

〈一般研究課題〉 遠心力混合粉末法による環境浄化型光触媒傾斜機能  
材料の創製

助成研究者 名古屋工業大学 佐藤 尚



## 遠心力混合粉末法による 環境浄化型光触媒傾斜機能材料の創製

佐藤 尚  
(名古屋工業大学)

Fabrication of photocatalytic functionally graded materials for  
environmental cleanup by centrifugal mixed-powder method

Hisashi Sato  
(Nagoya Institute of Technology)

### Abstract :

It is well known that  $\text{TiO}_2$  with anatase-type crystal structure has photocatalytic property. In this study, Al- $\text{TiO}_2$  functionally graded materials (FGMs) have been fabricated by centrifugal mixed-powder method using vacuum centrifugal casting machine. In these Al- $\text{TiO}_2$  FGMs, anatase-type  $\text{TiO}_2$  particles are embedded into Al matrix and these particles are gradually distributed around the outer part of the FGMs ring. Because of this, it can be expected that these FGMs rings have photocatalytic property on its surface, and that its property would be kept for long time using. Therefore, the centrifugal mixed-powder method is useful for the fabrication of photocatalytic FGMs.

### 1. はじめに

近年、公衆で用いられる多くの工業用部材には抗菌機能が付与されている場合がある。この抗菌作用は、金属中への銀の添加や部材表面への二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の分散によって発現させる場合が多い[1-5]。その中でも、最近では $\text{TiO}_2$ による光触媒作用を用いた抗菌技術が注目されている。光触媒とは、光を吸収してエネルギーの高い状態となり、そのエネルギーを反応物質に与えて化学反応を生じさせることである[3]。このような光触媒作用を有する物質には、 $\text{TiO}_2$ の他に酸化亜鉛などが存在する。それらの物質の中でも $\text{TiO}_2$ は人体に無害かつ安価であるため、近年最も多く利

用されている光触媒物質である。また、それらの技術を駆使して開発された製品の市場規模は、年々拡大しており、数年後に数兆円規模になると予測されている。環境省が発表した2020年の環境ビジネス市場規模は58兆円であり、その中でも光触媒ビジネス市場は3兆9000億円と報告されている。それゆえ、光触媒ビジネスは、燃料電池自動車(2兆2000億円)や都市緑化ビジネス(1兆6000億円)を凌ぐ環境ビジネスとして期待されている。

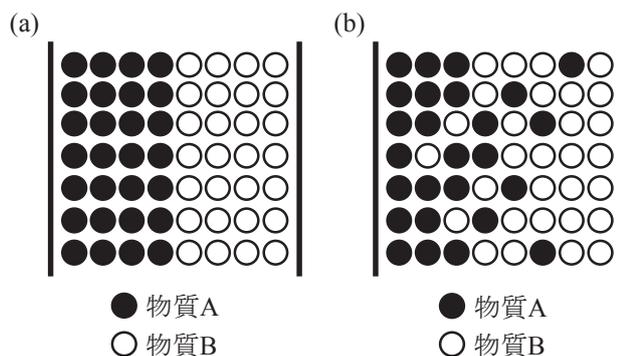


図1 (a)コーティング材および(b)傾斜機能材料の模式図

これまで、 $\text{TiO}_2$ による光触媒作用は、建築用部材などの表面に $\text{TiO}_2$ をコーティングすることで利用されていた [1-3, 5]。これは、光触媒作用を発現させるために紫外線と大気中の水分が必要であるためである。しかしながら、表面コーティングによって $\text{TiO}_2$ 粒子を部材表面に固定した場合、この $\text{TiO}_2$ を有する表面コーティング層は、長期間の使用に伴って部材表面から剥離してしまう問題がある [3]。これは、 $\text{TiO}_2$ コーティング層と部材との間に明確な界面が存在するためである。そのため、 $\text{TiO}_2$ の光触媒技術に存在する大きな課題の一つは $\text{TiO}_2$ の固定化であるといわれている [3]。

