

第54回同志社大学ハリス理化学研究所研究発表会
2016年度学内研究センター合同シンポジウム

講演予稿集

開催日 2016年12月10日(土)

場 所 同志社大学 京田辺校地 恵道館

主催：同志社大学

同志社大学ハリス理化学研究所

共催：同志社大学リエゾンオフィス

第54回 同志社大学ハリス理化学研究所研究発表会 2016年度 学内研究センター合同シンポジウム

日 時 2016年12月10日(土) 9:15~17:40

会 場 同志社大学 京田辺校地 恵道館 京田辺市多々羅都谷1-3

◆ プログラム ◆

○印は講演者(敬称略)

ハリス理化学研究所員研究発表, 部門研究成果発表 < A会場: 恵道館204教室 >

9:15 ~ 9:20	開会の挨拶	ハリス理化学研究所長 橋本雅文 【座長 堀 哲也】
9:20 ~ 9:40	パルス通電加圧焼結による高強度・強靱性イットリア添加ジルコニア-アルミナ系固溶体セラミックスの作製	○廣田 健・山本健太・笹井厚希・加藤将樹・田口秀樹…………… 3
9:40 ~ 10:00	酸化亜鉛ナノ粒子の凝集・分散現象におよぼす表面修飾分子の影響	○森 康維・柚木瑠美子・土屋活美…………… 10
10:00 ~ 10:20	ジシアノ金をアニオンにもつイオン液体の発光ダイナミクス	○木村佳文・田中沙季・谷口充弘・藤井香里・八坂能郎・上野正勝 …… 16
10:20 ~ 10:40	2種類の二酸化チタンを用いた傾斜的質量混合比率を有する複合薄膜の作製と評価	川上 亮・佐藤祐喜・森 康維・○吉門進三…………… 20
10:40 ~ 11:00	細胞接着ペプチドを含む光分解性高分子を用いた新規表面処理手法の開発	○瀧由貴子・西村慎之介・平田絢葉・古賀智之・仲町英治・森田有亮…………… 31
11:00 ~ 11:20	Ru-BINAP 触媒による不飽和カルボン酸の水斉水素化における反応機構の考察	○太田哲男・大江洋平…………… 37
11:20 ~ 11:25	休憩	
12:25 ~ 13:10	昼 食	
		【座長 小山大介】
13:10 ~ 13:30	学術論文データベースからの研究トピック抽出	○桂井麻里衣…………… 43
13:30 ~ 13:50	感情の可視化-テキストマイニング技術とウェアラブルセンサーを利用した感情の捕捉-	○余語真夫・金 明哲・入江さやか・李 鐘贊・八木 匡・多田 実・石倉忠夫・力丸 裕・佐藤 徳・中村靖子・瓜生朋美・Philip TROMOVITCH・大平英樹 …… 47
13:50 ~ 14:10	文化財石造建造物の帯磁率傾向による産地評価その2	○津村宏臣・岸田 徹…………… 52
14:10 ~ 14:30	イスラーム都市構造の定量化とネットワーク分析	○津村宏臣…………… 56
14:30 ~ 14:50	メモリ使用量の削減を目的とした節点プロパティの分割法の提案	○楠 和馬・波多野賢治…………… 60
14:50 ~ 15:10	ニューラルネットワークを用いた音声対話システム向け意図クラス推定	○加藤恒夫・長井 敦・野田直希…………… 66
15:10 ~ 15:15	休憩	
		【座長 赤尾聡史】
15:15 ~ 15:35	ゲノム DNA の損傷源による2重鎖切断メカニズムの違い	○剣持貴弘・馬 越・吉川裕子・吉川研一…………… 72
15:35 ~ 15:55	Mobilization of Leg Muscles during Walking in Response to Gravitational Unloading and/or Foot-Strike Patterns	○Yoshinobu OHIRA・Kiyotaka KAMIBAYASHI…………… 76
15:55 ~ 16:15	グローバル時代におけるソフトウェアエンジニアの働き方:生産性向上のための諸要因	○中村艶子…………… 79
16:15 ~ 16:35	A Multivariate Analysis of the Effect of Rubrics on Students' Ability to Perceive the Skills Needed to Present Effectively	○Gavin BROOKS …… 85
16:35 ~ 16:40	休憩	

学内研究センター発表 < B会場：恵道館203教室 >

<先端複合材料研究センター>

- 9:20 ~ 9:40 ナノコンポジット混練技術の研究 - アーヘン工科大学のプロジェクト研究 -
- 9:40 ~ 10:00 ステンレス基板表面に作製した $ZrO_2-Al_2O_3$ 系溶射膜の特性
- 10:00 ~ 10:20 平織炭素繊維強化複合材料の微細ガラス繊維の添加による疲労寿命の向上手法に関する研究

