

■原著論文/ORIGINAL PAPER■

酸化微粒子塗布バーナによる表面改質

Surface Modification by Oxide Particles Spray Burner

後藤 将也¹・高橋 周平^{2*}・濱口 敬太¹・井原 禎貴²・若井 和憲²GOTO, Masaya¹, TAKAHASHI, Shuhei^{2*}, HAMAGUCHI Keita¹, IHARA, Tadayoshi², and WAKAI, Kazunori²¹ 岐阜大学大学院工学研究科 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1
Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, Gifu 501-1193, Japan² 岐阜大学工学部 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1
Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, Gifu 501-1193, Japan

2012年8月21日受付; 2012年11月1日受理/Received 21 August, 2012; Accepted 1 November, 2012

Abstract : The effect of the sintering characteristics of silica and titania particles on surface modification was investigated experimentally. The turbulent premixed burner, in which hexamethyl disiloxane (HMDS) or titanium tetraisopropoxide (TTIP) diluted with isopropyl alcohol (IPA) was sprayed, were used to feed silica or titania particles on the base material. According to the observation by SEM, the silica particles were agglomerates of small primary particles, whereas the titania particles had spherical shape under the same burner condition. Additionally, the coverage ratio of silica was larger than that of titania. The difference in the shape of those particles was due to the difference in the characteristic sintering time between silica and titania; the characteristic sintering time of titania was smaller than that of silica by 2-4 orders of magnitude. The result of the adhesive strength test showed that the adhesive strength was enhanced by 3-4 times at the maximum with HMDS. However, the excess surface particles after surface was saturated reduced the strength, therefore, there was an optimal condition for the spray time and the spray mass concentration. With TTIP, the adhesive strength was not so enhanced compared with HMDS, which was due to the spherical shape of titania particles that resulted in poor absorption on the base.

Key Words : Oxide particles, Burner, Surface, Adhesive strength, Silica, Titania

1. 緒言

現在、自動車・建設業界において、塗装および接着を行う上では、基材毎の下地処理が不可欠である。既存の下地処理として、ブラスト等の物理的処理は、投射材と呼ばれる粒体を基材表面に衝突させ、粗面化したのち塗装等を施す方法であるが、基材毎に投射材の種類、粒度、投射速度などの条件が異なり、簡易的な使用が難しい。また、プライマー・エッチング等の化学的処理は、素地調整における化学物質の使用量や処理工程が多いため、コスト面の問題につながり、環境問題の観点からも揮発性有機化合物(VOC)等の化学物質の使用制限がますます厳しくなっている。その他、プラズマ・コロナ放電等のインプラメンテーション処理は高価な設備を必要とするなどの課題が挙げられる。一方、基材においては、異種材料を組み合わせた新素材や複合材が多様化している中、材料に応じた塗装および

接着の強度確保が要求されている。

そのような点から、疎水性基材表面に親水性機能を付加させ、塗装および接着の強度向上を目的とした微粒子塗布用バーナを用いた表面改質処理技術が、安価で簡便な手法として注目されている。これは、有機金属化合物(以下、試薬)を含んだバーナ火炎を基材表面に吹き付け、微粒子を付着させる方法である。また、この方法では、数秒ほどの極めて短いバーナ火炎の照射時間で、疎水性基材表面における親水性の大幅な向上が確認されており、VOCを含まない水系の塗料やインクなどを使用した被膜形成においても密着性が確保できるとされている。そのため、既存の下地処理に代わり、要求を満たす接着強度が得られる場合、処理工程の簡素化・短縮につながるなどの利点が挙げられるが、どのような条件でバーナを作動させると接着力が得られるのか、また、その時の表面性状はどのようなになっているのかに関しては、あまり知見が得られていない。

本研究では、シリコン系およびチタン系の微粒子塗布を目的として、ヘキサメチルジシロキサン($\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$)、以

* Corresponding author. E-mail: shuhei@gifu-u.ac.jp

下, HMDS) およびチタンテトライソプロポキシド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 以下, TTIP) それぞれ 2 種類の試薬に着目し, 試薬の微粒化を行うため, 外部混合型二流体噴霧ノズルを用いた微粒塗布用バーナを使用した. 本研究においては, 基材表面への微粒の付着傾向とバーナの照射条件との相関を調べるため, 試薬の質量濃度, 火口と基材との距離, バーナ火炎の照射時間をパラメータとして選択し, 表面処理試験を行う. 表面処理後の基材は, 走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し, 2 種類の試薬における表面性状の変化について評価する. また, SEM から取得した画像は, 画像処理を行い, 基材表面の状態を定量的に評価する. そして, 表面処理後の基材表面と接着剤との境界面における付着力を付着性試験によって測定することで, 表面性状と接着性能との相関を議論する.

2. 実験装置および方法

実験装置の概要図を Fig.1 に示す. 実験装置は, 主燃料であるメタン, 空気の流量制御を行うマスフローコントローラ (KOFLOC 社製, MODEL 8500, MODEL 8550), 試薬の流量制御および供給を行うマイクロシリンジポンプ (KD Scientific 社製, KDS100 IC300 型), バーナ部分の外部混合型二流体噴霧ノズル (ATOMAX 社製, AM6S-OSV) に

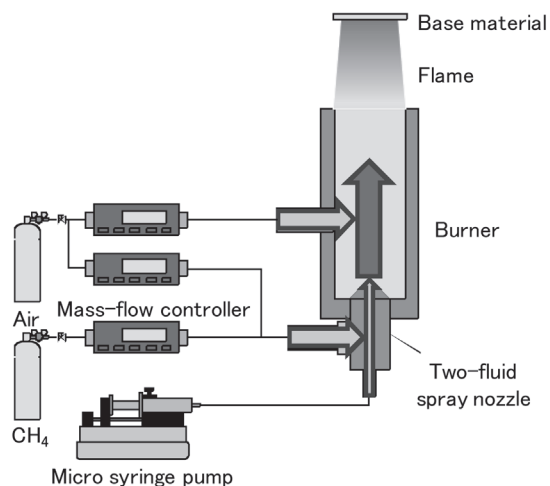


Fig.1 Schematic of oxide particles spray burner.

