

循環型社会の構築に貢献する溶射技術の新しい展望

A Promise of Thermal Spraying Contributing to Recycling Society

大阪大学 接合科学研究所
教授
大森 明
Akira Ohmori



1 はじめに

溶射技術が日本に導入されてから今年で80年を迎え、その上溶射装置が1910年頃、スイスのSchoopによって発明されてから約一世紀が経つ。日本での早期の溶射技術の導入には驚かされるが、この間の溶射技術の発展はすさまじく、この5年間では特に著しいものがある。

21世紀も2年目に入り、ものづくり分野にとってより厳しい年になり、溶射技術にとっても、環境と調和した循環型社会の形成に向けた方向への模索が重要となると考えられる。

また、科学技術においても「環境」「リサイクル」「エネルギー」をキーワードとした研究・技術が重要な課題となると思われる。現在、私たちの周辺を見渡しても、地球環境問題、資源枯渇、地域環境(公害)など多くの解決すべき問題を抱えている。

循環型社会が形成されれば、このような諸問題は解決されると考えられる。このような循環型社会とは物質の循環を促進することによって環境への負荷を減らし、持続的に発展可能な社会とすることをいうが、その実現は容易ではないと思われる。

このような社会を実現するために、資源などの立場から、ごみなどの廃棄物の発生抑制(リデュースReduce)、次いで製品・材料の再利用(リユースReuse)と再生利用(リサイクルRecycle)の3Rが挙げられている。

溶射技術がこのような循環型社会にいかに関与できるかを考えた時、それは材料の表面改質技術であり、その特徴を生かすことによって材料表面に耐摩耗性、耐熱性、電気導電性、光触媒性などの各種高機能性を有する膜形成が付与でき、材料を新しく創製させることにより寄与可能と考えられる。

地球上にある材料として、金属材料、無機材料(セラミックス)、有機材料(プラスチック)があり、セラミックスは資源として多少地球上に存在するが、金属材料、プラスチックは枯渇材料であることから、特に、リユース、リサイクルが求められている。環境保護及び循環型社会構築

の観点からプラスチックリサイクルが進められているが未利用分が多い。

繊維用途を除いても年間約70万トン生産されるPET樹脂は年産約24万トンの塩化ビニール樹脂に替わる材料として現在生産量が増大し、またPETボトルも回収され、社会の関心が高まっている。

このようなPETを始めとするプラスチック再生利用(リサイクル)は今後急激に進展する動向にあるが、リサイクル製品は、用途、価格面で魅力を見出せない状況にもある。今後、PETボトルを含めプラスチックリサイクルを一層促進していくためには、再生プラスチック材としての用途拡大が不可欠であり、溶射技術による前述した新たな機能の付与による高付加価値化が求められる。

以上のことを考え、21世紀の溶射技術の新しい第一の展望として「溶射技術によるプラスチックの表面改質」すなわち表面高機能プラスチックの創製がある。これは、廃PETボトルなどの廃プラスチックのリサイクルであり、さらに自然界においてCO₂とH₂Oに分解可能な地球にやさしいグリーンプラである「生分解性プラスチックの各工業分野での採用とその表面への高付加価値化による高機能生分解性プラスチックの創製」である。

第二の展望として、「光触媒TiO₂溶射皮膜の環境問題解決への適用」で、光活性なアナターゼ型TiO₂粒子の固定化のための溶射皮膜の創製である。

第三の展望として、溶射技術が長年培ってきた「材料の延命すなわち長寿命化達成皮膜の創製」であり、保護膜としての熱的、機械的特性の大幅な向上で、従来の溶射技術では達成が困難な、過酷な環境状態での使用を可能とする膜創製に対する溶射法の出現である。すなわち、その中でもプラズマ・レーザ及びHVOF・レーザ複合溶射法の適用である。

単独溶射法に対して、第四の展望としてWarm溶射法の開発と適用が挙げられる。これは、従来のプラズマ溶射、HVOFなどのHot溶射法及びCold溶射法(超高速低温粒子)に対応し、それらを補完する溶射法であり超高速Warm溶

射粒子の適用である。

さらに第五の展望として高活性ナノ粒子粉末の適用による高機能発現ナノ粒子構成溶射皮膜の創製である。

ここでは、これらの新しい展望に対し、溶射技術の現状と将来動向について順に触れる。

2 最近の溶射技術

それでは「溶射技術」とは何かとなると簡潔に説明するのは困難であるが、原理的には霧吹き、塗料の吹き付けと同様であり、図1に溶射技術の構成と施工を模式的に示す。

溶射技術 (Thermal Spraying) とは粉末、棒状の固体 (溶射材料) に何らかの方法で熱を与え溶融し、液体微粒子 (数 μm ~百数十 μm) として素材表面に高速度 (数十 m ~数百 $\text{m}/\text{秒}$) で衝突させ、扁平微粒子の積層により表面に皮膜を形成させ、材料表面の改質を行う技術である。