【座長 田中達也】

- 松本紘宜・田中達也…………… 90
- 廣田 健・葛 小騰・加藤将樹・
Muhammad RIFAI・宮本博之 …… 96
- 大窪和也・藤井 透…………… 102

<高機能微粒子研究センター>

- 10:20 ~ 10:30 シラノール変性ポリビニルアルコールとコロイド微粒子を用いた高密度フジツボ状多孔性フィルムの作製
- 10:30 ~ 10:50 CZTS ナノ粒子の液相合成と太陽電池への適用
- 10:50 ~ 11:00 固液混相シミュレーションを用いた微粒子懸濁液のレオロジー特性推算
- 11:00 ~ 11:20 静電微粒化を用いたエマルション形成と晶析プロセスへの応用
- 11:20 ~ 11:25 休憩
- 12:25 ~ 13:10 昼 食

【座長 白川善幸】

- 浦野勝平・福田隆史・江本顕雄…………… 107
- 森 康維・平井暁人・岡本耕太郎・
山本琢真・土屋活美…………… 113
- 加藤幹也・吉田幹生・下坂厚子・
白川善幸…………… 119
- 白川善幸・菊池健太・吉田幹生・
下坂厚子…………… 121

<エネルギー変換研究センター・先端パワートレイン研究センター>

- 13:10 ~ 13:25 アンモニアを直接燃料とする固体酸化物燃料電池用アノード触媒の高活性化に関する研究
- 13:25 ~ 13:40 鱗片状シリコン粉末を用いた次世代リチウムイオン電池用高容量負極の開発
- 13:40 ~ 13:55 戦略的創造研究推進事業ALCAプログラムによる水素/空気二次電池の開発
- 13:55 ~ 14:10 溶融塩を利用した複合酸化物からの元素分離技術
- 14:10 ~ 14:25 太陽光発電利用の水素燃料電池システムを導入したマイクログリッドのモデル解析
- 14:25 ~ 14:40 ディーゼル噴霧火炎における壁面熱損失に関する研究 (各制御パラメータが熱損失に及ぼす影響)
- 14:40 ~ 14:55 尿素SCR用インジェクタから噴射される尿素水挙動および生成化合物の予測
- 14:55 ~ 15:10 ディーゼルエンジン後処理用排気管内インジェクタから噴射される噴霧挙動解析
- 15:10 ~ 15:15 休憩

【座長 松村恵理子】

- 橋之口道宏・チョウ夢嘉・横地隆次・
水谷卓矢・土井貴之・稲葉 稔…………… 123
- 春田正和・森安貴士・日置龍矢・
土井貴之・稲葉 稔…………… 128
- 川口健次・竹内和也・佐野秀行・
下条 司・盛満正嗣…………… 133
- 後藤琢也・坂中佳秀・岩見和輝・
中島健太郎・清水陽介・塩見祐太・
木村竣一…………… 138
- 澤木信佑・ホルヘ・ラマス・麻生 海・
松村恵理子・千田二郎…………… 140
- 中田将徳・前田篤志・巽 健・
松村恵理子・千田二郎…………… 146
- 丹羽晶大・酒谷昇吾・蟹由 惇・
松村恵理子…………… 152
- 蟹由 惇・酒谷昇吾・丹羽晶大・
松村恵理子…………… 158

<文化遺産情報科学研究センター>

- 15:15 ~ 15:35 <学部教育との連携事例> 城陽市上大谷古墳群の非破壊調査

【座長 津村宏臣】

- 岸田 徹・津村宏臣・杉本裕二…………… 164

<ナノ・バイオサイエンス研究センター>

- 15:35 ~ 15:55 細胞足場材料への応用を目指した温度応答性アミノ酸由来ポリマーブラシの創製
- 15:55 ~ 16:15 イオン液体による気体吸収
- 16:15 ~ 16:35 レーザートラップによる3次元細胞構造体の構築

【座長 北岸宏亮】

- 平田絢葉・古賀智之・東 信行…………… 168
- 八坂能郎・木村佳文…………… 174
- 剣持貴弘・吉田 奏・辻 翔都・
吉川研一…………… 177

特別講演 < A会場：恵道館204教室 >

<特別講演1>

- 11:25 ~ 12:25 サントリーの新研究拠点と研究開発

【座長 白川善幸】

- 芦刈 俊彦
(サントリーグローバルイノベーションセンター(株) 研究部)