このようなコーティング層の界面剥離を解決する手段の一つとして傾斜機能材料(FGMs)という材料概念が提案されている [6]。このFGMsは、物質Aから物質Bへ組成や機械的性質などを、位置の変化に伴って連続的に変化させる材料概念である。図1(a)および(b)は、それぞれコーティング材料と傾斜機能材料を模式的に描いた図である。図1(a)に示すコーティング材料は物質Aおよび物質Bとの間に明確な界面が存在するが、図1(b)のFGMsではコーティング材料のような明確な界面が存在しない。そのため、FGMsでは界面剥離が生じにくい。このようなFGMsの製造技術の一つとして遠心铸造を利用した遠心力法が提案されている [6]。遠心力法とは、硬質粒子を有する金属溶湯を遠心力が印加された金型に流し込み、その硬質粒子と金属溶湯の密度差に起因した遠心力の差を利用することで、硬質粒子を遠心力方向に沿って傾斜分散させる技術である。このとき、遠心力法における金属溶湯中の硬質粒子移動速度は、硬質粒子を球状と仮定した場合、次の式に示すストークスの定理で表すことができる [6, 7]。

$$\frac{dx}{dt} \approx \frac{|\rho_p - \rho_m| G g D_p^2}{18\eta} \quad (1)$$

ここで、 $dx/dt$ は硬質粒子の移動速度、 $\rho_m$ および $\rho_p$ はそれぞれ溶湯および硬質粒子の密度、 $G$ は重力倍数、 $g$ は重力加速度、 $\eta$ は溶湯の見かけの粘度、 $D_p$ は硬質粒子の直径である。式(1)より、遠心力法における硬質粒子の移動速度は、硬質粒子と溶湯の密度差のみでなく、硬質粒子の直径にも大きく依存している。たとえば、硬質粒子と溶湯の密度差が大きいても、硬質粒子の寸法が小さい場合、硬質粒子の傾斜分散は困難である。そのため、光触媒作用を有する $\text{TiO}_2$ 粒子は、一般的に平均粒子直径が200nm程度であるため、遠心力法による傾斜分散が困難であるといえる。

そこで、著者らは、母材との濡れ性が悪く微細な硬質粒子を傾斜分散させる技術として遠心力混合粉末法を提案している [7]。遠心力混合粉末法による微粒子の傾斜分散方法は次の通りである。まず、微粒子である硬質粒子と母材金属粉末からなる混合粉末を遠心力の印加が可能な金型に投入

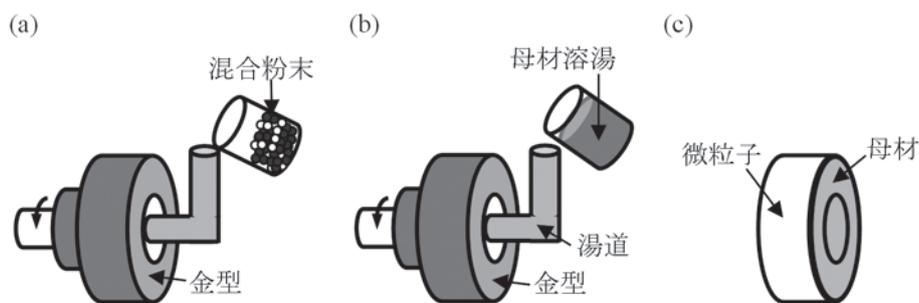


図2 遠心力混合粉末法のプロセスを示す模式図

する(図2(a))。その後、混合粉末を有する金型に遠心力を印加し、溶解炉にて溶解した母材金属溶湯を金型内部に流し込む(図2(b))。この時、母材溶湯は混合粉末中に含浸すると同時に混合粉末中の母材粉末を溶解する。その結果、溶湯が凝固した後、微細な硬質粒子は母材中に埋め込まれるように分散する(図2(c))。それゆえ、この遠心力混合粉末法を用いれば、金属母材中への微細なTiO<sub>2</sub>粒子の傾斜分散が可能である。これまで、著者らは遠心力混合粉末法にてAl-TiO<sub>2</sub> FGMsを作製した[7]。しかし、大気中で高温にて鑄造を行ったため、TiO<sub>2</sub>粒子の結晶構造は、光触媒作用の強いアナターゼ型から光触媒作用の低いルチル型に変化してしまっていた[7]。そのため、真空中で適切な鑄造温度にて鑄造を行えば、光触媒性能を有するアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粒子が分散したAl-TiO<sub>2</sub> FGMsの製造を期待することができる。