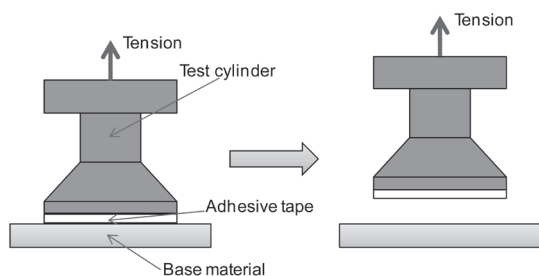


Fig.2 Concept of pull-off adhesion test.

より構成される. バーナは, ノズル側面の供給口からメタン, 空気ともに流量 2.0 L/min (噴射圧力: 0.20 MPa), 合計 4.0 L/min の部分予混合気を噴霧化気体源として供給し, フード側供給口から残りの空気を流量 17 L/min 供給する. そして, ノズルの噴射口より出た部分予混合気と残りの空気がフード内で合流し, 当量比 1.0 のメタン-空気予混合気をつくる. その後, メタン-空気混合気をガストーチで着火し, 乱流予混合バーナ火炎が形成された中に 2-プロパノール (IPA: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) で所定の質量濃度に希釈した試薬を流量 1.0 mL/min で供給する. 噴霧化された試薬が火炎帯を通過した後, 基材表面に定着することで表面処理を行う.

付着性試験は, 表面処理を施した基材と接着剤とが接する境界面の付着力を測定するため, 塗料や接着剤などの塗膜検査測定において一般的に用いられ, 定量的な評価が行えるプルオフ法 (JIS K5600-5-7) を適用した. プルオフ法は, 試験片 (基材) の垂直方向に対する塗膜 (接着剤) の剥がれ, または, 破れに必要な最小の張力を測定し, 付着力を評価する方法である. また, 塗膜の引張りについては, プルオフ法で定められている直径 20 mm の試験円筒を用い, Fig.2 に示すように塗膜に接着した試験円筒に張力を加え, 塗膜ごと引き剥がすことで行う. そのため, 試験円筒と塗膜の接着に対して, 塗膜と試験片との境界面で破壊が起こるよう, 凝集および接着力が塗膜より大きい接着剤を選定する必要がある. 付着性試験は, 以下の点に従い測定を行う.

- ・ 基材に塗膜・試験円筒を付着後, 24 時間放置する.
- ・ 24 時間後, 試験円筒に対して垂直方向の張力を加える.
- ・ 張力は, 1 MPa/s を超えない実質的に様な速度で増加させる.
- ・ 張力を最初に加えてから 90 s 以内に剥がれを生じさせる.

3. 表面観察における結果および考察

3.1. SEM による基材表面観察結果

基材表面への微粒の付着傾向を把握するため, 表面処理の条件として, 噴射する IPA 希釈した薬液中の試薬の濃度を, 2 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 火口と基材との距離を, 10 mm~100 mm まで 10 mm 間隔ごとに変え, バーナ火炎の照射時間を 10 s と設定して実験を行った. また, 表面処理を施す基材には, SEM (日立社製, S-3000N, S-4300) による観察を行うため, 一辺 20 mm×20 mm の正方形アルミ板を使用した.

Fig.3(a) は, 火口と基材との距離が 30 mm の位置で表面処理を施し, 倍率 1000 倍で撮影した際の SEM 画像である. 試薬に HMDS を使用し, 左から試薬の濃度が 2 wt%, 5 wt%, 10 wt% の表面を示しており, バーナ火炎の照射時間は 10 s である. 試薬の濃度 2 wt% では, 基材表面にはほとんど微粒の付着が見られなかった一方, 試薬の濃度 5 wt%, 10 wt% においては, 基材表面に多数の微粒が密に付着している様子が確認された. 次に Fig.3(b) は, 試薬に

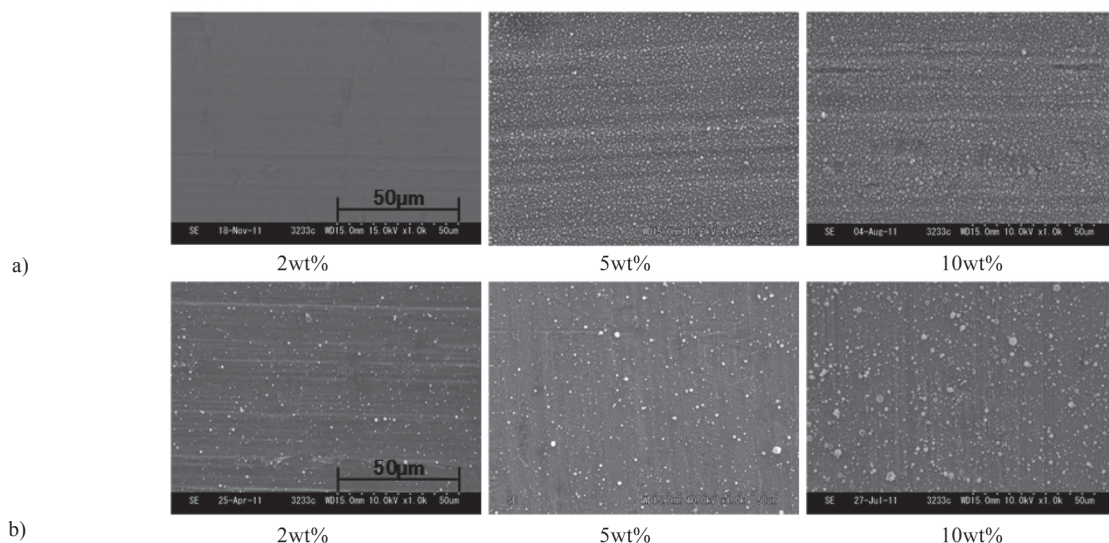


Fig.3 SEM images of particles using a) HMDS and b) TTIP on the aluminum base with varying the mass concentration of spray. The distance between the burner and the base is 30mm, and the spray time is 10sec.