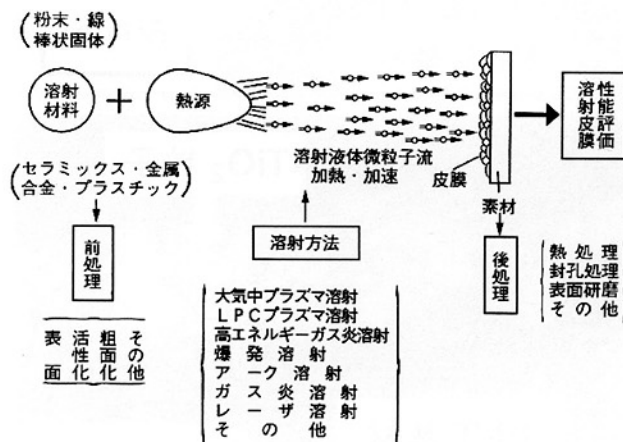


図1 溶射技術の構成と施工

溶射材料として、材料表面に新しい機能を与えるため、高融点のセラミックス、金属、合金などが使用され、加熱方法 (溶射方法) としてプラズマ、レーザー、ガスの燃焼炎などが用いられる。プラズマ溶射ではプラズマジェットにより液体微粒子として加熱・加速され素材表面に高速度で衝突し、膜を形成する。

このような溶射技術によって前述したように、いかなる高機能性が材料表面に与えられるかについて次に触れる。

セラミックス溶射皮膜は主としてセラミックスの特性である耐熱性、断熱性、耐摩耗性、電気絶縁性などの性質を利用して、各種工業分野に適用されている。しかしながら、セラミックスの高機能性とくにファインセラミックスの特性、例えば固体電解質、半導体、高誘電性、光学的特性などを有効に利用した溶射技術の適用に対しては現在注目され、研究・開発が盛んに行われているが、端緒を開いたばかりで、近い将来さらにそのような適用分野の拡大がはかれると考えられる。

エネルギー分野へは、ガスタービン関連の部品の断熱に

対し、M-Cr-Al-Yなどの耐高温酸化性アンダーコートと断熱 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 皮膜などが適用され、性能と耐久性向上に大きな効果が上げられている。

その他、鉄鋼、熱処理設備、ボイラー、熱交換器、バルブ、スピンドルなどの耐摩耗、耐熱、耐食、断熱に対してもセラミック溶射皮膜が有効に利用され、大きな効果が上げられている。

このようなセラミック自身の有する特性、耐熱、耐食、耐摩耗など、保護皮膜以外の高機能皮膜の適用について次に触れる。

セラミック溶射皮膜の高機能性を適用した例として、遠赤外輻射、光電極、酸素センサ、燃料電池、磁気ヘッド、メタルボンド砥石、ダイヤモンド合成、高温超電導、インプラントなどの生体材料、ホットプレート、セラミック-プラスチック複合材料の製作などがあり、これらの適用例にはすでに多くの実績を上げているものが多数あるが、現在開発研究中のものもある。

3 溶射技術の新展開 (新応用分野への適用)

3.1 プラスチックの溶射技術による表面改質

溶射技術による各種プラスチックの表面改質による高機能プラスチック (高機能プラスチック複合材料) の創製があり、前述したように廃プラスチック、特にそれ自身の回収によりその再生利用が求められているPETボトルの再生利用を溶射技術によっていかに達成されるかを図2に示す。¹⁾

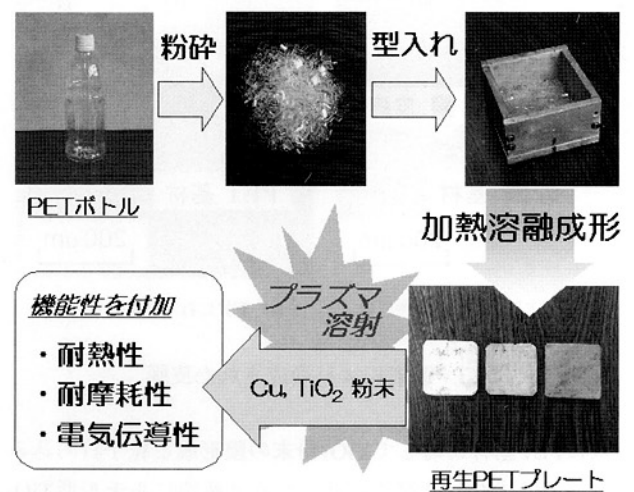
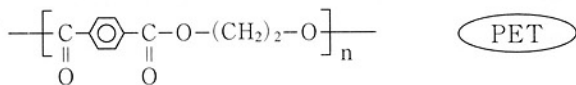


図2 PETボトルの溶射技術による再生利用の流れ

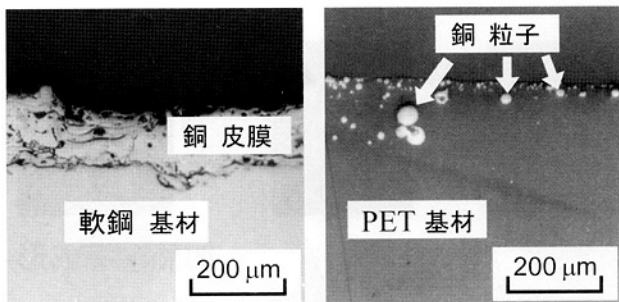
PETボトル (製品) が粉砕 (解体) ・加熱・溶融され、各種成形品 (再生) された後、その表面にプラズマ溶射 (PS) などにより、光機能性 (光触媒 TiO_2 膜) 電気伝導性 (Cu膜などの金属・合金膜)、耐摩耗性 (Al_2O_3 膜、 TiO_2 膜、WC-Co膜) などの高機能性が付与され、その結果、高機能化プラスチックへ再生する。この方法では、プラス

