮膜について、基材への付着性とアセトアルデヒドガスに対する分解特性との関係を示すグラフ図 (a) (b) である。

【図 14】実施例 3 乃至 7 に係り、これらの被覆粉末を被覆した基材の皮膜についてのガス分解特性を示し、(a) はアンモニアガスに対する分解特性との関係を示すグラフ図、(b) はアセトアルデヒドガスに対する分解特性を比較例 3 に係る皮膜の分解特性とともに示すグラフ図である。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 6 】

以下、添付図面に基づいて、本発明の実施の形態に係る被覆用粉末の製造方法、被覆用粉末及び被覆用粉末の被覆方法について詳細に説明する。

【 0 0 2 7 】

実施の形態に係る被覆用粉末の製造方法の基本的構成は、図 1 及び図 2 に示すように、半導体セラミックスで構成され基材 K に被覆される被覆用粉末 F を製造するもので、半導体セラミックスの原料粉末 S を湿式ビーズミル法により一次粒子が液体中で均一に分散したスラリーにし、このスラリーをスプレードライ法により被覆用粉末 F に造粒する製造方法である。

40

【 0 0 2 8 】

原料粉末 S を構成する半導体セラミックスは、二酸化チタン (TiO_2)、三酸化タングステン (WO_3)、酸化亜鉛 (ZnO)、チタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$)、酸化錫 (SnO_2)、酸化第二鉄 (Fe_2O_3)、硫化カドミウム (CdS)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ケイ素 (SiO_2)、二酸化クロム (CrO_2)、酸化第二クロム (Cr_2O_3)、酸化マンガン (MnO_2)、四三酸化鉄 (Fe_3O_4)、酸化コバルト (CoO)、酸化ニッケル (NiO)、酸化銅 (

50

CuO)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化モリブデン(MoO_3)の群から選択された1種または2種以上である構成としている。

【0029】

実施の形態では、原料粉末Sを、二酸化チタンを用い、これに三酸化タングステンを添加して構成している。原料粉末Sとして、一次粒子の平均粒径が、200nm以下の原料粉末Sを用い、被覆用粉末Fの二次粒子の粒径が、1000 μ m以下、更に、分級により、10 μ m~45 μ mになるようにしている。

【0030】

また、三酸化タングステンの添加量を原料粉末S全体の1~30重量%にしている。好ましくは、1~20重量%、より好ましくは、2~15重量%である。更に好ましくは、原料粉末S全体の3~7重量%である。実施の形態では、三酸化タングステンの添加量は、原料粉末S全体の5重量%にしている。

10

【0031】

実施の形態に係る湿式ビーズミル法は、図1に示すように、液体中で原料粉末Sを微粉砕するビーズミル装置1を用いて、原料粉末Sをマイクロやナノサイズまで細かくする方法を言う。ビーズミル装置1は、粉碎室2内にビーズを収納して回転軸3で運動を与え、ビーズ間の衝突やせん断等により、原料粉末Sを微細化する。粉碎室2の出口には、ビーズと対象物を分離するスクリーン機構4があり、ビーズは粉碎室2に留まり、原料粉末Sは循環されて連続的に処理される。ビーズは、例えばセラミックス、ガラスや金属などで形成され、その粒径は、例えば、30 μ m~300 μ mのものが用いられる。実施の形態

20

【0032】

この湿式ビーズミル法によれば、半導体セラミックスの原料粉末Sは、スラリーに生成される。この場合、原料粉末Sの一次粒子が凝集した凝集体が細分化されて一次粒子が液体中に均一に分散される。

【0033】

そして、このスラリーは、周知のスプレードライ法により被覆用粉末Fに造粒される。実施の形態に係るスプレードライ法は、図1に示すように、スプレードライ装置(噴霧乾燥装置)5を用い、装置内に送られたスラリーを高速回転するディスクにより遠心力で飛散させて、微粒化する方法を言う。これにより、スラリーは、一次粒子が液体中に均一に分散された状態なので、造粒時に凝集しにくくなり、造粒された被覆用粉末Fの二次粒子は、一次粒子がほとんど凝集することなく均一に分散した粒子となる。そして、被覆用粉末Fは、周知の手段により、分級される。