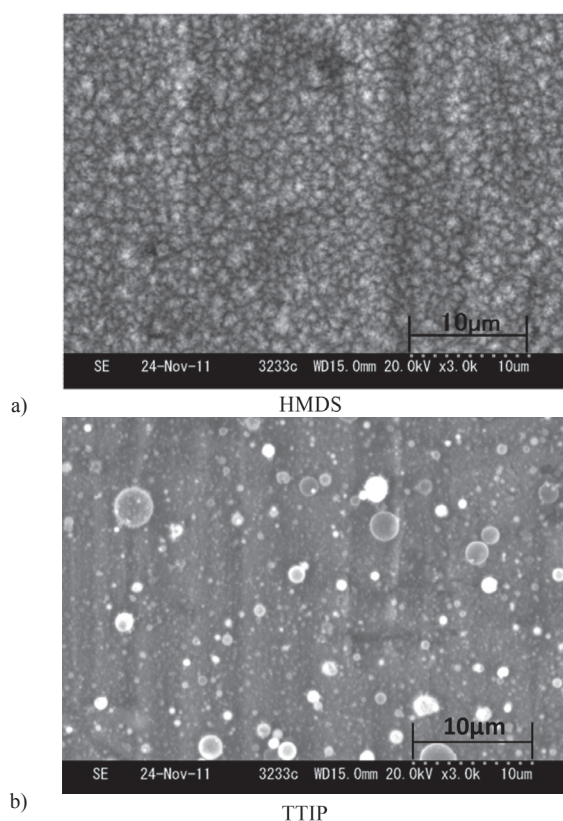


Fig.4 Details of sintered particles on the aluminum base of a) HMDS and b) TTIP. The distance between the burner and the base is 30mm, and the spray time is 10s. The mass concentration is 10wt%.

TTIP を使用した場合の SEM 画像であり, Fig.3(a) と同じく, 試薬濃度 2 wt%, 5 wt%, 10 wt%, バーナ火炎の照射時間 10 s のものである. 濃度 2 wt% では, HMDS を使用したときと比較し, 比較的多くの微粒子の付着が確認された. そして, 濃度が 5 wt%, 10 wt% と上がるごとに異なる

大きさの微粒子が多数付着する結果となった. また, 試薬の濃度 10 wt%, 火口と基材との距離 30 mm, バーナ火炎の照射時間 10 s の条件における基材表面を, 倍率 3000 倍で比較した SEM 画像を Fig.4 に示す. HMDS の場合では, 各微粒子の輪郭を見ると, 突起を有する鎖状の凝集体の様態となっていることが分かる. 一方の TTIP の場合では, SEM 画像のスケールから粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $3\ \mu\text{m}$ 程度の真球に近い球状微粒子の付着が確認できる.

3.2. XPS による基材表面分析結果

SEM による観察の一方, バーナ火炎帯通過後に基材表面に付着した微粒子の組成を調べるため, X 線光電子分光 (アルバック・ファイ社製, Quanterra-SXM, 以下, XPS) 分析を行った. 試薬の濃度 10 wt%, 火口と基材との距離 30 mm, バーナ火炎の照射時間 10 s のときのサンプルを例に, 基材表面を一边 $350\ \mu\text{m} \times 350\ \mu\text{m}$ の範囲で面分析した結果を Fig.5 に示す. それぞれグラフの縦軸は, 測定された光電子の個数を示しており, 横軸は, 結合エネルギーを示している.

Fig.5(a) は, HMDS を使用した基材表面上の光電子スペクトルであり, ピークの位置を特定するため, 基材表面上の Si のスペクトル付近の高解像度の計測結果と合わせて示している. 縦軸の光電子数は, 高解像度測定と低解像度測定の際では, 数値自体は異なっている. 横軸である結合エネルギーは, 基材表面上の表面汚染炭化水素の C1s のピーク時における結合エネルギー値を用いて帯電補正を行っている. 補正後のピーク時の結合エネルギーは, $103.65\ \text{eV}$ であり, この値は, $103.2\ \text{eV}$ ~ $103.9\ \text{eV}$ の範囲にあることから, 微粒子は, 二酸化ケイ素 (SiO_2) の状態で付着していることが分かる. また, Fig.5(b) は, 同様に TTIP を使用した基材表面上の光電子スペクトルを示したものである. ピーク値における Ti の結合エネルギー値は 459.00