<特別講演2>

- 16:40 ~ 17:40 日本の有人宇宙活動

【座長 白川善幸】

- 土井 隆彦
(京大宇宙宇宙総合研究ユニット 特任教授)

交流懇親会 < D会場：Hamac de Paradis Latte (アーク・ド・パラディ) >

- 17:55 ~ 18:55

The Microstructure and Mechanical Properties of ZrO_2 - Al_2O_3 Thick Film Formed on the SUS304 Sheet Using Thermal Spray

Ken HIROTA*, Xiaoteng GE, Masaki KATO, Muhammad RIFAI, Hiroyuki MIYAMOTO

(Received September 7, 2016)

A ZrO_2 - Al_2O_3 -based thick film has been formed on the SUS 304 stainless-steel sheet using a thermal spray in air (atmospheric plasma spraying: APS). The chemical composition of starting raw material (cubic ZrO_2 solid solution: c - $ZrO_2(ss)$) is 75mol% ZrO_2 (1.5mol% Y_2O_3)-25mol% Al_2O_3 , which has been prepared by the neutralization co-precipitation method followed by the calcination of 1373 K(1100°C) for several hours in air for controlling their particle size to 50~100 μm . Three kinds of films with their thickness around 30 to 120 μm have been fabricated by increasing the number of soaking from 1, 3 and 5. X-ray diffraction (XRD), laser microscopy, scanning electron microscopy (SEM) revealed that the middle portion of films consisted of about 55 mass% $Zr_{0.33}Fe_{0.67}O_{1.67}$, 34 mas% tetragonal ZrO_2 (t - ZrO_2), 8 mass% monoclinic ZrO_2 (m - ZrO_2), and 4 mass% α - Al_2O_3 ; these crystalline phases might be explained by the decomposition of melting c - ZrO_2 (ss) passing through the high temperature plasma, followed by the rapid thermal quenching on the substrate. The volume t - ZrO_2 ratios vs. m - ZrO_2 in the films are 65~80%, suggesting that high mechanical properties could be expected. Nano-indentation analysis showed Vickers hardness H_v of 12.8 and 14.3 GPa were achieved for 3 and 5 soaking-pass films, respectively. And also high fracture toughness has been expected from the high areas within the load-displacement curves that were obtained during nano-indentation. Thermal conductivity σ_t of $9.4 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, which is much reduced from σ_t ($14.0 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) of SUS304, was attained for the 5-pass film. From these good mechanical and thermal properties, it has been proved that the thermal sprayed ZrO_2 - Al_2O_3 thick films formed on the metal substrates could have higher application capability.

Key words : ZrO_2 - Al_2O_3 ceramic film, thermal spray, mechanical and thermal properties

キーワード : ZrO_2 - Al_2O_3 セラミック フィルム, 溶射, 機械的および熱的特性

ステンレス基板表面に作製した ZrO_2 - Al_2O_3 系溶射膜の特性

廣田 健, 葛 小騰, 加藤 将樹, Muhammad Rifai, 宮本 博之

1. はじめに

中和共沈法で調製し, 仮焼時に粒子内部の元素分布を均一化処理した ZrO_2 - Al_2O_3 系粉体を, 1573

K~1623 K (1300°C~1350°C), 6.0×10^2 s (10 min), 50 MPa でパルス通電加圧焼結(Pulsed electric-current pressure sintering: PECPS) して作製された高密度セ

*Department of Molecular Science & Technology, Faculty of Engineering, Doshisha University, Kyotanabe, Kyoto, 610-0321
Telephone:+81-774-65-6690, Fax:+ +81-774-65-6849, E-mail:khirota@mail.doshisha.ac.jp

ラミックスは、三点曲げ強度 σ_b 1.3 GPa 以上、破壊靱性値 K_{IC} 1.5 MPa \cdot m^{1/2} 以上の高い機械的特性を同時に示すことが報告されている¹⁾。この粉体は、室温では単斜晶となる ZrO₂ の結晶相を、少量の Y₂O₃ 安定化材を添加・固溶させることで、正方晶に部分安定化させ、焼結後は応力誘起相転移強靱化機構で高い K_{IC} を発現し、高密度、微小結晶粒径の微細構造を、低温短時間焼結のパルス通電加圧焼結(PECPS)にて実現することで、靱性と同時に高強度も実現したセラミックスである。この粉体は、セラミックス製造で採用されている従来の固相反応法では調製できないものであり、液相法で初めて合成可能となったものである²⁾。この粉体を用いて金属基板の表面にプラズマ溶射法³⁾で厚膜を形成すると、膜形成直前までは、この粉体は溶融して飛翔しており、基板表面で急冷されて固体となるため、厚膜には特異な微細構造が実現すると予想される。