30

【0034】

被覆用粉末Fは、半導体セラミックスの一次粒子が均一に分散して結合した二次粒子を含む被覆用粉末Fであって、即ち、二酸化チタン及び三酸化タングステンからなり、これらが互いに分散している。三酸化タングステンは、全体の1~30重量%、好ましくは、全体の1~20重量%、より好ましくは、2~15重量%である。更に好ましくは、全体の3~7重量%である。実施の形態では、三酸化タングステンは、全体の5重量%である。

40

【0035】

また、実施の形態に係る被覆用粉末Fは、一次粒子の平均粒径が、200nm以下であり、二次粒子の粒径が、分級により、10 μ m~45 μ mに設定される。また、被覆用粉末Fは、図3に示すように、空所を有する二次粒子を、50%以上含有している。空所は、中空に形成され、凹所に形成され、あるいは、貫通して形成されている。空所は、二次粒子の体積の10%~80%を占有する。

【0036】

次に、実施の形態に係る被覆用粉末Fの被覆方法を説明する。実施の形態では、コールドスプレーにより半導体セラミックスで構成される被覆用粉末Fを基材Kに被覆する。ここで、基材Kとしては、鉄、鋳鉄、ステンレス、パーマロイ、銅、黄銅、リン青銅、ニッ

50

ケル、キュプロニッケル、錫、鉛、コバルト、半田、チタン、アルミニウム、クロム、金、銀、白金、パラジウム、亜鉛の何れかの金属、あるいはこれらの合金、金属の酸化物、リン酸塩処理金属、クロム酸塩処理金属、木材、紙、プラスチック、ガラスや金属粉末等を混合した複合強化プラスチック等、適宜のものを選択することができる。

【0037】

コールドスプレー法は、図2に示すように、コールドスプレー装置10により、被覆用粉末Fをその融点より低い温度に加温したガスに投入し、このガスを亜音速ないし超音速流にして基材Kに対して噴射し、基材Kの表面に被覆用粉末Fを付着させ、基材Kの表面に皮膜を形成する。詳しくは、コールドスプレー装置10は、空気、窒素、ヘリウムなどの高圧の作動ガスが供給される主配管12と、主配管12の途中に設けられ作動ガスを被覆用粉末Fの融点または軟化温度よりも低い温度に加温するガス加熱器13と、被覆用粉末Fを粉末投入管16を介して搬送してガス加熱器13からの加温されたガスに投入する粉末供給装置15と、粉末投入管16に接続され基材Kに被覆用粉末Fをガスとともに吹き付けるスプレーノズル17とから構成されている。符号18は、これらを制御する制御装置である。スプレーノズル17では作動ガス及び被覆用粉末Fは超音速流となって噴出される。

10

【0038】

実施の形態では作動ガスを空気とした。この作動ガスの空気、ガス加熱器13の温度設定、スプレーノズル17と基材Kとの距離、基材Kの表面粗さ等の条件を適宜設定し、被覆用粉末Fを付着させた。この場合、被覆用粉末Fの流動性が極めて良くなり、コールドスプレー装置10の目詰まりを生じさせる事態が防止され、成膜時の粉末供給が安定する。また、被覆用粉末Fの流動性が極めて良いことから、被覆用粉末Fはその分散性が向上し、基材K表面の皮膜が均一に形成される。また、被覆用粉末Fの二次粒子の50%以上は、空所を有する構成なので、二次粒子の表面積が大きくなっており、そのため、基材K表面の皮膜をより一層緻密に形成することができる。また、成膜時に粒子が基材Kに衝突して扁平化しやすいので付着性の改善にも寄与する。