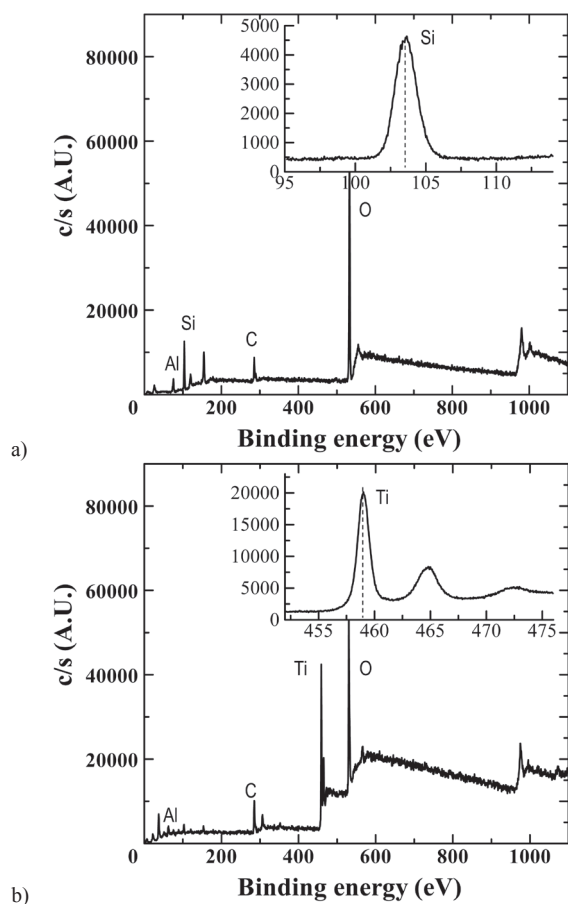


Fig.5 XPS analysis of particles with a) HMDS and b) TTIP.

eVであり、この値は、458.6 eV～459.3 eVの範囲にあることから、微粒子は、酸化チタン (TiO₂) の状態で付着していることが分かる。そのため、バーナ火炎帯を通過した試薬は、それぞれ二酸化物の微粒子となって基材表面に到達するものと考えられる。

3.3. 2種類の試薬における焼結性状

Fig.4で示すように、HMDS、TTIP、それぞれ2種類の試薬の表面処理において異なる様態の微粒子が生成される原因について考察した。一般的なエアロゾルプロセスにおける粒子の生成過程では、反応性ガスがモノマー、クラスター、凝集粒子という過程を経て結晶化粒子に成長するが、粒子は、粒子同士の衝突・凝集・焼結または緻密化を繰り返して形態が変化する (Fig.6) [1,2]。そして、その形態の変化は、1次粒子間の結合エネルギーの強弱によって異なり、結合エネルギーが強い場合は1次粒子同士が融合して成長し、弱い場合は粒子の構造が変化して緻密化する。

焼結特性時間 τ を、Fig.6に示すように径の等しい2つの1次粒子の凝集体の焼結において、ネック半径が1次粒子の初期半径 ($d_{pi}/2$) の0.83倍に達するまでの時間と定義した場合、

$$\tau = (2l_f / d_{pi})^n d_{pi}^m / K = A d_{pi}^m \exp(E / RT) \quad (1)$$

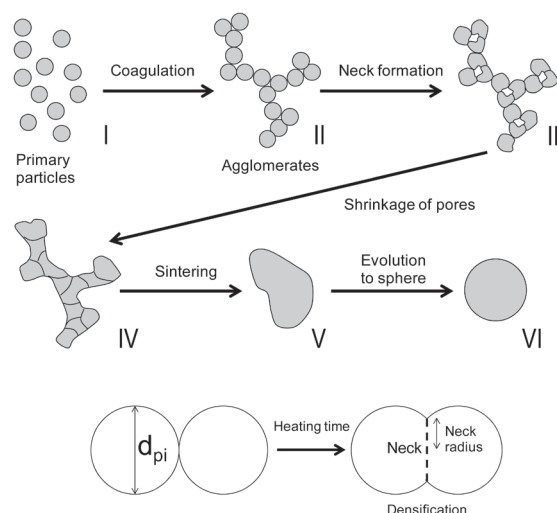


Fig.6 Sintering of primary particles and neck formation.

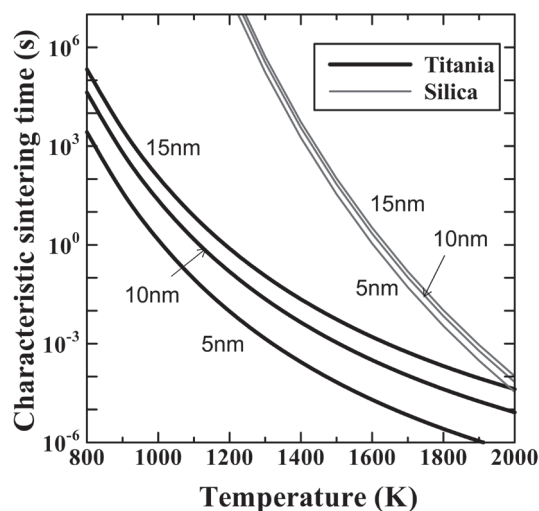


Fig.7 Characteristic sintering time of silica and titania with varying the temperature and the primary particle diameter.