本報告は、上記背景の基に行った実験結果を示すものである。

2. 実験方法

出発原料は、中和共沈法で調製した化学組成 75mol%ZrO₂(1.5mol%Y₂O₃)-25mol%Al₂O₃ の粉体を、粒子内部の元素の均一性を向上させるために、結晶化温度約 1093 K (820°C) よりも高い 1373 K (1100°C) で数時間大気中で仮焼し、粒子径を溶射原料として必要な 50 ~ 100 μ m に調整した。溶射用の基板として SUS304 (5×50×50 mm³) を用い、溶射する面 (50×50 mm²) をアルミナ (粒径約 50~100 μ m) でブラスト処理した後、大気中でプラズマ火炎余熱した。Ar ガスをキャリアーとして前述の粒子径を調整した ZrO₂-Al₂O₃ 系粉体を SUS304 基板上に、1~5 回繰り返して厚膜を形成させた。

厚膜の特性評価として、表面の結晶相を加速電圧を 30~45 kV に変化させた X 線回折 (XRD: リガク SmartLab), 表面と厚膜断面の形態や元素分布をレーザー顕微鏡 (キーエンス: VK-X250, 大阪), 走査型電子顕微鏡 (SEM: 日本電子 JSM-7500FD), 膜断面の硬度を Nano-indenter (アジレントナノインデントー G200, Keysight Technologies, Inc. Santa Rosa, CA,

USA) で、膜を形成した基板の熱伝導率を、キセノンフラッシュ法 (Nano-Flash LFA447; Netzsch Japan, 横浜) で評価した。なお、測定試料は 10 mm 角、基板を含めた厚さは約 1.0 mm にしてさらに膜表面を黒化し、膜上方からキセノンランプ照射により膜厚方向での熱拡散率を測定し、熱伝導率 λ に変換した。膜の硬度を Nano-indenter (アジレントナノインデントー G200, Keysight Technologies, Inc. Santa Rosa, CA, USA) で、膜を形成した基板の熱伝導率を、キセノンフラッシュ法 (Nano-Flash LFA447; Netzsch Japan, 横浜) で評価した。なお、測定試料は 10 mm 角、基板を含めた厚さは約 1.0 mm にしてさらに膜表面を黒化し、膜上方からキセノンランプ照射により膜厚方向での熱拡散率を測定し、熱伝導率 λ に変換した。

3. 実験結果

溶射して作製された厚膜は、全て、そり、剥離等の無い基板に密着した膜であった。そこでその表面の結晶相を XRD にて評価した。Fig. 1 に(a) 出発原料, (b)~(f)に 1~5 回溶射をして形成した膜の XRD パターンを示す。

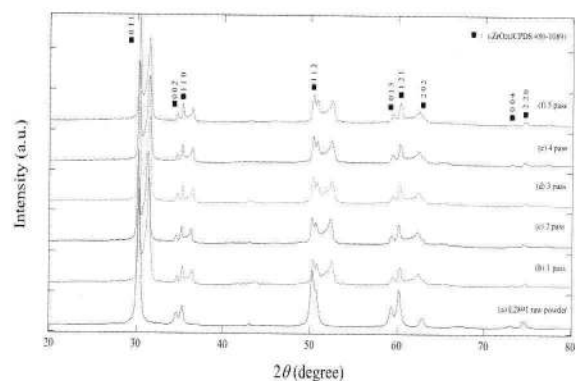


Fig. 1. XRD of the surfaces for the thermally sprayed ZrO₂(Y₂O₃)-25mol%Al₂O₃ on the SUS304 sheet.

出発原料は、以前セラミックスを作製する際に採用した 1123 K (900°C) で仮焼した場合の立方晶 ZrO₂ の固溶体, *c*-ZrO₂ (ss) とは異なり、より高温で仮焼したため正方晶 ZrO₂ の固溶体, *t*-ZrO₂ (ss) であった。一方、溶射膜の結晶相は、XRD パターンのリートベルト解析から、ZrO₂ や Al₂O₃ に帰属しない異相の生