本研究では、真空遠心鑄造装置を用いた遠心力混合粉末法にて、円筒形状鑄造材の外周面にアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粒子が分散したAl-TiO<sub>2</sub> FGMsの開発を行った。本研究で開発するAl-TiO<sub>2</sub> FGMsは、コーティング材料のような明確な界面を持たないため、従来材に比べて耐久性に優れることを期待できる。そこで、本研究では、遠心力混合粉末法にてAl-TiO<sub>2</sub> FGMsを作製し、その微細組織および機械的性質を評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 Al-TiO<sub>2</sub>FGMsの作製

純Al粉末(平均粒径:106~180μm)およびアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粉末(平均一次粒径:347nm)をプラスチック容器に投入し、それを振ることによってAlとTiO<sub>2</sub>の混合粉末を作製した。このとき、作製した混合粉末は、Al-5vol.%TiO<sub>2</sub>およびAl-10vol.%TiO<sub>2</sub>の2種類である。その後、作製した混合粉末を図3に示す真空遠心鑄造装置の金型に投入し、遠心力を印加した。このとき、金型に投入した混合粉末量は、鑄造にて作製される円筒形状試料の外周面から厚さ1mmの領域にTiO<sub>2</sub>粒子が分散するように調整されている。

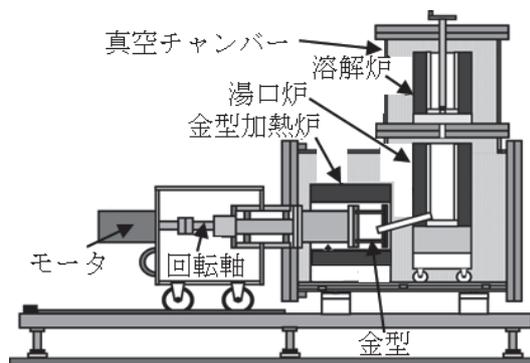


図3 真空遠心鑄造装置の模式図

この混合粉末を金型に投入後、金型加熱炉、湯口炉および溶解炉を加熱し、純Alインゴットを溶解炉にて溶解した。純Alインゴットが溶解した後、金型の回転数を既定の回転数まで上昇し、純Al溶湯を回転中の金型内部に流し込んだ。表1に混合粉末の混合条件および鑄造条件を示す。さら

に、本研究では、比較材として純Alの遠心鑄造材も作製した。以降、Al-5vol.%TiO<sub>2</sub>混合粉末およびAl-10vol.%TiO<sub>2</sub>混合粉末を用いて作製したFGMsを、それぞれAl-5vol.%TiO<sub>2</sub> FGMsおよびAl-10vol.%TiO<sub>2</sub> FGMsと呼ぶ。

表1 Al-TiO<sub>2</sub> FGMsおよび純Al鑄造材における鑄造条件

試料名	混合粉末		Al インゴット 溶解量	遠心力	Al インゴット 溶解温度	金型加熱温度
	Al	TiO <sub>2</sub>				
Al-5vol.%TiO <sub>2</sub>	31.83 g	2.41 g	263 g	1119 G	800°C	650°C
Al-10vol.%TiO <sub>2</sub>	30.15 g	4.84 g	263 g			
純Al	33.51 g	-	263 g			

## 2.2 Al-TiO<sub>2</sub> FGMsの組織評価

前項2.1にて作製したAl-TiO<sub>2</sub> FGMsの組織を観察するため試験片を切り出し、図4に示すように円筒形状試料における外周部表面および外周部近傍断面を組織観察に供した。また、組織観察は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。同時に、観察面におけるTiO<sub>2</sub>粒子分布を調査するために、エネルギー分散型X線分析装置(EDX)にて組成分析も行った。

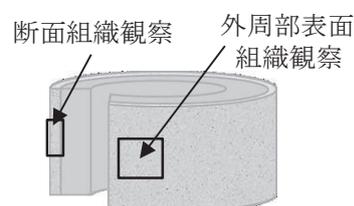


図4 Al-TiO<sub>2</sub> FGMsにおける組織観察箇所

TiO<sub>2</sub>の結晶構造には、ルチル型、アナターゼ型およびブルカイト型が存在する。その中でも、光触媒作用が最も効果的に生じる結晶構造はアナターゼ型である。そのため、本研究で作製するAl-TiO<sub>2</sub> FGMsには、アナターゼ型のTiO<sub>2</sub>粒子を分散させなければならない。しかしながら、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>は準安定であるため、鑄造時の熱にてルチル型への相変態が生じる可能性がある。そこで、本研究では、X線回折法(XRD)にてAl-TiO<sub>2</sub> FGMsに分散したTiO<sub>2</sub>の結晶構造を調査した。