チックタイル、瓦、抗菌プレート、ボードなど、その適用範囲は広く、さらに利用の拡大が期待される。

PET（ポリエチレンテレフタレート）は融点が538Kで他のプラスチックと比較して高融点を持っている。しかし、プラズマジェット、ガス炎などの溶射中の高温での熱雰囲気さらされたとき、当然熱変形などによってプラズマ溶射による表面皮膜形成は不可能であると予想された。そのため、材料として大きな位置を占めるプラスチック基材への溶射はなされていなかった。しかしながら、プラズマジェットでのPET板の照射を行ったところ、熱変形せず表面部での溶融が認められた。PETの化学構造式を次に示す。



PET板に電気伝導性を付与するため、Cu粉末のプラズマ溶射について示す。通常Cu粉末（粒径45~90 μm）をプラズマ溶射する場合、アーク電流500A、電圧55Vで溶射距離200mm、ガンの送り速度170mm/sで行われる。この溶射条件で軟鋼板及びPET板表面にCu粉末のプラズマ溶射を行った。両者のCu皮膜断面の光学顕微鏡観察結果を図3に示す。左図により、軟鋼基材表面に、予想されたようにCu積層扁平粒子による皮膜が形成され、PET基材の場合、右図に示すごとくPET基材の熱変形は生じず、溶融Cu粒子（白色部）が部分的に表面及び内部に深く球状Cu粒子が変形しない状態で多く存在する状態となった。



軟鋼基材上に形成された銅皮膜 PET基材に打ち込まれた銅粒子

図3 溶射により形成された皮膜

次にPET基材に対してTiO₂粉末の膜形成と粒子打ち込みについて、また、高温に加熱されると敏感にルチル型TiO₂へ変態するアナターゼ型TiO₂造粒粉末（平均粒径33 μm、0.2 μm TiO₂粒子の造粒）を用いて粒子への入熱量の変化とPET基材表面温度の影響について調査した。さらに、セラミック粉末の入熱量がより容易に制御可能な内部供給方式のプラズマ溶射装置を用いて溶射条件を500Aとしプラズマガス中のHe圧を0.21、0.62MPaと変化させ調査した。その結果の断面組織を図4に示す。この図から分かるように、いずれの条件においても球形のTiO₂粒子の打ち込みが

認められた。He圧が0.21 MPaにおいては未溶融のTiO₂粒子と溶融粒子が混在し、アナターゼ相とルチル相が存在する皮膜（打ち込み）となっている。0.62 MPaでは主として大小の溶融粒子から構成されている。

引続きCu粉末のプラズマ溶射において、溶射距離を300 mmと遠くすると図5に示すごとく皮膜の形成が認められ、PET基材の表面溶融は認められなかった。

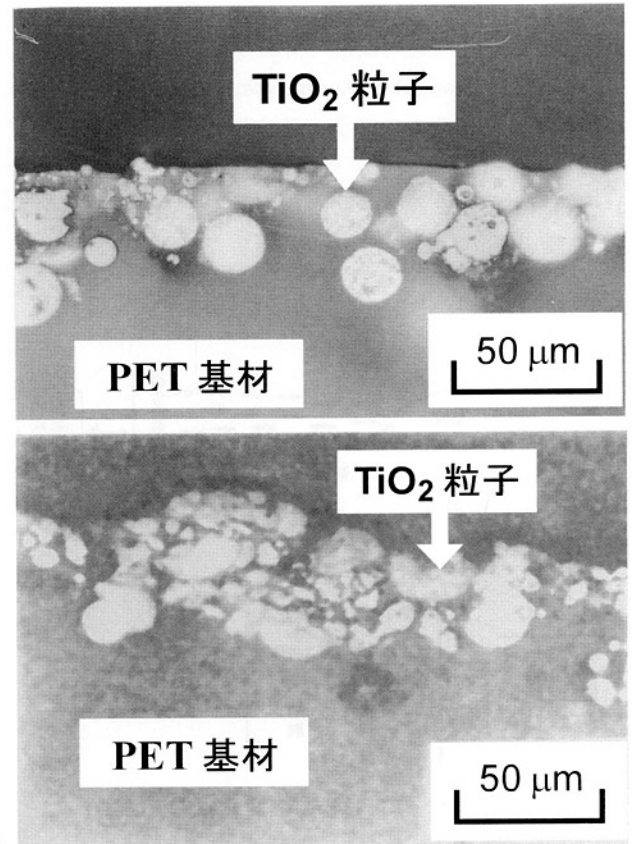


図4 プラズマガス中のHe圧を変化させたアナターゼTiO₂粉末のプラズマ溶射後の断面
(上図0.21MPa、下図0.62MPa)