成相 $Zr_{0.33}Fe_{0.67}O_{1.67}$ ⁴⁾が観察された。ついで膜の表面から基板の深さ方向の膜内の結晶相の変化を管電圧を 30, 40, 45 kV と変化させることで調べ、管電圧 40 kV で測定した場合、膜の厚さに対して結晶相が一定となることが分かった。そこで、管電圧 40 kV で測定した膜内の各結晶相の質量比率を Fig. 2 示す。Fig. 2 では、膜厚はマイクロメータで測定した値を用い、1 回溶射 (1 パス, 約 50 μm), 2 回溶射 (2 パス, 75 μm), 3 回溶射 (3 パス, 約 120 μm), 4 回溶射 (4 パス, 150 μm), 5 回溶射 (5 パス, 約 170 μm) と表示している。 $Zr_{0.33}Fe_{0.67}O_{1.67}$ が最も多く、次いで $t\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の順となっている。膜の機械的特性に影響が高い $t\text{-ZrO}_2$ と $m\text{-ZrO}_2$ 相の体積比率を調べると、Fig. 3 に示すように $t\text{-ZrO}_2$ 相は約

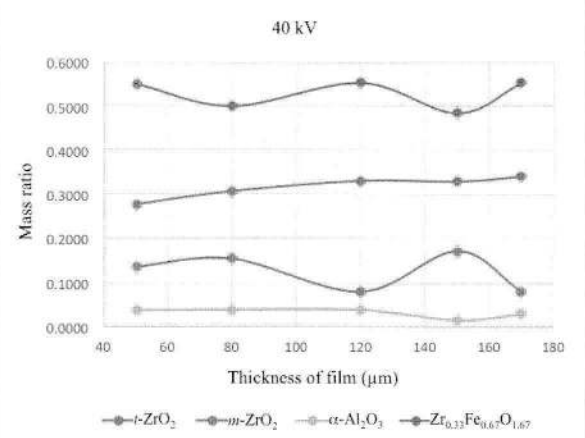


Fig. 2. Mass ratios of Zr-Fe-O, $t\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the thermal sprayed $ZrO_2(Y_2O_3)\text{-}25\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ films formed on the SUS304 sheet.

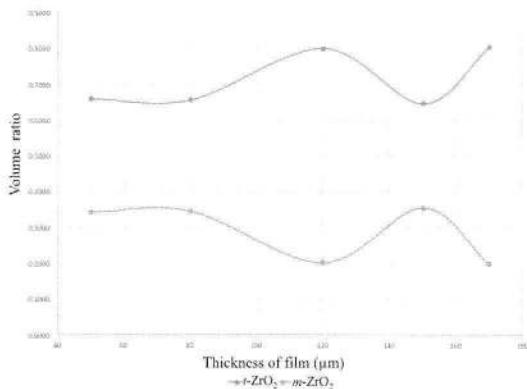


Fig. 3. Volume ratios of $t\text{-ZrO}_2$ and $m\text{-ZrO}_2$ in the thermal sprayed $ZrO_2(Y_2O_3)\text{-}25\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ films formed on the SUS304 sheet.

65~80%に達し、 ZrO_2 セラミックスにおける応力誘起強靭化機構が働く領域であることが分かった⁵⁾。Fig. 4 に 1, 3, 5 パス溶射で成膜した膜表面のレーザー顕微鏡で撮影した画像を示す。上部の各図の枠内には拡大写真を、下部の各図枠内には膜の厚さ方向の等高線、並びに水平方向の凹凸線を示す。

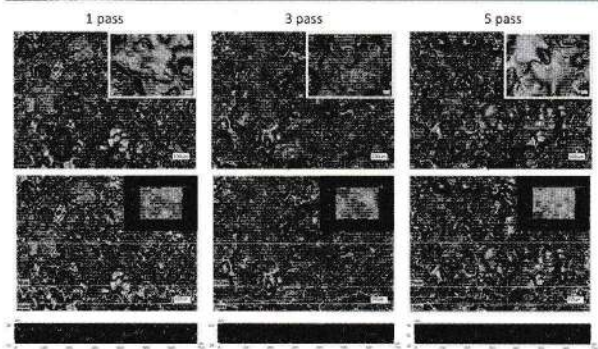


Fig. 4. Laser microscope images for the surfaces of thermal sprayed $ZrO_2(Y_2O_3)\text{-}25\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ films formed on the SUS304 sheet with several soaking time from 1 to 5 passes.

更に、Fig. 5 には膜を研磨にして得られた断面のレーザー顕微鏡写真を示す。

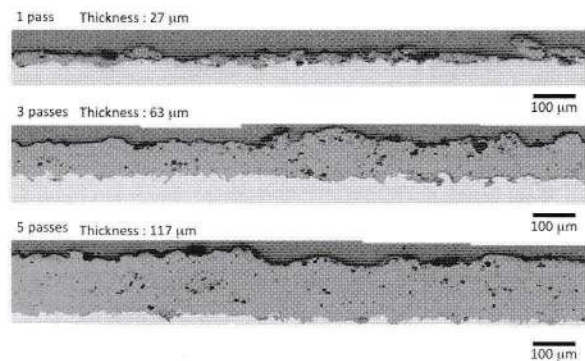


Fig. 5. Laser microscope images for the cross-sections of thermal sprayed $ZrO_2(Y_2O_3)\text{-}25\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ films formed on the SUS304 sheet with several soaking time from 1 to 5 passes.