## 2.3 Al-TiO<sub>2</sub> FGMsの機械的性質の評価

遠心力混合粉末法にて作製した円筒形状試料におけるAl母相の硬さ分布をマイクロビッカース硬さ試験機にて測定した。この硬さ試験における荷重および保持時間は、それぞれ0.49Nおよび15sとした。また、この硬さ試験により、試料内周部から外周部に向けた硬さ分布を評価した。

さらに、本研究では、作製した円筒形状Al-TiO<sub>2</sub> FGMsの外周面における耐摩耗性を評価するため、ブロックオンディスク式摩擦摩耗試験機にて摩擦摩耗試験を行った。この摩擦摩耗試験で用いた相手材はS45Cである。また、摩擦摩耗試験は、すべり距離500m、すべり速度0.5m/sおよび初期応力0.49MPa~0.98MPaにて行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 Al-TiO<sub>2</sub> FGMsの微細組織

図5は、Al-TiO<sub>2</sub> FGMsおよび比較材である純Al鑄造材の外観写真である。本研究で作製したAl-TiO<sub>2</sub> FGMsの外周面は白色を有しており、TiO<sub>2</sub>粒子が鑄造材の外周部にて分散していることが分

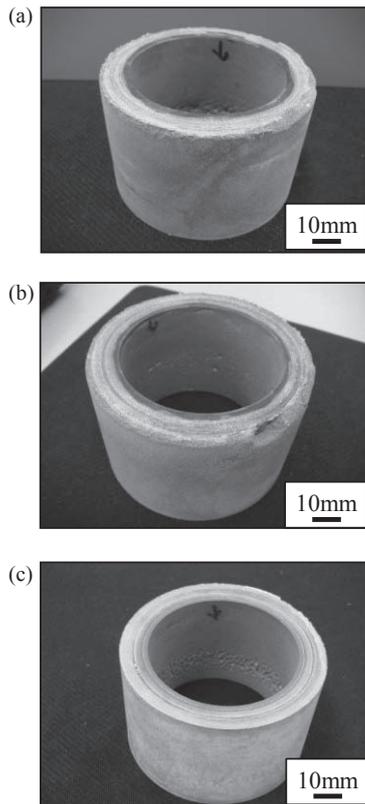


図5 Al-TiO<sub>2</sub> FGMsの外観写真: (a) Al-5vol.%TiO<sub>2</sub> FGMs, (b) Al-10vol.%TiO<sub>2</sub> FGMs, (c) 純Al

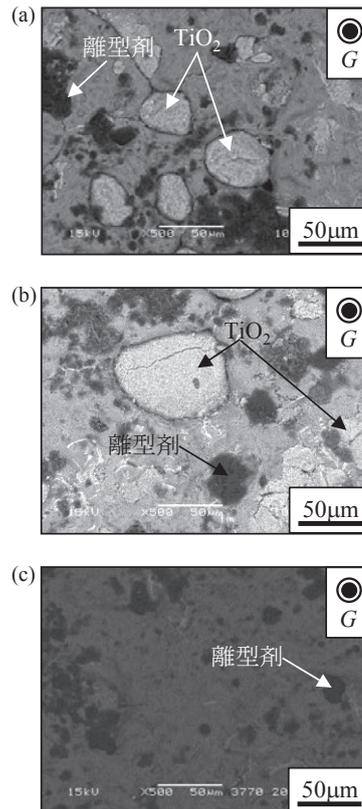


図6 Al-TiO<sub>2</sub> FGMsにおける外周部の微細組織 (反射電子像): (a) Al-5vol.%TiO<sub>2</sub> FGMs, (b) Al-10vol.%TiO<sub>2</sub> FGMs, (c) 純Al