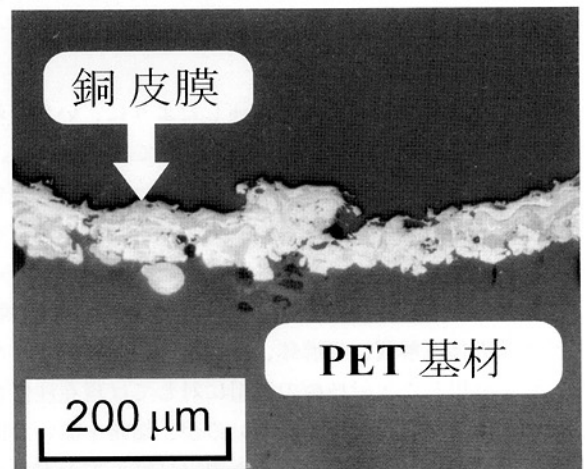


図5 PET基材の上に溶射より形成された銅皮膜

以上に示したように、Cu粉末及びTiO₂粉末のプラズマ溶射による廃PET基材への粒子打ち込みと膜形成がPET基材の変形を伴わず可能となった。廃PETによる各種成形品表面へのCu粒子打ち込みとCu皮膜形成による電気伝導性付与とTiO₂粒子打ち込みとTiO₂皮膜形成による耐摩耗性、光触媒性付与ができることによって廃PETの機能性プラスチックへの再生利用が可能となった。図6にPS（プラズマ溶射）とHVOF（高速フレーム溶射）による、従来の鋼板上及びプラスチックPET板表面へのCu及びTiO₂粒子による膜形成と粒子打ち込みの模式図を示す。

他のプラスチックに対しても、溶射技術を活用した表面改質による高機能性プラスチックの創製が可能である。

3.2 生分解性プラスチックへの溶射技術の適用²⁾

溶射技術の新展開としてPETボトルなどのプラスチックと異なり、土壌や海水中などの地球環境において細菌などの微生物によって分解を受けて消滅する生分解性プラスチック（グリーンプラ）の溶射技術による高機能性プラスチックへの再生がある。

PETなどの汎用プラスチックは自然界において、その分解させる微生物は確認されておらず、腐食に対して強く地球環境を汚染し、その処理に苦慮されている。それに対して、注目されているのが生分解性プラスチック（biodegradable plastic）で土壌や海水中などの地球環境において分解をうけて消滅するプラスチックである。生分解性

プラスチックは「自然界において、微生物が関与して低分子化合物に分解されるプラスチック」と定義されており、最終的にはCO₂とH₂Oへ酸化されグリーンプラとして環境汚染から注目されている。

しかしながら、汎用プラスチックと比較して成形性、機能性、価格面から多くの課題を有している。そこで、汎用プラスチックに機能面で勝る高機能性生分解性プラスチックとして再生させることが可能であれば、多少価格が高くなってもその用途が拡大され、地球に優しいプラスチックとして注目されると考えられる。生分解性プラスチックは製造法で天然高分子（植物産生、動物産生、微生物産生）と合成高分子に大別される。

ここでも発想の転換として汎用プラスチックと同様に比較的低融点であるが、前述したPET板と同様に、表面改質技術、特に優れた特徴を有する溶射技術によって、生分解性プラスチックの成形品の表面に高機能性（分解制御性を含む）を付与し、新しい機能性プラスチック（複合材料）として再生することが可能である。生分解性プラスチックとして脂肪族ポリエステルであるポリブチレンサクシネエート（株昭和高分子の商標、ビオノーレ）を基材として選び溶射を試みた結果について示す。ビオノーレの融点は387Kで、その化学構造式を次に示す。

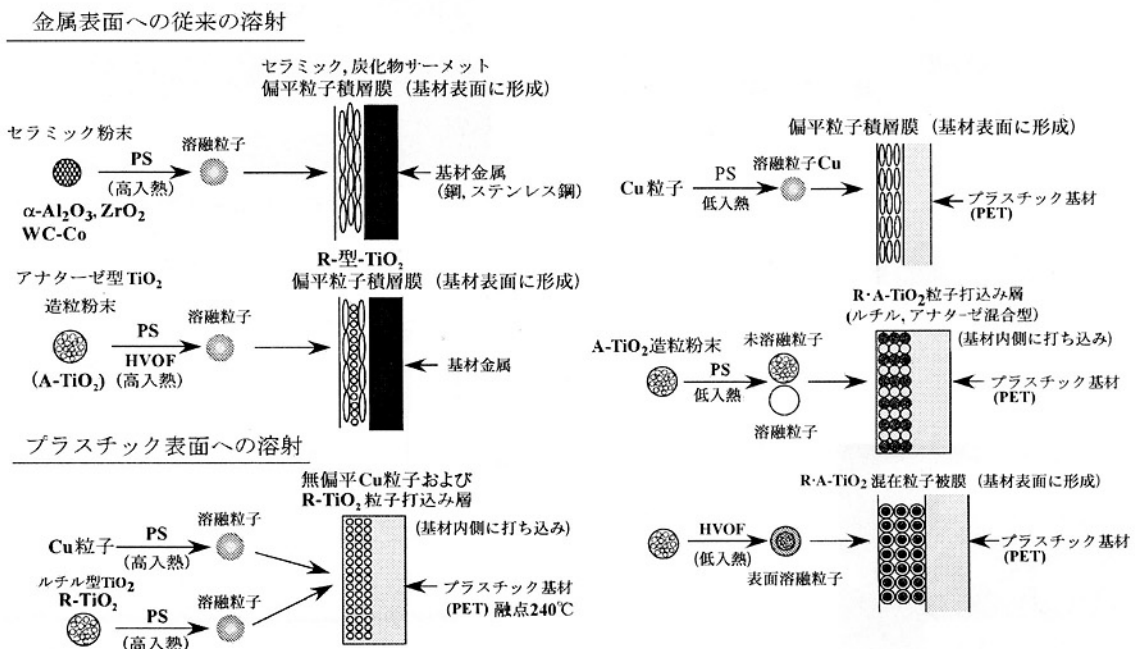
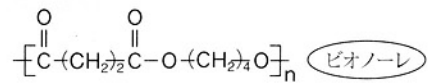


