

機械・構造 システム	工学専攻	学籍番号	967252
申請者氏名		鄭 澄教	

指導教官氏名	堀内 幸 上村正雄 森謙一郎 福本昌宏
--------	------------------------------

論文要旨(博士)

論文題目	高速フレイム溶射法による機能性材料皮膜の作製およびその特性評価に関する研究
------	---------------------------------------

(要旨 1,200字程度)

本研究では、高速フレイム溶射法による高機能性皮膜作製としてTiO₂光触媒溶射皮膜およびナノ組織溶射皮膜の作製を目指し、各影響因子との関連性を調査し、高機能性溶射皮膜創製における支配因子の特定を行うことによって高速フレイム溶射法(High-Velocity-Oxy-Fuel)適用の有効性を検証することを目的とした。そのために、溶射前後の粒子および飛行中の溶射粒子観察、作製した皮膜の特性評価として、TiO₂による光触媒溶射皮膜に対しては模擬汚染空気中のNOx除去特性評価、ナノ組織溶射皮膜に対しては硬さ、靱性などの機械的特性評価を通して、高機能性溶射皮膜の作製のための各種影響因子および支配因子の系統的な調査を行い、得られた結果に対する総括的な把握により以下の諸点を明らかにした。

(1) 通常的气体フレイム溶射、プラズマ溶射およびHVOF溶射を用い、アナターゼ造粒粉末の溶射による光触媒チタニア皮膜の作製および作製皮膜のNOx除去特性評価を行った結果、ガスフレイム溶射およびプラズマ溶射において、アナターゼを含む皮膜が作製されたが、その残存割合は微小であった。一方、高速フレイム溶射により作製した皮膜には、高いアナターゼ残存率が認められ、既存の溶射法として最適のプロセスとみなされた。アナターゼ残存率一定の下に皮膜厚さとNOx除去率との関係を調査した結果、NOx除去率は、ある厚さまでは皮膜厚さに比例して増大し、それ以上の厚さでは飽和する傾向が認められ、光触媒チタニア溶射皮膜の表面近傍には有効反応層が存在し、HVOF溶射皮膜ではそれは約25μmの厚さであることが示唆された。

(2) 溶射時飛行中粒子の熔融状態は、大径粒子は表面付近が熔融するものの内部には未熔融の原粉末が残存することが分かった。また、飛行中粒子およびスプラット断面に対するレーザーラマン分光分析の結果においては、大径粒子内部は熱影響が少なく元のアナターゼ相が保存されているのに対し、大径粒子表面近傍および小径粒子内部では、わずかなアナターゼ相が残存するもののルチル相への転移が起こっており、熔融あるいは転移点以上への加熱を受けることが分かった。また基材上スプラットの断面にはアナターゼ相とルチル相が混在することから、実際の溶射においては、加熱の影響により一部がルチル相へと転移し、アナターゼ相/ルチル相の混在した粒子が偏平堆積し、皮膜を構成すると考えられた。

皮膜のNO_x除去特性に対する吸着剤添加の効果について調査した結果、チタニア単体皮膜に比べ吸着剤添加皮膜において、より効果的にNO₂の脱着が抑制されることが分かった。その上、チタニアへの吸着剤添加の転移点への影響を調査した結果、Ca₃(PO₄)₂を添加した場合には転移点が高くなり、加熱による転移を抑制するのに好適であることが分かった。作製したCa₃(PO₄)₂添加溶射皮膜には、既存の水溶液塗布膜に比較しNO₂脱着量においてははるかに優れた特性を有することが分かった。

(3) Ni粉末の微細化には、高エネルギーの投与の可能なアトライターミルが好適であることが示唆された。MA処理により得られたNi微細組織粉末をHVOF溶射して得た皮膜は、通常組織粉末より作製した皮膜よりも約32%の硬さの向上が認められ、微細組織が皮膜硬さ増大の一要因である可能性が示唆された。

作製した皮膜の熱的安定性として加熱条件にかかわらず微細組織皮膜は、通常組織皮膜よりも常に高い硬さを示した。また、MA粉末より作製した皮膜では結晶粒サイズの増減と硬さの低下向上の傾向が定性的ではあるが明らかに対応づけられることから、作製した皮膜硬さは結晶組織の大きさに強く依存する、MAより作製した微細組織は本成膜過程において損なわれることなく維持され、かつ適度な熱的安定性を有することが示唆された。

(4) MA粉末により作製された皮膜は緻密な組織を有しており、膜質もラメラ組織を有していることが認められた。25hおよび50hのMA処理粉末を使用した皮膜において、それぞれ20.2%、9.2%の硬さの増加が確認された。一方、100hのMA処理粉末の皮膜においては18.2%の硬さの低下が認められた。

しかしながら、100hのMA処理の粉末を使用した皮膜については約21.5%もの靱性の向上が認められた。これはクラックの進行状況の観察により、微細組織構造を有する皮膜は開溝が狭くクラックの進行が非直線的であることから組織選択性を持つことが認められ、この組織選択性により靱性が向上したものと考えられる。

(5) 高速フレイム溶射法を用いた機能性溶射皮膜作製に関する総括的検討を行い、他の溶射法に比べ、高速フレイム溶射法により作製された皮膜においてより光触媒効果に優れた溶射皮膜の作製が可能であることが示唆された。また、粒子捕集結果から溶射皮膜は熔融・未熔融の粒子の混在した形で形成していることが認められており、皮膜表面のアナターゼ残存率及び含有量の算出結果からは高いアナターゼ含有量および残存率が認められた。これは高速フレイム溶射法の有する特徴として粒子の加熱を極力抑え、粒子を高速に基材上に衝突・凝固させ成膜することに起因するものと考えられ、光触媒溶射皮膜の作製において、高速フレイム溶射プロセス適用の優位性が示唆されたものと考えられる。

一方、ナノ組織溶射皮膜の作製においては飛行中の粒子の状況把握として飛行粒子速度、粒子表面温度の測定および水中溶射を行った粒子の表面観察により、高速フレイム溶射法は粒子に対する熱の影響を最小限に抑制可能であることが認められ、ナノ組織溶射皮膜作製プロセスの高速フレイム溶射法適用の有効性が示唆された。