かった。また、Al-10vol.%TiO<sub>2</sub> FGMsには一部分に未溶解であった混合粉末が残留していたが、すべての試料において casting が良好に行われていた。図6(a), (b)および(c)は、それぞれAl-5vol.%TiO<sub>2</sub> FGMs, Al-10vol.%TiO<sub>2</sub> FGMsおよび純Al casting 材の外周面の微細組織を示す反射電子組成像である。この写真からもAl-TiO<sub>2</sub> FGMsには、外周部にTiO<sub>2</sub>粒子が分散していることが明らかである。Al-TiO<sub>2</sub> FGMsおよび純Al casting 材における外周部近傍の断面組織を図7に示す。これらの組織写真から、Al-TiO<sub>2</sub> FGMsにおけるTiO<sub>2</sub>粒子は不均一に分散しており、かつ円を描くように分布していた。さらに、これらの casting 材には多くの空孔が存在している。そこで、このTiO<sub>2</sub>粒子の不均一分布の要因を調査するために、混合粉末の組織観察を行った。図8は、Al-10vol.%TiO<sub>2</sub>混合粉末の反射電子組成像である。TiO<sub>2</sub>粒子は、Al粉末を覆うように表面に凝着していた。そのため、図7にて観察されたTiO<sub>2</sub>粒子の分布状態は、混合粉末製造時に生じたTiO<sub>2</sub>粒子のAl粉末表面への凝着に起因している。また、図5にて観察された未溶解部の領域は、Al粉末がTiO<sub>2</sub>粒子に覆われていたため、そのAl粉末がAl溶湯の熱で溶解できなかつたために生じたと考えられる。それゆえ、遠心力混合粉末法によってTiO<sub>2</sub>粒子をAl母相中により強固に固定するためには、TiO<sub>2</sub>粒子がAl粉末を囲むように凝着することを防ぐ必要がある。

図9は、Al-TiO<sub>2</sub> FGMsのAl母相および純Al casting 材の硬さ分布である。横軸は、遠心 casting 材の最内周部からの距離を casting 材の厚さにて規格化した値であり、0.0が内周部および1.0が外周部を示している。純Al casting 材の硬さは、 casting 材の厚さ方向に対して比較的均一であった。一方、Al-TiO<sub>2</sub> FGMsの硬さ分布は、投入したTiO<sub>2</sub>粒子の体積分率に関わらず外周部の方が内周部に比べて低い。

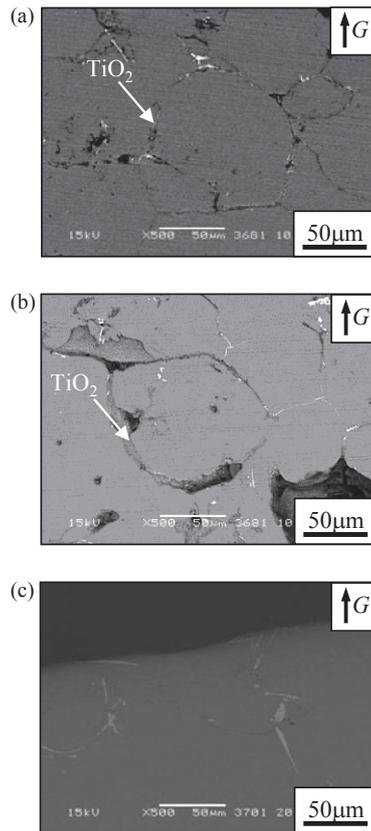


図7 Al-TiO<sub>2</sub> FGMsにおける外周面近傍の断面微細組織(反射電子像): (a) Al-5vol.%TiO<sub>2</sub> FGMs, (b) Al-10vol.%TiO<sub>2</sub> FGMs, (c) 純Al