20

【0039】

このようにして、被覆用粉末Fが被覆された基材Kにおいては、皮膜の欠陥が極めて少なくなり、その光触媒性能を大幅に向上させることができる。特に、一次粒子として、ナノサイズのものを用いるので、その凝集が抑制された二次粒子においては、このナノサイズの一次粒子が均一に分散することから、基材K表面の皮膜を緻密に形成することができる。その光触媒性能をより一層向上させることができる。酸化チタン(TiO_2)は、n型半導体性を示し、三酸化タンゲステン(WO_3)とともに、光電極や光触媒の材料として応用される。そのため、抗菌、殺菌、防食や防汚等の機能の向上を図ることができる。

30

【実施例】

【0040】

次に、実施例について説明する。実施例において、酸化チタンの原料粉末Sは、石原産業株式会社製の酸化チタン粉末、ST01(一次粒子の平均粒子径:7nm)、ST21(一次粒子の平均粒子径:20nm)、ST41(一次粒子の平均粒子径:200nm)の3種類を用いた。また、三酸化タンゲステンの原料粉末Sは、日本タンゲステン株式会社製の三酸化タンゲステン粉末(一次粒子の平均粒子径:170nm、(堀場製作所製LA950(レーザ回折法)による測定値))を用いた。

40

そして、図4に示すように、実施例1乃至7に係る被覆用粉末Fを作製した。実施例1及び2は、各種酸化チタン単独の被覆用粉末Fからなる。実施例3乃至7は、酸化チタン(ST21)に三酸化タンゲステンを添加したもので、その添加量を、夫々、1重量%、5重量%、10重量%、20重量%、30重量%と変えた被覆用粉末Fからなる。

【0041】

被覆用粉末Fの作製においては、アシザワファインテック製のピーズミル装置を使用し、原料粉末S、溶媒、分散剤を混合して、スラリーを製造した。ピーズは、50 μ mのものを使用し、処理を2時間以上行った。

50

【 0 0 4 2 】

その後、スプレードライ装置（株式会社坂本技研製のディスク式装置）を用いて、スラリーをスプレードライした。この際、固形分濃度 20 重量%、固形分 1 kg あたり、ポリビニルアルコール（PVA）添加量 0.03 kg で行った。スプレードライした被覆用粉末 F は、分級して粒度範囲 10 μm ~ 45 μm にして使用した。

【 0 0 4 3 】

そして、実施例 1 及び 2 に係る被覆用粉末 F について、比較例 1 及び 2 の粉末とともに、走査電子顕微鏡によりその外観を撮影した。撮影に当たっては、カーボン蒸着し、日本電子株式会社製フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ（FE-EPMA）JXA-8530F を使用した（以下の走査電子顕微鏡の撮影において同じ）。比較例 1 は、上記の ST 41（一次粒子の平均粒子径：200 nm）を単独で用い、比較例 2 は、上記の ST 01（一次粒子の平均粒子径：7 nm）を単独で用いた。そして、この比較例 1 及び 2 は、原料粉末 S を、先に、ボールミル装置で処理した。ボールミル装置は、直径が 10 mm の硬質のボールが適量入れられ回転型のポットを備えて構成されたものを用いた。このボールミル装置で処理した後スラリーを製造し、上記と同様にスプレードライで造粒した。

【 0 0 4 4 】

結果を、図 5 に示す。この結果から、図 5 (a) (b) に示すように、ボールミルを用いて造粒した比較例 1 及び 2 に係る被覆用粉末 F の二次粒子は、球状のものが多く、一次粒子が凝集した凝集体が集合して形成されており、一次粒子の分散性が悪いのが分かる。これに対して、図 5 (c) (d) に示すように、実施例 1 及び 2 に係る被覆用粉末 F の二次粒子は、表面が極めて滑らかであり、凝集体は認められない。そのため、一次粒子が、均等に分散していることが分かる。また、実施例に係る被覆用粉末 F は、空所を有した二次粒子を多く含んでいることが分かる。

