

平成21年6月26日現在

研究種目：若手研究（A）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19686044  
 研究課題名（和文） 負の熱膨張係数を有する第二相を導入した熱膨張制御コンポジットコーティングの開発  
 研究課題名（英文） Control of thermal expansion of coatings by reinforcing with the negative thermal expansion material  
 研究代表者  
 渡邊 誠（WATANABE MAKOTO）  
 独立行政法人物質・材料研究機構・コーティング・複合材料センター・主任研究員  
 研究者番号：00391219

## 研究成果の概要：

近年、温度が上がると縮む負の熱膨張を示す材料が注目されている。本研究では、この負膨張特性を有するコーティング材料を、スプレープロセスにより開発することを目的とした。その結果、溶射プロセスと熱処理により負膨張皮膜を作成することが可能であること、負膨張の度合いは制御できること、さらに、非常に緻密な皮膜となることなどが明らかとなった。これら得られた結果に基づき特許出願を行った。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	7,800,000	2,340,000	10,140,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：負熱膨張，プラズマ溶射，コーティング，残留応力，耐食性

## 1. 研究開始当初の背景

数ある材料の中には、ある温度範囲において熱膨張係数が負（マイナス）、したがって温度が上昇すると縮み、温度が下がると膨らむという非常に興味深い挙動を示すものが存在する。中でも、タングステン酸ジルコニウム ( $ZrW_2O_8$ ) はその絶対値が大きい、極めて広い温度範囲において負膨張を示す、等方的な熱膨張を示す、という非常に魅力的な特性を有する。また、チタン酸アルミナ  $Al_2TiO_5$  は、熱膨張率がほぼ零もしくは負であること

が知られており、熱膨張制御の点で興味深い材料である。負の膨張係数を示すメカニズムについて活発な研究がなされる一方、 $ZrW_2O_8$  を利用した複合材料の作製により熱膨張係数の制御が試みられてきた。バルク体では負膨張材を利用した材料開発の報告例はあるが、コーティング材へと適応した事例はこれまでには無い。そこで本研究では、このような負膨張材料のユニークな特徴をコーティング材料、特に溶射コーティングへ応用することを目指した。

コーティング材では、基材と皮膜の熱膨張係数差に起因する熱応力や、結晶成長といった製膜メカニズムに起因する残留応力により、皮膜のはく離を生じることが非常に大きな問題である。皮膜の熱膨張係数を制御することができれば、残留応力（含む熱応力）を低減し、皮膜の長寿命化や密着性の向上へとつながることが期待できる。

また、重要な点として、負の熱膨張を有するために凝固時に膨張するということが考えられる。飛来した溶射粒子が基材へ衝突し、急冷・凝固する際、正（プラス）の熱膨張の場合は、急速な収縮に伴い、微視き裂や気孔が導入される。このため、大気プラズマ溶射により作製したセラミックス皮膜では多数の微視割れや気孔といった欠陥が存在する。それに対し、負（マイナス）の熱膨張の場合、凝固時に膨張することから緻密な組織を得ることが期待できる。溶射法の場合、ある程度緻密な膜の作製は可能であっても、完全に緻密化させることが難しいという欠点を有している。そのため、負の熱膨張材との複合化により、この課題を克服できる可能性がある。

## 2. 研究の目的

上記のような背景のもと、本研究では、

- (1) 溶射プロセスによるタングステン酸ジルコニウム/ジルコニア ( $ZrW_2O_8/ZrO_2$ )、アルミナ/チタニア ( $Al_2O_3/TiO_2$ ) の複合皮膜を開発すること
- (2) 必要な原料粉末をスプレードライ法により開発すること
- (3) 皮膜の熱膨張特性を明らかにし、原粉末の混合率に対する熱膨張特性の変化について明らかにすること
- (4) 溶射プロセス条件と皮膜組織の相関について明らかにすること
- (5) 得られた皮膜に対する熱処理の影響について調査すること
- (6) 得られた皮膜のパフォーマンスについて評価すること

を目的として研究を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 原粉末の作成

原料粉末の作成は酸化タングステンとジルコニア、およびアルミナとチタニアを所定量混合した水溶液をスプレードライすること

により造粒粉末を得た。得られた粉末を Pt するつばにて熱処理後 (1180 度、1 時間保持)、水中急冷することによりタングステン酸ジルコニウムの粉末を得た。これを粉砕、分級した後、溶射原粉末として使用した。またそれぞれ混合比の異なる粉末の作成を行った。

### (2) プラズマ溶射による成膜

得られたコンポジット粉末は、大気プラズマ溶射装置を用いて、基材上に成膜した。基材には炭素鋼 (JIS SS400) の平板 (50x100x5<sup>t</sup> mm) 用いた。表 1 に代表的な成膜条件を示す。

表 1 プラズマ溶射条件

溶射パラメータ	値
Plasma current (A)	1000
Ar / He (slm)	50.0 / 13.2
Powder feed rate (rpm)	2
Distance (mm)	100
Gun moving velocity (m/s)	150