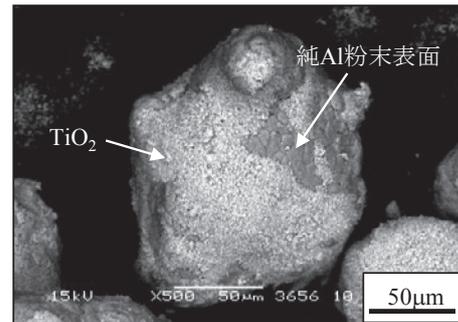


図8 Al-TiO<sub>2</sub>混合粉末の微細組織。純Al粉末表面を覆うようにTiO<sub>2</sub>粒子が存在している

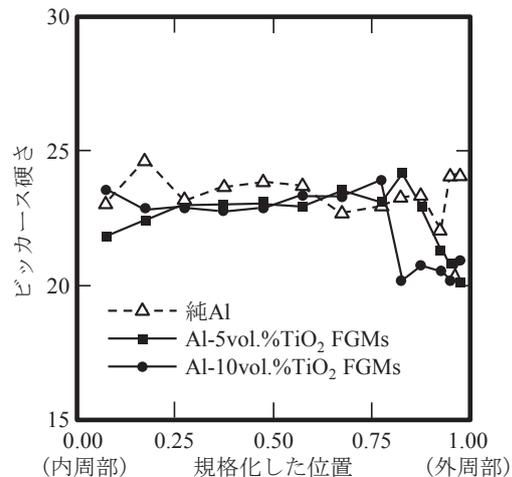


図9 Al-TiO<sub>2</sub> FGMsおよび純Al鑄造材における硬さ分布。0.0は最内周部および1.0は最外周部を示す

また、この外周部に向けた硬さの低下は、Al-10vol.%TiO<sub>2</sub> FGMsの方がAl-5vol.%TiO<sub>2</sub> FGMsに比べて大きかった。Al-TiO<sub>2</sub> FGMsおよび純Al鑄造材における摩擦摩耗試験の結果を図10に示す。図10は、Al-TiO<sub>2</sub> FGMsおよび純Al鑄造材への摩擦摩耗試験における質量損失と試験における初期応力との関係を示したグラフである。このとき、質量損失の低下は耐摩耗性が向上することを意味する。このグラフから、耐摩耗性はTiO<sub>2</sub>粒子の体積分率が低下するにつれて向上した。この傾向は、図9に示す硬さ分布と一致している。また、これはAl-TiO<sub>2</sub> FGMsの外周部が内周部に比べて機械的性質に劣ることも意味する。従来、サブミクロンの硬質粒子を金属母相中に分散させると、オロワン機構により材料強度が向上することが知られている。しかしながら、本研究にて作製したAl-TiO<sub>2</sub> FGMsの硬さや耐摩耗性は、TiO<sub>2</sub>粒子が多く分布する外周部で低下していた。これは、前述したAl粉末周囲へのTiO<sub>2</sub>粒子の凝着による空孔の発生に起因すると考えられる。そこで、本研究では、これを検証するため、アルキメデス法にて円筒形状Al-TiO<sub>2</sub> FGMsの密度分布を測定した。図11は、縦軸に密度および横軸に投入したTiO<sub>2</sub>体積分率をプロットしたグラフである。また、このグラフにおいて、実線は測定値であり、かつ破線は各物質の密度(Al: 2.7 Mg/m<sup>3</sup>, TiO<sub>2</sub>(アナターゼ): 3.90 Mg/m<sup>3</sup>)から計算した理論値を表している。図11に示すように、作製したAl-TiO<sub>2</sub> FGMsの密度は、TiO<sub>2</sub>粒子の体積分率が増加するにつれて低下した。これは、TiO<sub>2</sub>粒子の体積分率が増加するにつれて、鑄造欠陥が増加するためである。また、この鑄造欠陥は、TiO<sub>2</sub>粒子がAl粉末表

面に凝着しているために生じたものであろう。それゆえ、Al-TiO<sub>2</sub> FGMsにおける外周面の高強度化を達成するためには、混合粉末中のTiO<sub>2</sub>粒子がAl粉末の表面に凝着せずに均一分散するための方法を見出すことが必要である。

図12(a)および(b)は、それぞれAl-5vol.%TiO<sub>2</sub> FGMsおよびAl-10vol.%TiO<sub>2</sub> FGMsの外周面におけるX線回折ピークである。Al-5vol.%TiO<sub>2</sub> FGMsおよびAl-10vol.%TiO<sub>2</sub> FGMsともに光触媒作用が高いアナターゼ型TiO<sub>2</sub>および純Alのピークが存在していた。また、このX線回折結果において光触媒作用が低いルチル型TiO<sub>2</sub>のピークは存在していない。そのため、 casting中にアナターゼ型TiO<sub>2</sub>からルチル型TiO<sub>2</sub>への相変態は生じていない。よって、本 casting条件にて作製したAl-TiO<sub>2</sub> FGMsは、外周面に光触媒機能を有するAl基傾斜機能材料であることがいえる。