図6 プラズマ溶射(PS)と高速ガスフレーム溶射(HVOF)による膜形成と粒子打ち込みの模式図

PET板に用いたと同様のアナターゼ型TiO₂造粒粉末を用いてビオノーレ板表面にプラズマ溶射を行ったところ、PET板よりも低融点にかかわらず、図7に示すごとく、板の溶融及び熱変形などの熱ダメージが生じず、ビオノーレ板表面にTiO₂粒子の形成が認められた。このプラズマ粒子径の異なったTiO₂粒子がビオノーレ基材内部に打ち込まれているのが観察された。

低入熱の溶射であるHVOF溶射により図8に示されるごとく膜形成が生じアナターゼ相100%（図9参照）のTiO₂微粒子による膜形成が認められた。

このような生分解性プラスチックへの溶射技術による表面改質による高機能プラスチックへの再生と創製が可能であり、前述したごとく、生分解性プラスチックの利用は大幅に拡大されると考えられる。

3.3 溶射技術による高活性光触媒TiO₂皮膜の創製

溶射技術の新展開として環境問題の解決のための高活性光触媒TiO₂溶射皮膜の創製がある。循環型社会形成のための地球環境に対する取り組みとして、現在非常に注目され話題となっているTiO₂光触媒について、溶射技術の膜形成によるTiO₂光触媒の固定化を例に示す。特に、ここでは、溶射技術の特徴である溶射粉末に対しての入熱量制御が容易、皮膜の多孔質性、作業能率が良く、複雑形状及び大面積部分への表面改質が可能であるなどの利点を利用した高

活性TiO₂光触媒膜の形成について示す。

TiO₂光触媒の作用については種々検討されており、汚水の悪臭(NH₃, H-C(=O)-Hなど)、有害物質の分解(PCE)、NO_xなどの分解、表面の親水性による汚染防止、抗菌・殺菌作用などその適用分野は高範囲にわたっている。

TiO₂は安定であり、結晶構造として主として正方晶のルチル型とアナターゼ型が存在し、アナターゼ型は約1123Kでルチル型へと変態が生じ、ルチル型の融点は2131Kである。光触媒としてアナターゼ型（バンドギャップエネルギー

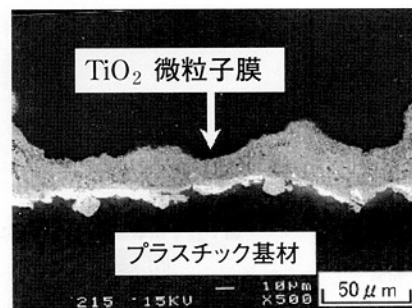
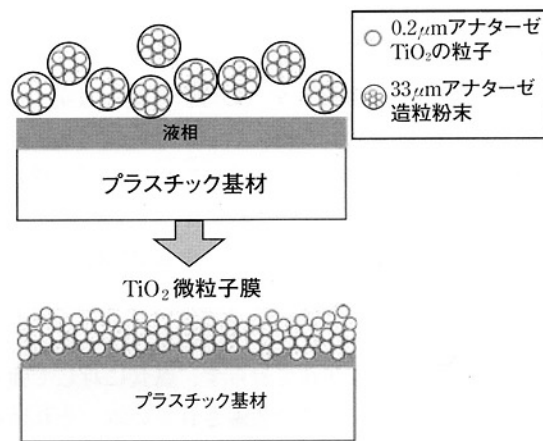


図8 TiO₂微粒子構成膜の断面と形成の模式図

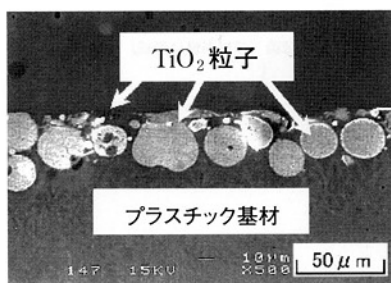
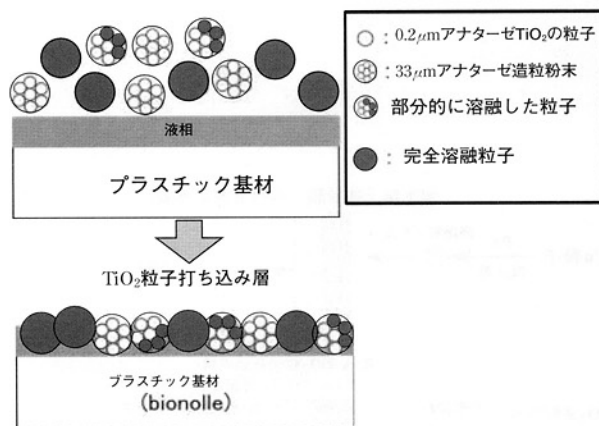