と表わされる[3,4]。このとき l_f は平衡状態でのネック半径、 E は自己拡散の活性化エネルギー、 A は粒子の焼結機構で決まる定数、 T は周囲温度、 R はガス定数である。SiO₂とTiO₂では、それぞれの焼結機構が、粘性流れ機構、および、粒界拡散機構と異なるが[4]、焼結特性時間 τ_{silica} 、 $\tau_{titania}$ をXiongらの式[5]およびKobataらの式[3,6]を用いて表わすと以下のように表わされる。

$$\tau_{silica} = 6.50 \times 10^{-15} d_{pi} \cdot \exp(8.30 \times 10^4 / T) \quad (2)$$

$$\tau_{titania} = 7.44 \times 10^{16} d_{pi}^4 T \cdot \exp(3.10 \times 10^4 / T) \quad (3)$$

SiO₂およびTiO₂の初期の1次粒子の粒径は、Setoらの報告[7]から5 nm～15 nmと予想されるため、(2)(3)の式に代入して、それぞれ粒子の温度に対する焼結特性時間を計算した結果をFig.7に示す。1次粒子径を5 nm, 10 nm, 15 nmとした場合の、1700 Kの温度場におかれたSiO₂の焼結

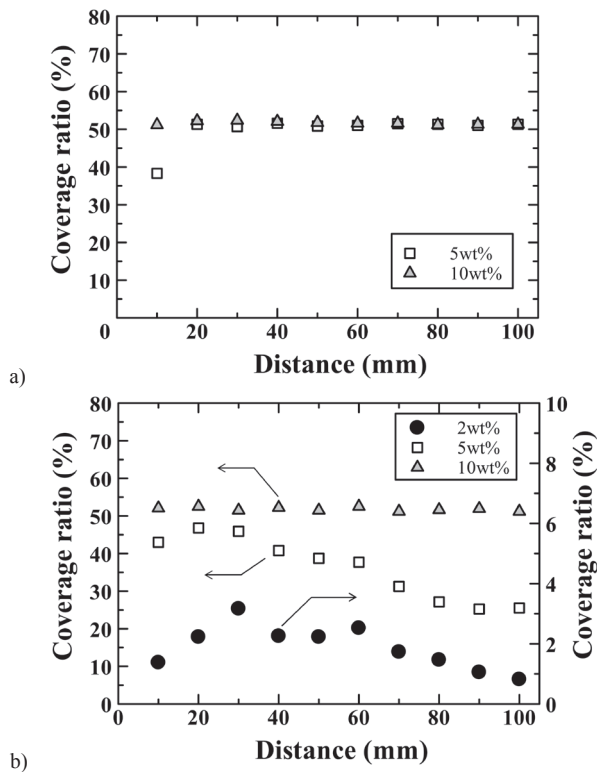


Fig.8 Coverage ratio on the aluminum base with varying the distance between the burner and the aluminum base, and the mass concentration of a) HMDS and b) TTIP. The spray time is 10s.

特性時間は 10^{-1} s 程度であるのに対し, TiO_2 の焼結特性時間は, $10^{-5} \sim 10^{-3}$ s と SiO_2 に比べて 2~4 桁小さくなっていることがわかる. 凝集粒子が高温雰囲気中で形状がどのように遷移するかを調べた Eggersdorfer らの解析[8]によると, 焼結特性時間を τ としたとき, $t = 10^1 \tau$ 程度までは, 凝集粒子特有の鎖状の突起形状 (Fig.6 のIV) を保つが, $t > 10^4 \tau$ 程度になると, ほぼ球状 (Fig.6 のVI) に焼結してしまうことが示されている. このため, 同一条件でバーナを作動させた場合, 焼結特性時間が大きい SiO_2 の場合は, Fig.4 のように 1 次粒子が融合しないままの凝集体として基材表面に付着し, 焼結特性時間が小さい TiO_2 の場合は, 極めて短い時間に粒子が融合・焼結し, 比較的大きな球状粒子として生成され, 表面に付着したことが考えられる.

3.4. 基材表面での粒子の吸着特性

試薬の濃度 2 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 火口と基材との距離 10 mm~100 mm, バーナ火炎の照射時間 10 s において表面処理を施した基材表面に占める粒子の割合を調べるため, 画像処理ソフト (Media Cybernetics 社製, Image-Pro Plus ver.4.0) を使用して解析を行った. Fig.8 に HMDS, および TTIP の表面処理における画像処理結果を示す. グラフの縦軸は, SEM 画像上に存在する粒子の割合を被覆率で示し, 横軸は, 火口と基材との距離を示している.

Fig.8(a) は, バーナ火炎の照射時間を 10 s として HMDS で表面処理を施したときの画像処理結果である. また, 濃

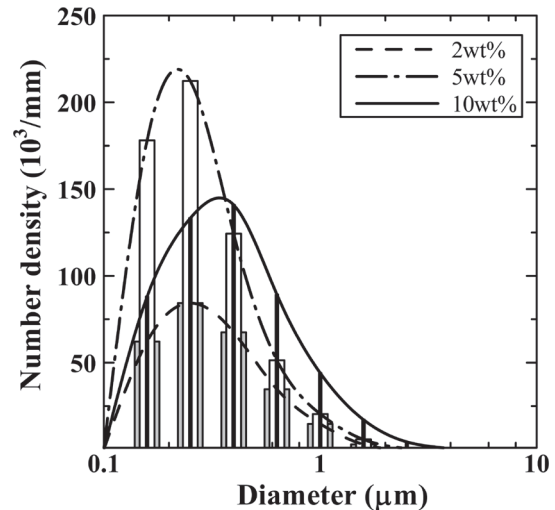


Fig.9 Particle size distribution on the aluminum base with varying the mass concentration of TTIP. The distance between the burner and the base is 30mm, and the spray time is 10s.

度 2 wt% で表面処理を施した条件では, SEM 観察では微粒子の付着がほとんど見られなかったため, データは示していない. 濃度 5 wt% における火口と基材との距離 10 mm を除き, 濃度 5 wt% と 10 wt% の被覆率は, いずれの照射時間においても, 50 % 程度で一定となった. SEM 画像からも分かるように, 粒子が稠密に付着して表面が飽和した状態では, 付着している粒子の割合と粒子と粒子との隙間の割合を 50 % 程度と算出しているため, 本研究では 50 % の被覆率が測定されたときに, 基材全面に粒子が付着していると判断した. このことから, HMDS を用いて 10 s 照射した場合は, 濃度 5 wt% の条件でも, バーナからの距離にかかわらず, 表面が SiO_2 で飽和していることが分かる. この原因として, Fig.4 に見られるように, SiO_2 粒子が突起形状を有する凝集粒子であるため, 先に表面に到達した SiO_2 粒子に, 後から供給される SiO_2 粒子が吸着されやすいためと考えられる.