本研究では、真空中での遠心力混合粉末法によって外周面にアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粒子を有するAl-TiO<sub>2</sub> FGMsの製造が可能であることを明らかにした。このようなAl基傾斜機能材料は、耐久性が高い抗菌手すりやセルフクリーニング機能を有する高層建築物用のアンテナや避雷針などへの適用を期待することができる。このような光触媒機能を構造物に最大限に付与するためには、 casting材外周面に可能な限り多くのTiO<sub>2</sub>粒子を分散させる必要がある。しかしながら、現時点において、

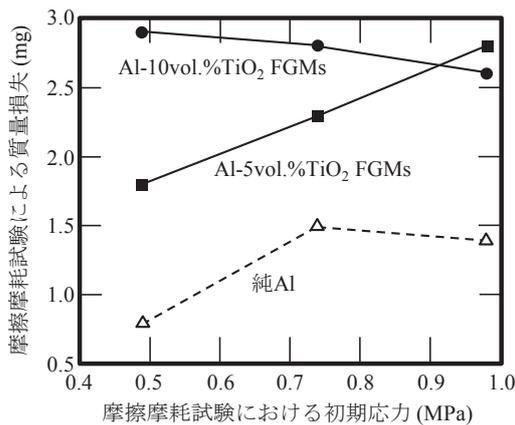


図10 Al-TiO<sub>2</sub> FGMsおよび純Al casting材における耐摩耗性を示すグラフ。質量損失が小さいほど耐摩耗性に優れる

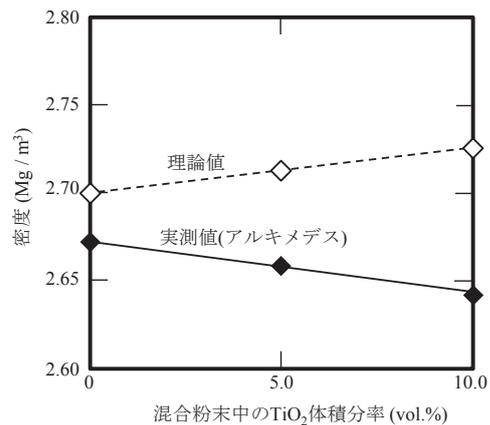


図11 アルキメデス法にて測定したAl-TiO<sub>2</sub> FGMsおよび純Al casting材の密度

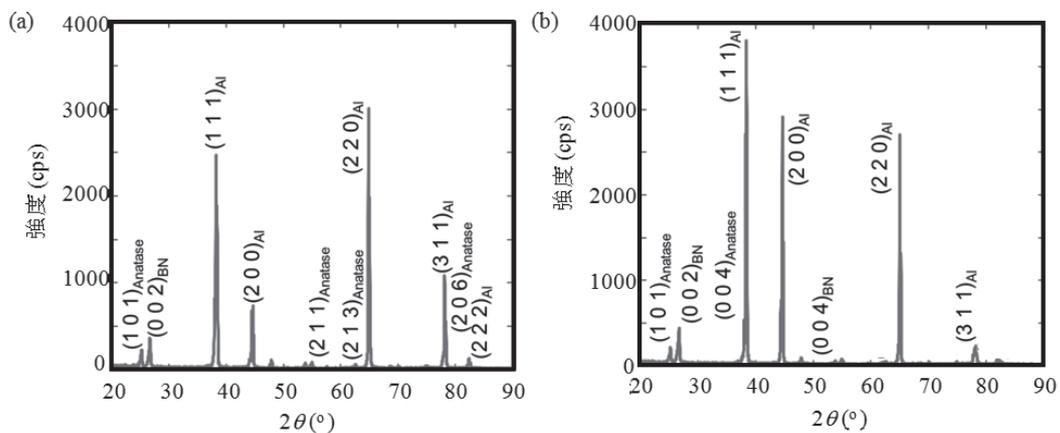


図12 Al-TiO<sub>2</sub> FGMsの外周面におけるX線回折ピーク: (a) Al-5vol.%TiO<sub>2</sub> FGMs, (b) Al-10vol.%TiO<sub>2</sub> FGMs