図7 粒子打ち込み層の断面とTiO₂粒子打ち込み層形成の模式図

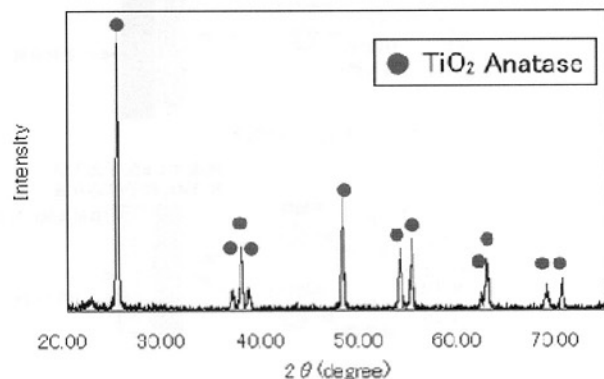


図9 アナターゼ相100%皮膜のX線結果

-:3.2eV) が有効であるといわれており、n型半導体TiO₂はバンドギャップ以上の光の照射により、励起により伝導帯に電子(e-)、荷電子帯に正孔が生じ、両者がO₂とH₂Oとの反応により、 $\cdot O_2^-$ (スーパーオキシドアニオン) と $\cdot OH$ (ヒドロキシルラジカル) が生成し、それらが有害物質などの分解に作用するとされている。

従来から、TiO₂光触媒としてアナターゼ型TiO₂微粒子が主として使用されており、膜としての固定化を行うため、ゾルゲル法などのコーティングによる膜形成と刷毛塗り法などが行われてきているが、いずれも課題を残している。溶射技術が高活性TiO₂光触媒膜の形成による固定化に対して、前述した特長ゆえに注目されているが、プラズマ溶射におけるプラズマジェットは10,000℃を超え、フレイム溶射においても溶射雰囲気は約3,000℃であり、アナターゼ型からルチル型への変態を制御し、高活性アナターゼ型TiO₂皮膜の形成は容易でないと考えられる。しかしながら、溶射技術において後述するように飛翔溶射粒子に対して入熱量の制御を粒子速度と温度の両面から行うことが可能であり、さらに溶射粉末の設計からも達成されることが考えられる。

高活性TiO₂光触媒皮膜形成のため、溶射粉末として0.2 μmのアナターゼ型TiO₂粉末の図10に示す造粒粉末を作成した。³⁾ プラズマ溶射において、400Aと500Aの低入熱条件の下で膜形成を行った。その結果、TiO₂皮膜表面においてTiO₂微粒子が焼結された状態での多孔質膜が得られ、悪臭ガス(アセトアルデヒド)の分解に有効であるのが認められた。このような皮膜形成技術はステンレス鋼製のメッシュ面に適用され、図11の污水处理実験装置に適用され、有効なTiO₂光触媒性を示した。図8に示した生分解性プラスチック表面にHVOF溶射で形成された皮膜は100%アナターゼ相となり、図10に示した溶射粉末と同様な高活性な光触媒特性を示した。

3.4 省エネルギー分野への複合溶射の適用

次に新展開として新熱源として期待されているレーザーの導入によるハイブリッド(複合)溶射による省エネルギー

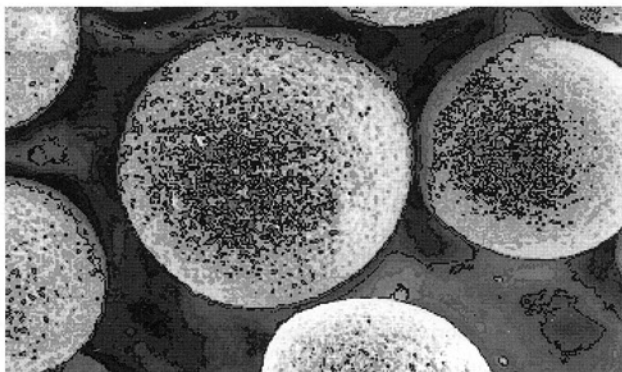


図10 TiO₂アナターゼ造粒粉末の表面形状

(長寿命化)皮膜の創製がある。⁴⁾

図12に示されるプラズマ溶射+YAGレーザー及びHVOF溶射+YAGレーザーの複合化があり、前者はガスタービンなどの断熱(熱遮蔽)皮膜(TBC)に対し、後者は超耐摩耗皮膜(High Density Coating)への創製に適用され、レーザーの導入による熱的な効果が期待される。