TTIP を用いた時は (Fig.8(b)), 濃度 10 wt% の場合では, HMDS と同じように火口と基材との距離に関係なく被覆率が 50 % 程度で安定したが, 濃度 2 wt% と 5 wt% の場合, 基材表面が微粒子で飽和することではなく, 基材との距離が 20 mm~30 mm の位置で被覆率がピークを示す結果となった. これは, 生成される TiO_2 粒子が直径 250 nm 程度の真球状であり, SiO_2 に比べて基材表面や互いの粒子同士と吸着しにくいと考えられる. 濃度 10 wt% では, バーナ火炎帯を通過する試薬の密度が高くなり, 比較的大径の大きな粒子が生成され, 基材表面に到達する確率が高くなることが被覆率上昇の原因として考えられる. Fig.9 に火口と基材との距離 30 mm, 照射時間 10 s の条件において, それぞれの TTIP 濃度で表面処理を行ったときの基材表面での粒径分布を示す. グラフの縦軸は粒子の数密度を示し, 横軸は粒子の直径を示している. 濃度 10 wt% のときは他の 2 条件と比べ平均粒径が大きくなり, また, 粒径 1 μm 以上の比

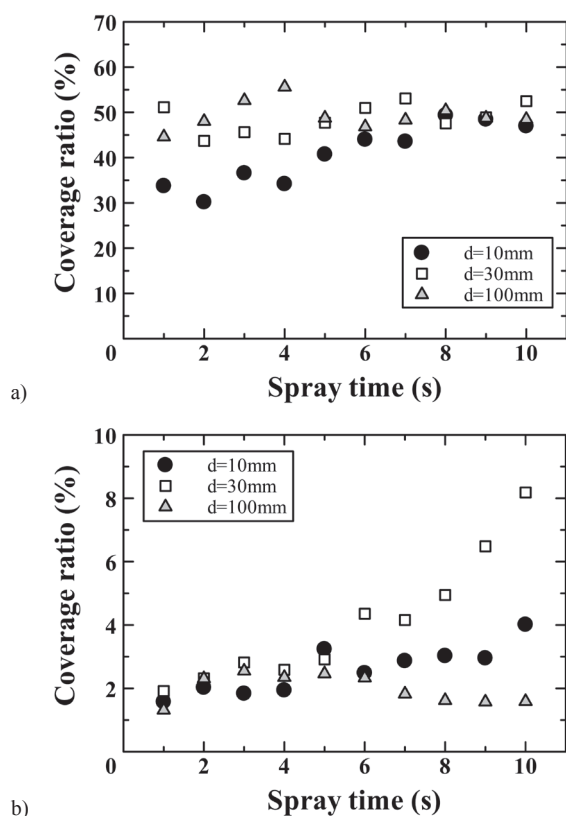


Fig.10 Coverage ratio on the glass base with varying the spray time and the distance between the burner and the base. a) HMDS and b) TTIP. The mass concentration is 10wt%.

較的大きな粒子の付着が顕著に確認できる。これらの結果から、同じ条件でバーナを作動させた場合では、HMDS と比べて基材表面への粒子の吸着性が乏しいことが分かる。

4. 付着性試験の結果および考察

4.1. バーナ火炎の照射時間の影響

表面処理後の基材表面と接着剤との境界面における付着力を付着性試験によって測定した。試薬の濃度は、予備試験で被覆率が最も高い結果となった 10 wt% とした。距離の変化による付着力の影響を調べるため、火口と基材との距離が 10 mm, 30 mm, 100 mm の 3 条件で実験を行った。また、バーナ火炎の照射時間は 1 s ~ 10 s まで 1 s 間隔の 10 条件で表面処理を施し、それぞれの付着力を比較した。付着性試験に使用する基材はガラス板 (一辺 30 mm×30 mm) であり、SEM の観察においても支障がないようあらかじめオスミウム蒸着を施したものを使用した。また、接着剤は、膜厚が均一な粘着テープ (ニトムズ社製、強力両面テープ No.541) を選定した。

まず、Fig.10 に、ガラス板に表面処理を施したときの被覆率を示す。グラフの縦軸は、被覆率を示し、横軸は、バーナ火炎の照射時間を示している。HMDS を使用した場合の被覆率は、バーナ距離が 10 mm の条件を除いて、非常に短

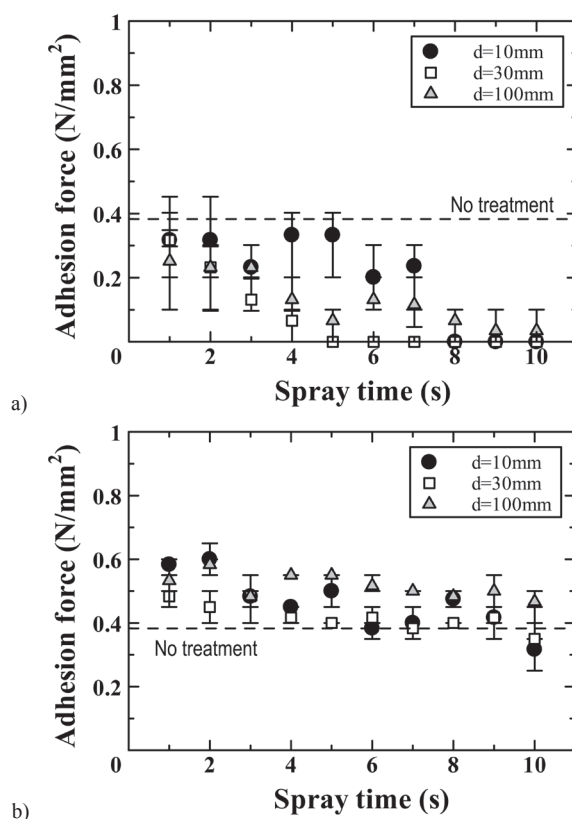


Fig.11 Adhesion force with varying the spray time and the distance between the burner and the base. a) HMDS and b) TTIP. The base is glass, and the mass concentration is 10wt%.