【 0 0 4 5 】

また、実施例 3 乃至 7 について、被覆用粉末 F の走査電子顕微鏡写真を撮影した。結果を図 6 に示す。更に、実施例 3 乃至 7 について、被覆用粉末 F の断面の走査電子顕微鏡写真を撮影した。結果を図 7 及び図 8 に示す。図 9 には、実施例 4 に係る被覆用粉末 F の X 線回折結果を示す。皮膜の結晶構造解析はブルカー・エイエックスエス株式会社製の粉末 X 線回折装置（D8 DISCOVER）で測定を行った。被覆用粉末 F はアナターゼ型の酸化チタンと三酸化タングステンのピークのみが認められる。

【 0 0 4 6 】

更にまた、実施例 4 に係る被覆用粉末 F の断面においては、比較例 3 に係る被覆用粉末 F の断面と比較した。比較例 3 は、酸化チタン（ST 21）に三酸化タングステンを 5 重量% 添加したもので、上記比較例 1 及び 2 と同様に、ボールミル装置で被覆用粉末 F を作製した。実施例 4 及び比較例 3 の被覆用粉末 F の断面の走査電子顕微鏡写真を図 10 に示す。この結果から、図 10 (a) に示すように、比較例 3 の被覆用粉末 F の二次粒子では、酸化チタンの一次粒子が凝集した凝集体、三酸化タングステンの一次粒子が凝集した凝集体が見られるとともに、三酸化タングステン凝集体は酸化チタンの凝集体に対して不均一に点在しているのが分かる。これに対して、図 10 (b) に示すように、実施例 4 に係る被覆用粉末 F の二次粒子は、表面が極めて滑らかであり、凝集体は認められない。そのため、酸化チタン及び三酸化タングステンともに、一次粒子が均等に分散していることが分かる。また、実施例 4 に係る被覆用粉末 F は、空所を有した二次粒子を多く含んでいることが分かる。

【 0 0 4 7 】

次に、コールドスプレーにより、実施例 1 乃至 7 に係る被覆粉末を、基材 K に被覆した。基材 K は板状（L：100 mm × W：50 mm × t：3 mm）の純アルミニウムを用いた。溶射では行われるプラスト処理は行わなかった。コールドスプレー装置は、ロシア OCP S 社製の DYMET 412k を使用した。成膜はスプレーガン株式会社安川電機製の 6 軸多関節ロボットに取り付け、プログラムによる自動方式でコーティングを行った

10

20

30

40

50

。プロセスガスとして空気を使用し、設定圧力0.5MPa、ヒータ設定はHighモード（吐出空気温度約550）、スプレー距離15mm、ステップ3mm、トラバース速度200mm/secに設定して成膜を行った。

【0048】

実施例3乃至7については、断面の走査電子顕微鏡写真を図11に示す。この写真の結果から、組織中に白く見えるものが三酸化タングステンであるが、添加増加に伴って増加していることがわかる。また、どの添加量でも凝集等の不均一な構造は認められない。

【0049】

次に、実施例1乃至7に係る被覆粉末を被覆した基材Kの皮膜のガス分解特性について評価試験を行った。試験は、容量3リットルのテドラーバックに、基材K及び分解に係るガスを入れて密閉し、ブラックライト（パナソニック株式会社製FL20S-BL-B）を2本使用して、このブラックライトから基材K表面までの距離を100mmにするともに、紫外線強度を1mW/cm²にして、紫外線を照射した。分解に係るガスとしては、アンモニアガスとアセトアルデヒドガスとを用い、夫々のガスにおいて、分解特性を見た。アンモニアガスの初期濃度は、30ppmに設定し、アセトアルデヒドガスの初期濃度は100ppmにし、それぞれについて、ガス検知管で所定の時間ごとにガス濃度を測定した。各実施例の基板試料夫々3個について測定し、その平均を求めた。結果を図4に示す。

【0050】

図12は、実施例1及び2に係り、アンモニアガスについての結果であり、被覆用粉末Fの基材Kへの付着性とガス分解特性との関係を示している。図13は、実施例1及び2に係り、アセトアルデヒドガスについての結果であり、被覆用粉末Fの基材Kへの付着性とガス分解特性との関係を示している。付着性はレーザ顕微鏡で観察した1.5mm×1.5mmの画像を二値化して面積から付着率を計算した。