### (3) 熱膨張特性評価および熱処理

得られた試料は、切断および研磨により基材を除去し皮膜だけとした後、熱機械特性分析装置 (TMA) により、室温～600℃間での熱膨張特性の評価を行った。また、皮膜のみの試料に対して、熱処理 (1180 度、1 時間保持、水中急冷) を施した後、同様に熱膨張特性の評価を行った。

### (4) 組織分析

得られた試料は XRD および SEM により、組織分析および観察を行った。

### (5) 人工海水浸漬試験

皮膜の緻密性をパフォーマンスの面から検討するために、人工海水への浸漬試験を行った。図 1 にその模式図を示す。比較材としてイットリア部分安定化ジルコニア (YSZ) の溶射皮膜に対しても試験を行った。

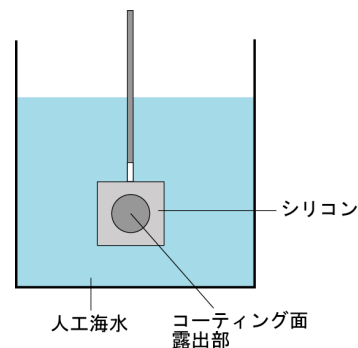


図 1. 人工海水浸漬試験

## 4. 研究成果

主にタングステン酸ジルコニウム/ジルコニアに対する結果について述べる。

### (1) 皮膜の XRD 分析結果

図 2 にプラズマ溶射により得られたタングステン酸ジルコニウム/ジルコニアのコンポジット皮膜の XRD 分析結果を示す。(a) が溶射まま材、(b) が成膜後、熱処理を施した皮膜である。溶射まま材では、酸化タングステンとジルコニアの明瞭なピークが認められる一方でタングステン酸ジルコニウムのピークは非常に小さい。溶射粉末はタングステン酸ジルコニウム/ジルコニアからなる造粒粉であったが、高温のプラズマ中において熔融後、凝固時に二層に分離したものと推測される。一方で、溶射後、熱処理を施した皮膜

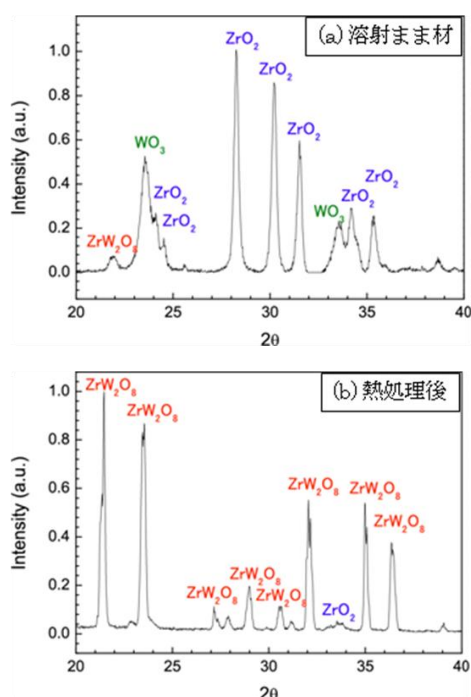


図 2. 皮膜の XRD 分析結果

(b) では、タングステン酸ジルコニウムを主とした組織を得ることができた。これまでこういったコーティング材料でのタングステン酸ジルコニウム成膜に関する報告は世界的にみても皆無である。

### (2) TMA による熱膨張測定

図 3 では、得られた皮膜の熱膨張挙動を TMA による測定した結果を示す。粉末 A, B, C はそれぞれ原粉末作成時におけるジルコニアとタングステン酸ジルコニウムの重量比が異なるものである。粉末 A はジルコニアのみの溶射皮膜である。いずれの場合も、溶射まま材ではすべて正の熱膨張挙動を示す結果となった。これは先の XRD 分析結果からも予測されるように皮膜組織中に負膨張を示すタングステン酸ジルコニウムが少ないことに

起因すると考えられる。一方で、溶射後熱処理を施した皮膜では、その熱膨張挙動は複雑となっている。粉末 B (混合比 1 : 1) では、約 160 度近辺まで比較的大きな負膨張 ( $-3.6 \times 10^{-6} / ^\circ C$ ) を示し、その後負膨張の度合は小さくなり、260  $^\circ C$  からは正膨張を示す状態となった。酸化タングステンを多く含む粉末 C から作成した皮膜では、より大きな負膨張を示した。やはり 160  $^\circ C$  付近にて負膨張の度合が小さくなるものの、約 570  $^\circ C$  までの領域において負膨張であった。これらの挙動はジルコニアとの複合組織であることに起因すると考えられる。したがって、溶射プロセスの場合、正負の熱膨張特性を熱処理との組み合わせにより制御できることが明らかとなった。国内外問わず、このような皮膜での負膨張特性の付与や、複合化による特性制御についての研究は皆無であり、非常にオリジナリティが高く、かつ今後、熱応力制御やアクチュエーターなどへの展開が期待できる。