この写真から各膜厚はそれぞれ (1 パス, 約 27 μm), 3 回溶射 (3 パス, 約 63 μm), 5 回溶射 (5 パス, 約 117 μm) と判明した。前述のマイクロメータで (膜+基板) の厚さから推定した膜厚よりも大幅に小さく約 55~70%弱であることが分かった。またこれらの写真から 1 パスのみの溶射では連続膜が得られに

く、数パスの溶射で連続膜が得られた。ただし、膜内には空洞が形成されていることが確認された。レーザー顕微鏡観察では拡大倍率が低いので、SEMを用いて膜の微細構造を観察し (Fig. 6, 各溶射パス毎に撮影倍率が異なるのに注意)。レーザー顕微鏡では観察されなかった膜内のしゅう曲や空洞 (Voids)、クラック等が観察され、溶射とともに一層毎に積み重ねられた地層に似ている。これらの組織は、溶射して作製されたセラミックス膜特有の組織^{6,7)}である。

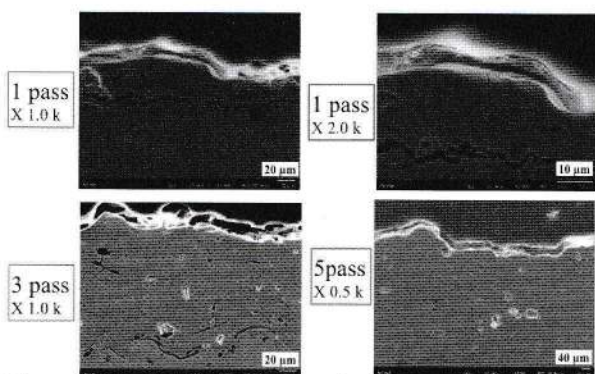


Fig. 6. SEM images for the cross-sections of thermal sprayed $ZrO_2(Y_2O_3)$ -25mol% Al_2O_3 films formed on the SUS304 sheet with several soaking time from 1 to 5 passes.

これら膜断面のそれぞれの元素分布を調べた。Fig. 7には代表的に3パス溶射にて形成した膜の上段左に通常の二次電子画像と線分析結果を、左に向かってAl, Cr, 下段の左からFe, Ni, O, Y, Zrの元素マップを示す。

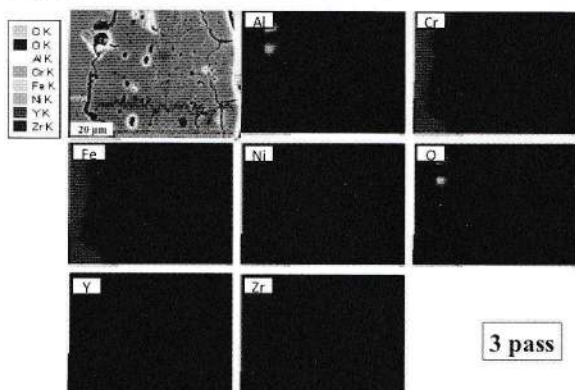


Fig. 7. SEM and EDS images for the cross-sections of thermal sprayed $ZrO_2(Y_2O_3)$ -25mol% Al_2O_3 films formed on the SUS304 sheet with 3 times soaking passes.

画像の左端が SUS304 基板であり、Fe, Ni, Cr の濃度が高く、膜内には Al と Zr の濃度が高く、かつ、基板から膜への金属の拡散が殆ど認められない。これも液相から急速冷却されて成膜された溶射膜の特徴である。これらの EDX の結果と Fig. 1, 2 の $Zr_{0.33}Fe_{0.67}O_{1.67}$ 相の生成とは矛盾するが、その説明は今後に残された課題である。膜の機械的特性を評価するために、膜断面での Nano indentation を行った。荷重は 400 mN である。Fig. 8 に示すように Nano indenter で形成した圧痕の周囲を拡大すると、巨大粒子の周辺に微細結晶の組織も観察され、巨大粒子は、プラズマ中を液滴となって飛翔し基板上でそのまま凍結された粒子、微細結晶のマトリックスは飛翔粒子内で液体とならずに固体のまま、一次粒子径数 10 nm の結晶粒として膜を構成したものと考えられる。さらに注目すべきは、ほぼ正三角形の圧痕の頂点から通常セラミックスで発生するクラックが観察されないことである。このことはこの膜の靱性値が高いことを示唆している。