時間で 50 % 値に収束する傾向にあった。このことから、1 s 程度の照射でも表面上では SiO_2 粒子が飽和していることが予想された。一方、TTIP を使用した場合の被覆率は、HMDS のときと比較すると低い結果となり、またアルミ板に照射した場合と比べても、さらに低い値となった。これは、粒子の焼結形状に加えて、基板との親和性の違いも表れているものと考えられる。

次に、付着性試験の結果を示す。Fig.11 は、各距離における表面処理を施した基材表面の付着力の結果を示しており、グラフの縦軸は付着力、横軸はバーナ火炎の照射時間である。図中の破線は、未処理時の付着力を示している。HMDS を用いた結果では、いずれの条件においても、表面処理を施していない基材の付着力と比較して、処理後の付着力の違いはほとんどない、もしくは、低下しているという結果が得られた。また、バーナ火炎の照射時間が長くなるにつれて付着力の低下が見られた。この原因について、Fig.11(a) の条件では基材表面で既に粒子数が十分飽和していることが考えられた。基材表面へ最初に付着した粒子と後から積層した粒子の間では、接触点が小さく、十分な固着力が得られない。粒子が飽和し、層が厚くなるにつれて、最初に基材表面へ到達した付着力のある粒子と接着剤との接触面が少なくなり、一番上に堆積した過剰粒子の表層部分がはく離するため、付着力が低下したと予想される。

一方, TTIP における付着力の結果については, 表面処理を施していない基材の付着力と比較して, やや付着力が上がっている部分が見られ, また, HMDS のときと同様にバーナ火炎の照射時間が長くなるにつれて, 付着力が低下する傾向にあった. 付着力が若干増加した理由は, SiO_2 と比較して, TiO_2 は表面での飽和度がかかなり低いという結果が得られていることから, Fig.11(b) の照射時間の範囲でも, 表面に過剰には付着しなかったためと考えられる. また, 火口と基材との距離による付着力の顕著な違いは, HMDS, TTIP いずれのケースでも見られなかった.

4.2. 試薬濃度の影響

HMDS を用いた場合, バーナ火炎の照射時間が長くなるにつれて付着力の低下が見られ, その原因は, 堆積する粒子数が多すぎ, 表面で飽和しているためと考えられた. Fig.10(a) の結果では, 試薬濃度 10 wt%, バーナ火炎照射時間 1 s の条件においても基材表面での被覆率が飽和値である 50 % の値を示していた. そこで, 表面での粒子数が飽和しないよう, バーナ火炎の照射時間 1 s, 試薬濃度を 10 wt% 以下の範囲で変化させ, ガラス基材表面に表面処理を施して付着性試験を行った. 火口と基材との距離は 30 mm である. また, 試験に用いた粘着テープは, 付着力を定量化しやすいよう, 粘着テープの中でも粘着力が最も弱いマスキングテープ (住友 3M 社製, Scotch はつてはがせるテープ) を使用した.

はじめに, HMDS の結果を Fig.12(a) に示す. 試薬の濃度は, 表面粒子の飽和過程が明らかになるよう, 3 wt%~10 wt% まで 1 wt% 間隔で選定した. グラフの縦軸は付着力および被覆率, 横軸は試薬の濃度を示している. 付着力の結果を見ると, 試薬の濃度 5 wt% において付着力は最も高くなり, 表面処理を施していない基材の付着力と比較すると高いところでは 3~4 倍程度向上していることが分かる. また, 濃度 6 wt% 以上では付着力が低下する傾向にあった. 被覆率の結果を見ると, 試薬の濃度が 5 wt% までは次第に増加し, 6 wt% 以上ではほぼ 50 % で一定となっている. このことから, バーナ火炎照射時間 1 s の条件では, 試薬濃度 6 wt% で, 表面での粒子数が飽和したと考えられる. また, 付着力は基材表面の粒子数の増加とともに増加し, 飽和後は付着力が低下している. これは, 表面において粒子数が飽和してしまうと, 積層した凝集粒子同士の比較的弱い吸着力が最終的な付着力になってしまうためと考えられる.