単独の溶射法の新展開として、Warm(超高速Warm粒子)溶射によるセラミック粒子の変態、熱分解制御、ナノ構造

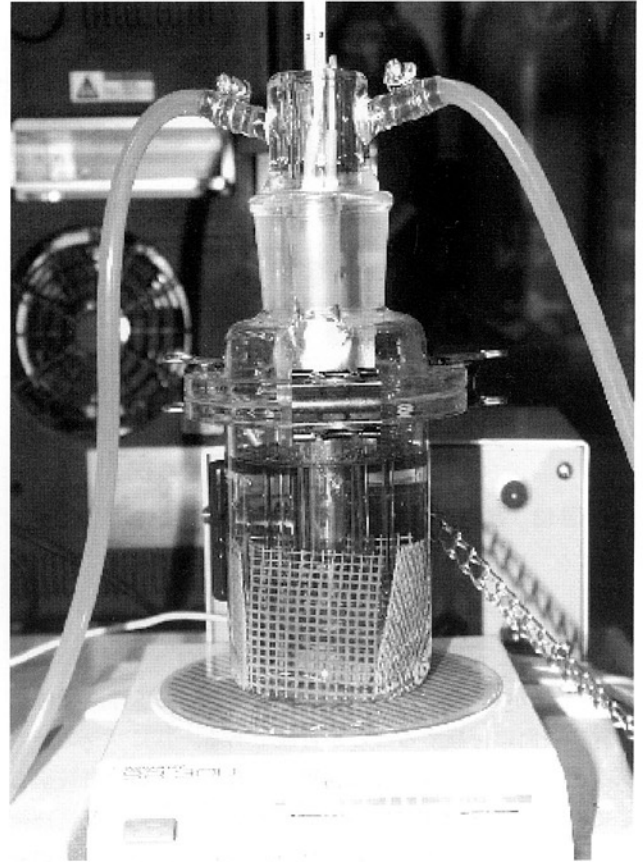


図11 TiO₂溶射皮膜付きメッシュを用いた污水处理実験装置

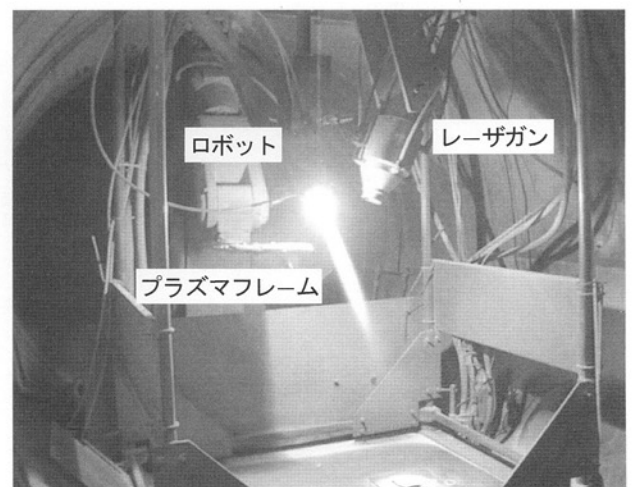


図12 プラズマ・レーザー複合溶射中の外観写真

皮膜の創製がある。

従来のプラズマ溶射、HVOF溶射はHot(高温)溶射であり、現在、Cu、Alなどの金属にのみ適用されているCold(低温)溶射に対し、両者を補完するWarm(温か)溶射の適用がある。図13にWarm溶射の領域を V_p (粒子速度)と T_p (粒子温度)に対して示す。熱分解されやすいハイドロオキシアパタイト、超電導皮膜などのセラミック皮膜の創製に期待される新溶射法である。

さらに、将来に向けての溶射技術の新展開として、再現性皮膜創製のための溶射技術のデータベース作成に関する溶射プロジェクトが進行している。

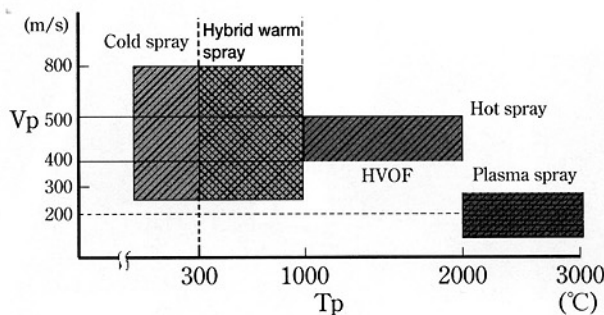


図13 各種溶射法の V_p (粒子速度)と T_p (粒子温度)の領域

4 おわりに

以上に示したように、溶射技術によって各種高機能性を材料表面に付与することが可能である。特にプラスチックなどのリサイクル(再生利用)に有効な表面改質技術として溶射技術が利用され、機能性プラスチックの製造技術として21世紀に向かって将来展望は明るい。また、その適用は飛躍的なものになることが期待される。