【0051】

この結果から以下のことが言える。まず、実施例1及び2について考察すると、図12(a)(b)及び図13(a)(b)に示すように、原料粉末Sによって付着率と分解速度の傾向は異なっている。一次粒子径が大きい実施例1(ST-41)は付着率が高いことがわかる。一次粒子径20nmの実施例2(ST-21)は付着率も高く、ガスの分解速度も速い範囲に分布していることがわかる。この結果から、酸化チタン単独の場合においては、コールドスプレーには、一次粒子径が20nmの実施例2(ST-21)が原料として適していることがわかった。

【0052】

図14には、実施例3乃至7について、分解速度の関係（三酸化タングステン添加量と分解速度の関係）を示す。アセトアルデヒドガス、アンモニアガスとも添加量5重量%、10重量%でガス分解速度が速くなっている。比較例3と比較しても、ガス分解速度が速くなっている。添加量20重量%、30重量%では、添加しないものと同等若しくはそれ以上の性能となっており、添加量増加に伴って低下傾向を示している。このように三酸化タングステン添加量とガス分解特性は相関が認められ、添加量2~15重量%で最大の効果を発揮することがわかった。

【0053】

尚、上記実施の形態及び実施例に係る被覆用粉末Fにおいては、半導体セラミックスとして、酸化チタン単体、あるいは、酸化チタンに三酸化タングステンを添加した複合粉末の場合を示したが、必ずしもこれに限定されるものではなく、他の半導体セラミックで構成しても良い。本発明は、上述した本発明の実施の形態に限定されず、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施の形態に多くの変更を加えることが容易であり、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