次に, TTIP の結果を Fig.12(b) に示す. TTIP においては, Fig.10(b) の結果で, バーナ火炎照射時間 10 s, 試薬濃度 10 wt% の条件でも, 被覆率が 8 % 程度と HMDS に比べて著しく低かったため, 試薬の濃度は, 10 wt% 間隔ごとに 60 wt% までとした. 表面処理を施していない基材の付着力と比較すると, 1.5~2 倍程度の付着力の向上が見られる部分はあるが, 40~50 wt% と, HMDS と比較して 10 倍程度大きな試薬濃度を必要とした. また, HMDS の結果に見られ

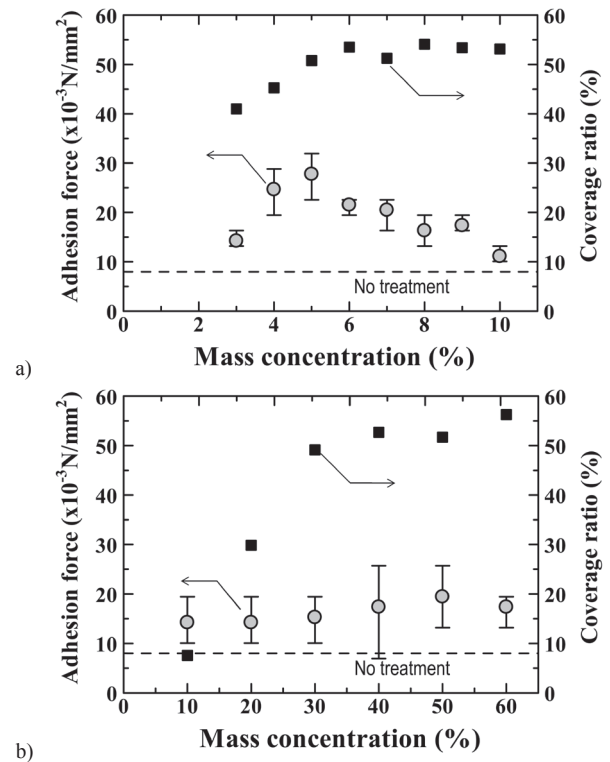


Fig.12 Adhesion force and coverage ratio with varying mass concentration of a) HMDS and b) TTIP. The base is glass, the distance between the burner and the base is 30mm, and the spray time is 1s.

たような被覆率と付着力の相関はあまり顕著でなかった. この理由として, TTIP を用いた場合, 生成される TiO_2 粒子が真球状であるため, 鎖状の突起形状を有する粒子が生成される HMDS の時と異なり, 基材に到達して表面に吸着する粒子の割合が低く, また, 基材と粒子との吸着力自体も乏しいことが考えられる.

5. 結言

本研究では, HMDS および TTIP それぞれ 2 種類の試薬を使用し, 乱流予混合バーナを用いた表面処理において, 基材表面への微粒子の付着傾向を把握するため, SEM による観察と画像処理による基材表面状態の定量化を行った. また, 接着性能が向上する条件を見出すことを目的として, 基材表面に対する付着性試験を行った. その結果より, 以下の知見が得られた.

1. HMDS および TTIP を使用して同一のバーナ条件で表面処理を行った結果, HMDS では鎖状の突起形状を有する凝集体, TTIP では真球状の焼結体と, それぞれ異なる焼結形態の酸化物微粒子が基材表面に付着していることが確認された. この原因として, TiO_2 の焼結特性時間が SiO_2 の焼結特性時間と比較して, 2~4 桁小さいことによる影響が考えられる.
2. アルミ基材表面に処理した場合の被覆率を測定した結

果、基材表面に付着する粒子の被覆率は、HMDSの場合、試薬の濃度 5 wt%, 10 wt%, バーナ火炎の照射時間が 10 s では、火口と基材との距離の変化に関係なく、ほぼすべての条件で飽和値を示した。一方の TTIP の場合、試薬の濃度 2 wt%, 5 wt% において、火口と基材との距離が 20 mm~30 mm 程度で、最も高い被覆率をとったが、表面で飽和はしなかった。試薬の濃度が上昇するにつれて被覆率は高くなり、試薬の濃度 10 wt% でほぼ一定の飽和値をとった。このことから、生成される粒子の焼結形態によって被覆率に大きな違いが現れると考えられる。

3. ガラス基材に表面処理を施して付着性試験を行った結果、HMDS を用いた場合、バーナ火炎の照射時間および試薬の濃度が大きすぎると、付着力がかえって低下する傾向が確認された。この原因として、基材表面が粒子で飽和した場合、最初に付着した粒子と後から積層した粒子との間では、接触点が小さく、十分な固着力が得られないことが考えられる。このため、本実験の範囲では、HMDS を用いた時の付着力は、照射時間 1 s、試薬の濃度 5 wt% 程度で最も大きくなり、未処理時の 3~4 倍程度の付着力向上は確認されるが、非常に大きな試薬の濃度を必要とした。これは、粒子形状が比較的大きな真球状であるため、表面に吸着しにくく、吸着力も弱いことが理由として考えられる。

謝辞

本研究の一部は、タイムオートマシン株式会社との共同研究の一環として行われた。また、SEM, XPS での計測は、本学生命科学総合研究支援センター機器分析分野の機器を利用した。ここに記して謝意を表す。

References

1. Nakaso, K., Shimada, M. and Okuyama, K., *Eaorozoru Kenkyu* (in Japanese), 15(3): 226-233 (2000).
2. Nakaso, K., Okuyama, K., Shimada, M. and Pratsinis, S. E., *Chemical Engineering Science*, 58: 3327-3335 (2003).
3. Kobata, A., Kusakabe, K. and Morooka, A., *AIChE Journal*, 37: 347-359 (1991).
4. Okuyama, K., *Powder Technology*, Taylor & Francis Group, LLC: 213-218 (2007).
5. Xiong, Y., and Pratsinis, S. E., *Journal of Aerosol Science*, 24: 283-300 (1993).
6. Seto, T., Shimada, M. and Okuyama, K., *Aerosol Science and Technology*, 23: 183-200 (1995).
7. Seto, T., Hirota, A., Fujimoto, T., Shimada, M. and Okuyama, K., *Aerosol Science and Technology*, 27: 422-438 (1997).
8. Eggersdorfer, M. L., Kadau, D., Herrmann, H. J. and Pratsinis, S. E., *Journal of Aerosol Science*, 46: 7-19 (2012).