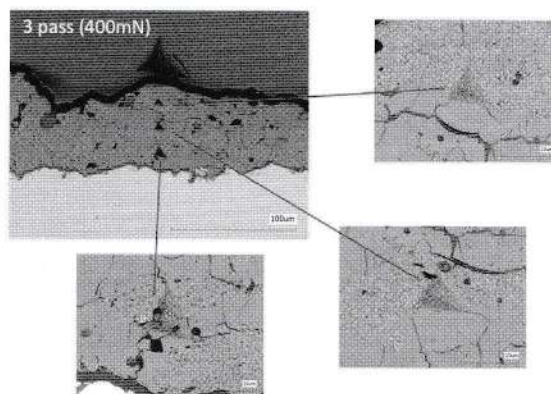


Fig. 8. SEM images for the nano-impressions on the cross-sections of thermal sprayed $ZrO_2(Y_2O_3)$ -25 mol% Al_2O_3 films formed on the SUS304 sheet with 3 times soaking passes.

Fig. 9 に Nano indentation における荷重-変位曲線を、(a) SUS304 基板、(b) 1 パス、(c) 3 パス、(d) 5 パス溶射膜について示す。弾性率はそれぞれ、137.5, 116, 124, 153 GPa と 1 パス膜では基板よりも小さいが、成膜回数の増加とともに 153.0 GPa まで増加し、か

つ、 H_V 硬度も SUS304 の 2.92 GPa から 5 パスで 14.3 GPa まで格段に向上した。

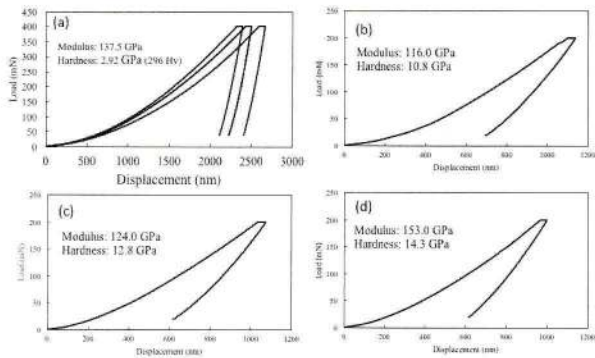


Fig. 9. Nano-indentation load-strain curves of (a) SUS304 and (b)~(d) thermal sprayed $ZrO_2(Y_2O_3)$ -25mol% Al_2O_3 films formed on the SUS304 sheet with 1, 3, and 5 times soaking passes.

この 14.3 GPa の値は、バルクセラミックスで得られている H_V 硬度の最高値 15.5 GPa の約 92% であり、通常ジルコニアセラミックスで報告されている値 (10~12 GPa) 以上である。また、最後にセラミックス膜の遮熱効果を調べた^{6,7)}。Fig. 10 のその結果を横軸に膜厚 (レーザー顕微鏡で測定した膜厚の大きさで示す)、縦軸に熱伝導率を示す。

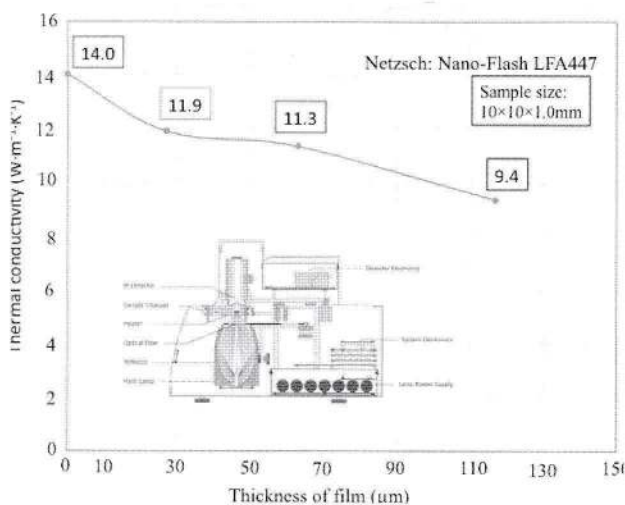


Fig. 10. Thermal conductivity of SUS304 sheets coated with thermal sprayed $ZrO_2(Y_2O_3)$ -25mol% Al_2O_3 films formed on the sheet as a function of the thickness of films.