TiO<sub>2</sub>粒子体積分率の増加に伴い、外周面の耐摩耗性や硬さが低下している。そのため、材料強度を低下させずにAl-TiO<sub>2</sub> FGMsの光触媒性能を向上させるためには、混合粉末中におけるTiO<sub>2</sub>粒子の分散状態を改善することで、混合粉末中のAl粉末がより溶融しやすくすることが重要である。以上より、遠心力混合粉末法は、光触媒機能を有するAl基傾斜機能材料の作製に有効であり、混合粉末中のTiO<sub>2</sub>粒子分散方法を変えることで、光触媒機能と高強度が両立したAl-TiO<sub>2</sub> FGMsの製造が可能であることが分かった。

#### 4. まとめ

本研究では、遠心力混合粉末法にて光触媒作用が強いアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粒子が外周面に分散した円筒形状のAl-TiO<sub>2</sub> FGMsを作製した。本研究で得られた主な結果は、次の通りである。

- (1) Al-5vol.%TiO<sub>2</sub>混合粉末およびAl-10vol.%TiO<sub>2</sub>混合粉末を作製した。この2種類の混合粉末を用いて、それぞれの混合粉末に対するAl-TiO<sub>2</sub> FGMsを遠心力混合粉末法にて作製した。その結果、外周面近傍にTiO<sub>2</sub>粒子が分散した円筒形状のAl-TiO<sub>2</sub> FGMsを製造することに成功した。
- (2) 光触媒作用が強いTiO<sub>2</sub>の結晶構造はアナターゼ型である。しかし、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>は準安定であるため、鑄造時の温度にてルチル型TiO<sub>2</sub>に相変態してしまう可能性があった。そこで、Al溶湯温度を800℃にて遠心鑄造を行った結果、外周面にアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粒子が分散した鑄造材を得ることに成功した。ゆえに本研究で開発したAl-TiO<sub>2</sub> FGMsは光触媒作用を期待できるものである。
- (3) Al-TiO<sub>2</sub> FGMsの外周面における微細組織を観察した結果、TiO<sub>2</sub>粒子がAl粉末の周囲に沿って存在している様子が観察された。そこで、混合粉末中におけるTiO<sub>2</sub>粒子の分散状態を調べた結果、TiO<sub>2</sub>粒子はAl粉末の表面に凝着していることが明らかとなった。
- (4) 作製したAl-TiO<sub>2</sub> FGMsに対し、円筒形状鑄造材の内周部から外周部へ向けた硬さ分布を評価した。その結果、TiO<sub>2</sub>粒子が分散している外周面の硬さは、内周面の硬さに比べて低い。また、その外周面の硬さは投入したTiO<sub>2</sub>粒子体積分率が高くなるにつれて低下した。さらに、鑄造材の耐摩耗性も同様の傾向であった。これは、TiO<sub>2</sub>粒子がAl粉末の表面に凝集することで生じた鑄造欠陥に起因している。よって、TiO<sub>2</sub>粒子の凝着を防ぐことで、より強度に優れたAl-TiO<sub>2</sub> FGMsの製造が可能となることが分かった。

#### 謝辞

本研究の実験を遂行するにあたり、名古屋工業大学 渡辺義見教授および前田純弥君に多大なご協力を頂いたことを記し、御礼を申し上げます。

#### 参考文献

- [1] 竹内浩士, 村澤貞夫, 指宿堯嗣: 光触媒の世界, 工業調査会, (1998).
- [2] 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也: 光触媒のしくみ, 日本実業出版, (2000).
- [3] 秋山司郎, 埜田博史: 光触媒と関連技術, 日刊工業新聞社, (2000).
- [4] 松村吉信: 化学と教育, Vol. 53 (2005) pp. 288-291.

- [5] 橋本和仁, 坂井伸行, 入江寛, 高見和之, 砂田香矢乃: 光触媒応用技術, 東京図書, (2007).
- [6] 渡辺義見, 福井泰好: 軽金属, Vol. 48 (1996) pp. 395-403.
- [7] 渡辺義見, 佐藤尚: ケミカルエンジニアリング, Vol. 54 (2009) pp. 249-254.