【符号の説明】

【0054】

F 被覆用粉末

10

20

30

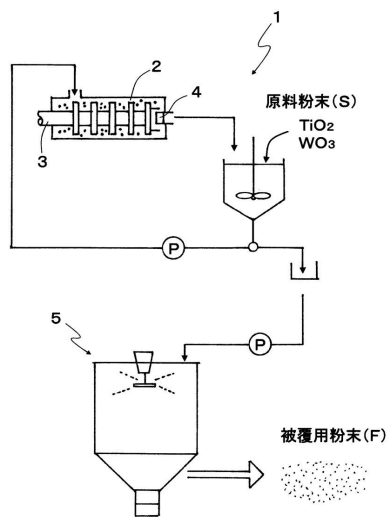
40

50

- S 原料粉末
- K 基材
- 1 ビーズミル装置
- 5 スプレードライ装置
- 10 コールドスプレー装置

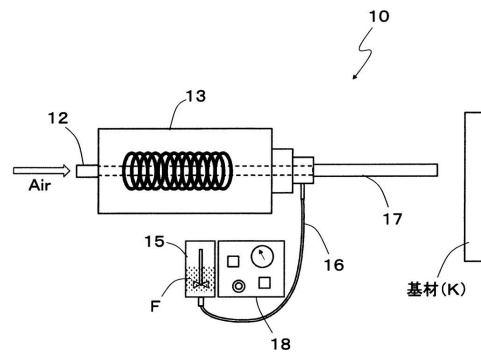
【図1】

Fig. 1



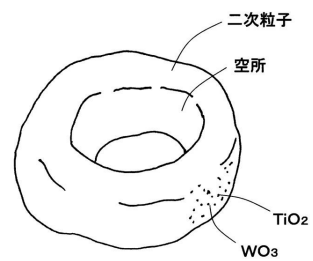
【図2】

Fig. 2



【図3】

Fig. 3



【 図 4 】

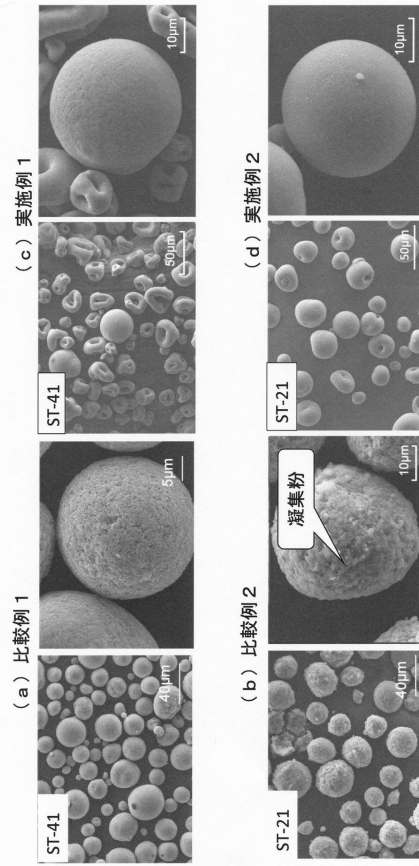
Fig. 4

ガス分解性能試験

	被覆用粉末	付着率 (%)	アンモニアガス分解度 (1/sec)	アトアルデヒドガス分解度 (1/sec)
実施例 1	ST-41	98.0	0.06	0.06
実施例 2	ST-21	86.6	0.22	0.22
実施例 3	ST-21+WO ₃ (1%)	-	-	0.33
実施例 4	ST-21+WO ₃ (5%)	94.2	0.44	0.55
実施例 5	ST-21+WO ₃ (10%)	94.2	0.36	0.50
実施例 6	ST-21+WO ₃ (20%)	95.0	0.30	0.43
実施例 7	ST-21+WO ₃ (30%)	94.8	0.21	0.42
比較例 3	ST21+WO ₃ (5%)	-	-	0.45