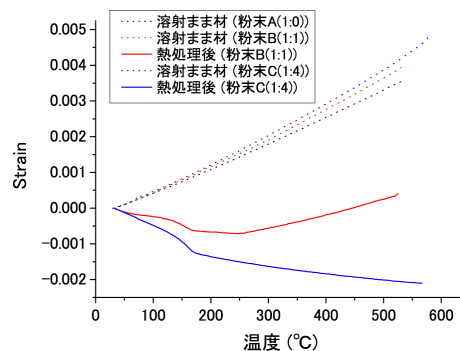


図 3. 皮膜の熱膨張挙動

### (3) 皮膜組織

図 4 には得られた皮膜の組織写真 (後方二次散乱電子像) を示す。それぞれ、(a) 溶射まま材、(b) 溶射後熱処理材、(c) イットリウム部分安定化ジルコニア (YSZ) 溶射皮膜であり、YSZ 皮膜は典型的な溶射皮膜組織である。溶射まま材では、皮膜組織は不均一な層状組織となっており、熔融粒子の急冷凝固組織となっている。それに対して、熱処理を施したものでは層状組織は認められず、白いタングステン酸ジルコニウムをマトリックス中に、黒いジルコニア粒子が分布した複合材料となっていることが分かる。いずれの場合も、(c) の YSZ 皮膜と異なり、大きな空孔は認められるものの、細かい微視割れの無い非常に特異な組織となっている。一般的な溶射では、熔融組織の急速凝固により粒子内には細かい微視割れが入る。開発皮膜のこのような緻密化は期待していたわけだが、図 4 でみたように溶射まま材は正の熱膨張であり、負膨張による緻密化というメカニズムでは無いと考えられ、このメカニズムについては今後より

詳細に研究する必要がある。しかし、溶射皮膜では、従来まで細かい微視割れの生成を抑えることが非常に難しいと考えられてきた。今回の発見は、緻密化な溶射皮膜開発の新しい指針となる可能性があり、非常にインパクトが高いといえる。

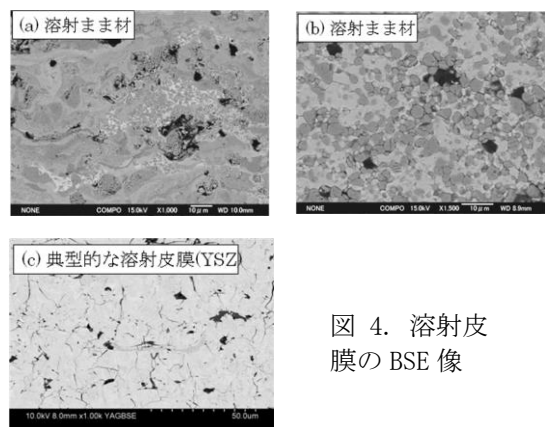


図 4. 溶射皮膜の BSE 像

#### (4) 人工海水浸漬試験

図 5 には溶射まま材を人工海水へ浸漬し、基材の耐食皮膜としてのパフォーマンスを評価したものである。比較として YSZ 皮膜の結果を示す。タングステン酸ジルコニウム/ジルコニアのコンポジット皮膜では、9 日後も皮膜表面に錆などは認められず、基材の腐食を防いでいる。一方で、一般的な YSZ 皮膜では、1 日経過の時点ですでに茶色い錆の発生が認められ、以降、基材の腐食が進んでいく様子が理解できる。これは、前者の皮膜は、図 4 でも示した微視割れの非常に少ない組織であることに起因すると考えられる。酸化物を用いた皮膜により耐食性を付与することができれば、中高温での腐食環境での保護膜などとして、さまざまな応用が期待できる。



図 5. 人工海水浸漬試験結果

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- ① M. Watanabe, P. Chivavibul, M. Komatsu, S. Kuroda, Development of Ceramic Composite Coatings with Titania Nanofibers, Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2008, 1, 2008, 1126-1131, 査読有.

〔学会発表〕(計 3 件)

- ① 渡邊 誠ほか、大気プラズマ溶射による負熱膨張皮膜の開発、日本金属学会 春期講演大会、2009 年 3 月 24 日、東京工業大学(東京都).
- ② M. Watanabe et. al.、Development of Ceramic Composite Coatings with Titania Nanofibers、International Thermal Spray Conference 2008、2008 年 6 月 2 日、Maastricht, Netherlands.
- ③ 渡邊 誠ほか、セラミックスナノコンポジット溶射皮膜の破壊特性評価、日本金属学会 春期講演大会、2008 年 3 月 27 日、武蔵工業大学(東京都).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：溶射用原粉末とそれを用いた皮膜生成方法

発明者：渡邊 誠/黒田 聖治/小松 誠幸

権利者：(独)物質・材料研究機構

種類：特許願

番号：2009-079607

出願年月日：2009 年 3 月 27 日

国内外の別：国内

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

渡邊 誠 (WATANABE MAKOTO)

独立行政法人物質・材料研究機構・コーティング・複合材料センター・主任研究員

研究者番号：00391219

(2)研究分担者

無し

(3)連携研究者

無し