さらに、循環型社会に対して、プラスチックのリサイクル、光触媒皮膜による環境問題の解決、長寿命化皮膜創製など、溶射技術に対する期待は大きい。

参考文献

- 1)
 - 1-1) 大森明, 最近の溶射技術と循環型社会における溶射技術の役割—廃プラスチックの表面改質によるリサイクルと環境への挑戦—配管技術, 43-5 (2001), 26-33.
 - 1-2) T. Kanazawa, A. Ohmori, S. Matsusaka, Surface Modification of Recycled PET Plate by Particle Implantation and Deposition with Plasma Spraying, Proc. of Int' l. Thermal Spray Conf. Singapore, (2001), 331-336.
 - 1-3) Ohmori, S. Matsusaka and T. Kanazawa, Surface Modification of Recycled PET Plate by Particle Implantation and Deposition with Plasma Spraying, Proc. of 1st International Symposium on Environmental Materials and Recycling, March, 8-9, (2001), 17-22.
 - 1-4) 金澤朋実, 大森明, 溶射法によるプラスチック表面改質に関する研究, 溶接学会全国大会講演概要, No. 69 (2001), pp.200-201.
 - 1-5) 金澤朋実, 大森明, プラズマ溶射によるプラスチック表面改質に関する研究, 第10回溶射総合討論会講演概要, (2001), 40-41.
 - 1-6) A. Ohmori, S. Matsusaka and T. Kanazawa, Surface Modification of Recycled PET Plate by Particle Implantation and Deposition with Plasma Spraying, Transactions of JWRI, Vol.29, No.1 (2000), 39-44.
 - 1-7) 大森明, 金澤朋実, プラズマ溶射による再生PETの表面改質に関する研究, 溶接構造シンポジウム'99講演論文集, (1999), 538-541.
- 2)
 - 2-1) 谷知史, 大森明, 溶射法による生分解性プラスチック表面への固体膜の形成, 第10回溶射総合討論会講演概要, (2001), 38-39.
 - 2-2) 大森明, 谷知史, 守屋公一, TiO_2 溶射粒子打込みと皮膜形成による生分解性プラスチックの表面改質, 溶接学会全国大会講演概要, (2000-9), 486-487.
- 3)
 - 3-1) Akira Ohmori, Fuxing Ye and Changjiu Li, The Effects of the Additives on Photocatalytic Performance of Plasma Sprayed Titanium Dioxide Coatings, Proceedings of the

- International Thermal Spray Conference, (2002), Essen, pp165-169.
- 3-2) Fuxing Ye and Akira Ohmori, **The Photocatalytic Activity and Photo-absorption of Plasma Sprayed TiO₂-Fe₃O₄ binary Oxide Coatings**, *Surface and Coatings Technology*, (2002), in press.
- 3-3) Akira Ohmori, Fuxing Ye, and Changjiu Li, **The Effects of the Additives on Photocatalytic Properties of Plasma Sprayed Titanium Dioxide Coatings**, *Proceedings of the 7th International Symposium of Japan Welding Society, Kobe*, (2002), pp953-958.
- 3-4) Fuxing Ye and Akira Ohmori, **Photocatalytic Activity and Photo-absorption of Plasma Sprayed TiO₂-10%Fe₃O₄ Coatings**, *Transactions of JWRI*, Vol.30, No.2, (2001), pp.73-78.
- 3-5) Souta Matsusaka, Akira Ohmori, and Yoshimasa Toki, **Fabrication and Properties of TiO₂ Photo-Catalytic Coatings by Thermal Spraying with TiO₂-Al Agglomerated Powder**, *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, (2001) Singapore, pp.87-92.
- 3-6) C.Coddet, A.Ohmori, C.J.Li, H.Liao, G.Bertrand, C.Meunier, D.Klein, **Comparison of TiO₂ Crystalline Structures Obtained Using Different Thermal Spray Processes**, *The First International Symposium on Environmental Materials and Recycling*, Osaka, Japan, (2001. March), 3-6.
- 3-7) S. Matsusaka, A. Ohmori and Y. Toki, **Fabrication and Properties of TiO₂ Photo-Catalytic Coatings by Thermal Spraying with TiO₂-Al Agglomerated Powder**, *Proc. of Int' l. Thermal Spray Conf. Singapore*, (2001), 87-92.
- 3-8) 石崎祥希, 大森明, **ステンレス織金網に形成した光触媒TiO₂溶射皮膜の水質浄化特性**, *溶接学会全国大会講演概要*, No.69 (2001-10), pp.202-203.
- 3-9) 大森明, Fuxing Ye, **TiO₂溶射皮膜の光触媒特性に及ぼすFe₃O₄, Al₂O₃とY₂O₃添加物の影響**, *溶接学会全国大会講演概要*, No.69 (2001-10), pp.206-207.
- 3-10) 大森明, **溶射技術による光触媒皮膜の創製**, *Preparation of TiO₂ Photo-Catalytic Coating by Thermal Spraying*, *工業材料*, Vol.49, No.7, (2001), pp.54-59.
- 3-11) 大森明, 松坂壮太, 土岐吉正, **TiO₂-Al複合粉末を用いた光触媒溶射皮膜の作製とその評価特性**, *高温学会誌*, (2001), Vol.27, pp.274-279.
- 3-12) A. Ohmori, H. Shoyama and K. Ohashi, **Study of Characteristics of Thermally Sprayed TiO₂ Photo-Catalytic Coating**, *Proc. of the 20th Int. Welding Cong.*, Bratislava, Slovak, May (1999), 530-535.
- 4)
- 4-1) S. O. Chwa, A. Ohmori, **Thermal diffusivity and Erosion Resistance of ZrO₂-8wt.%Y₂O₃ Coatings prepared by Plasma Laser Hybrid Spraying Technique**, *Thin Solid Films*, (2002) in press.
- 4-2) S. O. Chwa, A. Ohmori, **Microstructures of ZrO₂-8wt.%Y₂O₃ coatings prepared by plasma laser hybrid spraying technique**, *Surface and Coatings Technology*, 153/2-3 (2002) 302-309.
- 4-3) S. O. Chwa, A. Ohmori, **The influence of surface roughness of sprayed zirconia coatings on laser treatment**, *Surface and Coatings Technology*, 148 (2001) 88-95.