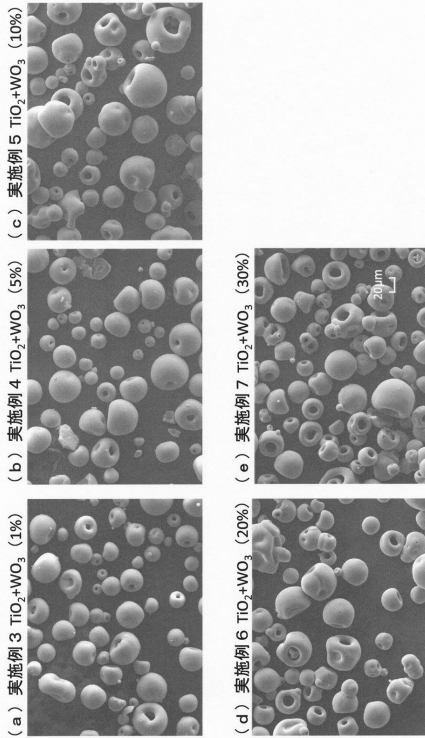
【 図 5 】

Fig. 5



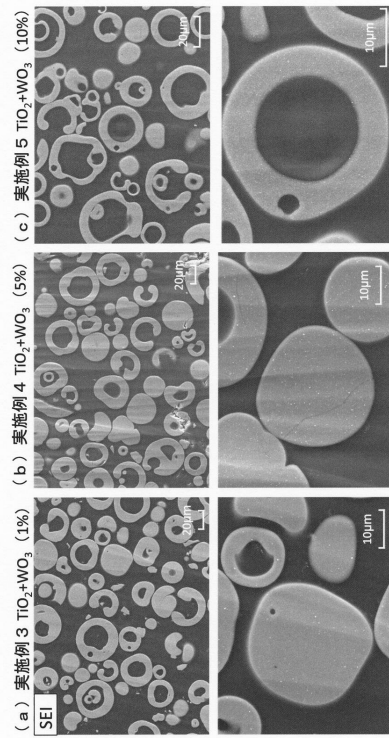
【 図 6 】

Fig. 6



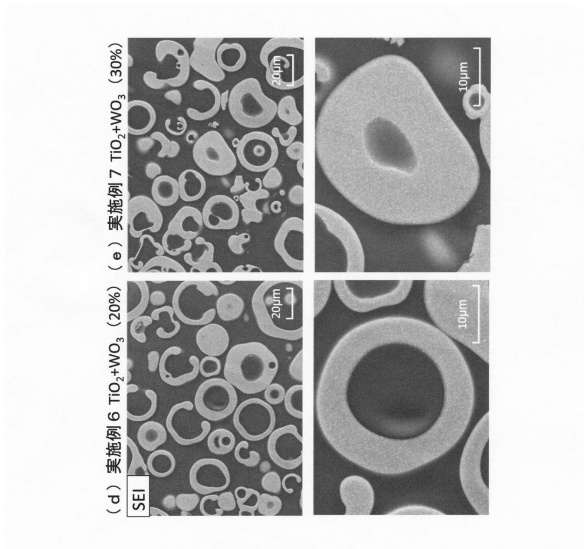
【 図 7 】

Fig. 7



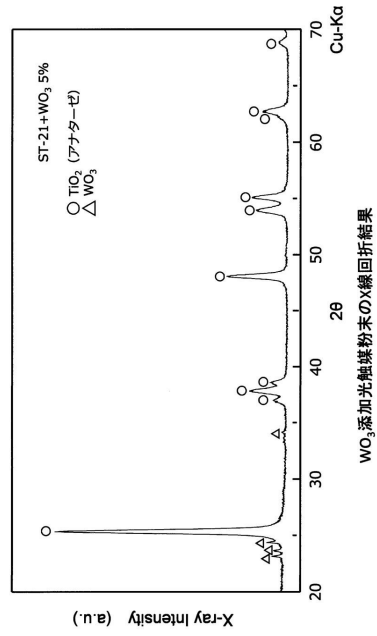
【 図 8 】

Fig. 8



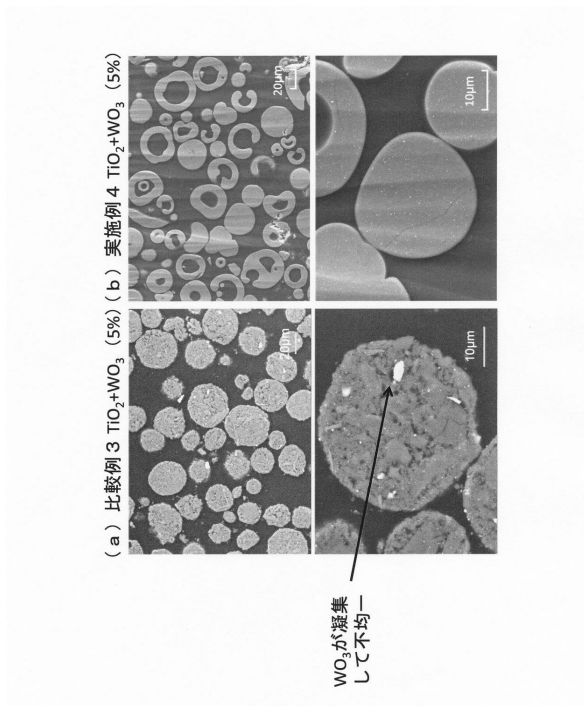
【 図 9 】

Fig. 9



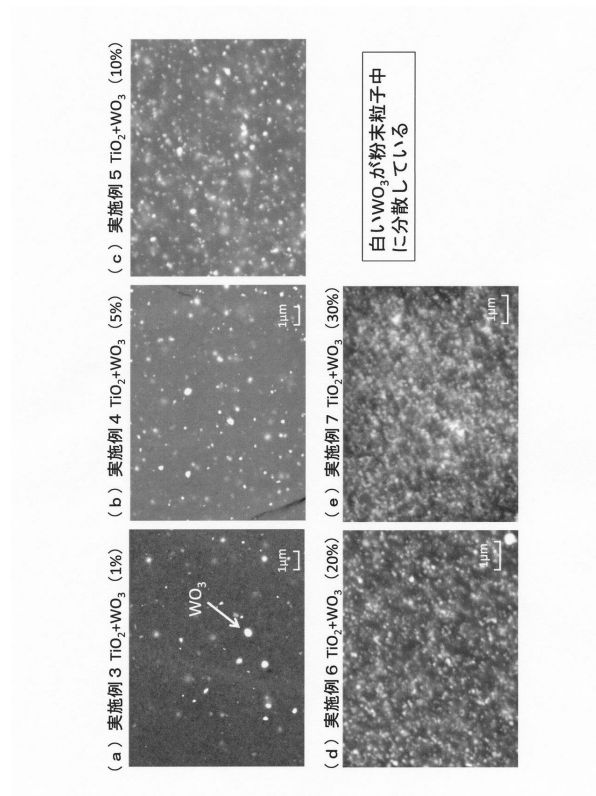
【 図 10 】

Fig. 10



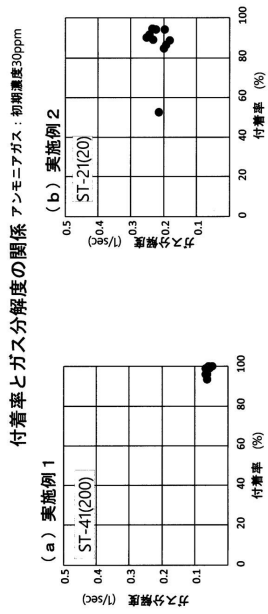
【 図 11 】

Fig. 11



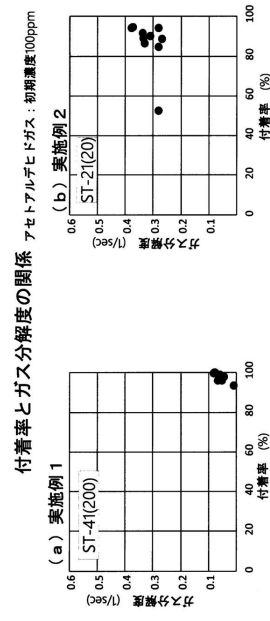
【 図 1 2 】

Fig. 12



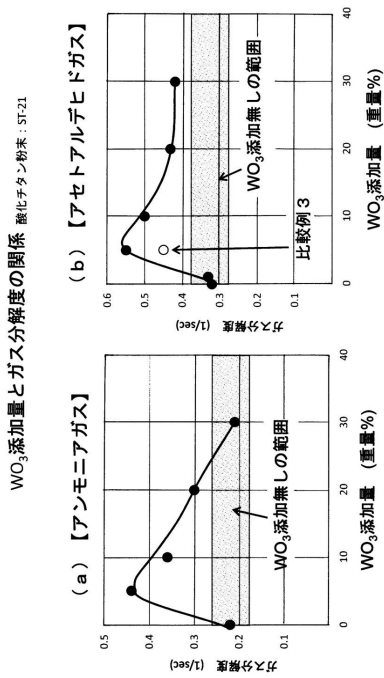
【 図 1 3 】

Fig. 13



【 図 1 4 】

Fig. 14



フロントページの続き

- (72)発明者 桑嶋 孝幸
岩手県盛岡市北飯岡二丁目4番25号 地方独立行政法人岩手県工業技術センター内
- (72)発明者 平野 高広
岩手県盛岡市北飯岡二丁目4番25号 地方独立行政法人岩手県工業技術センター内
- (72)発明者 園田 哲也
岩手県盛岡市北飯岡二丁目4番25号 地方独立行政法人岩手県工業技術センター内
- (72)発明者 久保 貴寛
岩手県盛岡市北飯岡二丁目4番25号 地方独立行政法人岩手県工業技術センター内
- (72)発明者 安岡 淳一
東京都台東区上野桜木2-5-1 パウレックス株式会社内
- (72)発明者 佐藤 一彦
岩手県釜石市甲子町第9地割171-4 株式会社釜石電機製作所内
- (72)発明者 川崎 栄
岩手県釜石市甲子町第9地割171-4 株式会社釜石電機製作所内

審査官 池ノ谷 秀行

- (56)参考文献 特開2015-147981(JP,A)
特表2015-512765(JP,A)
特開2016-093810(JP,A)
特開2008-127676(JP,A)
米国特許出願公開第2013/0296204(US,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 24/00-30/00
C23C 4/00-4/40