なお、拡散率は、SUS304 基板、1 パス、3 パス、5 パス基板でそれぞれ、3.58, 3.11, 2.98, 2.53 mm^2/s 、測定試料全体の密度はアルキメデス法で測定した値、7.858, 7.66, 7.59, $7.36 \times 10^3 kg/m^3$ を用い、定圧比熱 $C_p (J/g \cdot K)$ は SUS304 が 0.50、 t - ZrO_2 が 0.46、 Al_2O_3 が 0.78 の値を使用し、コンポジット膜の C_p は 0.53 と算出した。単体の λ は約 $14.0 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 程度であったが、5 パスの膜 (実質約 120 μm) では約 $9.4 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 程度まで約 67% まで低下した。なお、正方晶 ZrO_2 セラミックスの λ は $1.8 \sim 2.2 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ と報告されている。なお、今回実験に用いた素材の物性値を Table1 にして示す。

Table1. Some representative physical properties of ceramics and SUS304.

	M	$D_x (Mg/m^3)$	$H_V (GPa)$	$E (GPa)$	$C_p (J/m \cdot K)$	$\lambda (W/m \cdot K)$	$\alpha (10^{-6}/K)$
t - ZrO_2	122.916	6.069*	10-11	220	0.46	1.8-2.2	8.6-10.6
Al_2O_3	101.96	3.987	18-23	370	0.78	27.2	7.2-8.6
SUS304		7.93	187 (HB)	193 (kN/mm^2)	0.5	16.3	17.3

* D_x of $ZrO_2(1.5mol\%Y_2O_3)$

4. 結論

今回、中和共沈法で調製した 75mol% ZrO_2 (1.5 mol% Y_2O_3)-25mol% Al_2O_3 組成の固溶体微粒子粉体を熱処理により 50~100 μm に粒子径を調整し、熱プラズマ溶射法で SUS304 基板上に成膜した。膜の特性は以下の通り。

- i) 基板からの剥離やクラックがない健全な膜、
- ii) 正方晶 ZrO_2 と少量の単斜晶 ZrO_2 、及び \square - Al_2O_3 相、
- iii) 厚さ約 30 μm (1 パス) から約 120 μm (5 パス)、
- iv) 硬度は 12.8 GPa (3 パス) ~14.3 GPa (5 パス)、
- v) t - ZrO_2 相は約 65~80% であり、応力誘起強靱化機構が期待される、
- vi) 熱伝導率は、 $14.0 \rightarrow 9.4 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ に低下 (セラミックス膜による断熱効果)

であった。今後は溶射用セラミックス原料の組成、粒子径を変化させ、かつ、基板素材を FRP, CFRP, GFRP 等に適用して特性を評価し、その応用展開を図る。

本研究は同志社大学先端複合材料研究センターの支援を受けた。また、出発原料は第一稀元素化学工業株式会社 木村英夫氏、溶射はトーカロ㈱ 溶射技術開発研究所の協力を得て行った。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 山本健太, 加藤将樹, 廣田健, 田口秀樹, 木村英夫, 國貞泰一, 影山雄太, 守田弘明, “中和共沈法で調製した $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$ 系固溶体粉体のパルス通電加圧焼結法による高強度・強靱性セラミックスの作製”, 粉体および粉末冶金, **60**[10],428-435(2013).
- 2) 廣田健, 山本健太, 笹井厚希, 加藤将樹, 田口秀樹, 木村英夫, 高井優行, 寺田昌生, “ $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$ 系固溶体粉体を用いて作製したジルコニア系セラミックスにおける機械的特性の Al_2O_3 組成依存性”, 粉体および粉末冶金, **62**[4],134-143 (2015).
- 3) 上野 和夫, “2014 年改正「JIS H8304 セラミックス溶射」”, 溶射, **51**[2],1-6 (2014).
- 4) NIMS 物質材料データベース「Mat Navi」.
- 5) S. Inamura, M. Miyamoto, Y. Imaida, M. Takagwa, K. Hirota and O. Yamaguchi, “High Fracture Toughness of ZrO_2 Solid-solution Ceramics with Nanometre Grain Size in the System $ZrO_2-Al_2O_3$ ”, *J. Mater. Sci. Let.*, **12**, 1368-1370 (1993).
- 6) 武藤陸治, 坂本勲, 渡辺靖, 西村高志, “ジルコニア溶射を施した構造用鋼の熱サイクルおよび熱衝撃破損特性”, 溶接学会論文集, **7**[2], 42-47(1989).
- 7) 鈴木賢治, 町屋修太郎, 田中啓介, 酒井田喜久, “熱遮へいコーティング膜の力学的挙動の X 線的研究”, 材料, **49**[1], 117-122 (2000).