

高効率赤外線放射体の発現に及ぼす 酸化物セラミックスの酸素欠陥の影響

天野和男*1 浅井 徹*2 山田義和*3

Effect of Oxygen Defect in Oxide Ceramics on the Transformation into Infrared Radiator with High Emissivity Rate

Kazuo AMANO, Tohru ASAI and Yoshikazu YAMADA

Technical Consulting Division, AITEC *1*2 Seto Ceramic Research Center, AITEC *3

セラミックスが高効率赤外線放射体を発現する要因の一つに、不定比酸化物の酸素欠陥が考えられた。酸素欠陥を誘導した試料の熱分析試験を行い、赤外線放射特性との関係を検討した。水素気流中で焼成したチタニア焼結体は高効率赤外線放射体を発現したが、750 を超えて大気中加熱すると遠赤外線放射体に戻った。プラズマ溶射雰囲気は、アルミナ-チタニア系等の溶射皮膜に酸素欠陥を誘導し、高効率赤外線放射体を発現させた。セラミックス多孔体を焼し焼成すると、高効率赤外線放射体を形成した。これにチタニア微粉末を塗布して焼し焼成すると、全放射率がさらに向上した。

1. はじめに

黒体に近い赤外線分光放射率の分布をもつ高効率赤外線放射体は、赤外線吸収能力に優れ、また広範囲の波長の赤外線を多量に放射するので、エネルギー変換を効率よく行うことができ、地球環境の保護に貢献できるとして、再び注目されている。

これまでの研究^{1),2),3)}で、アルミナ-チタニア系材料のプラズマ溶射皮膜は、分光放射率曲線がアルミナ単独では遠赤外線放射体型であったが、チタニアを 2.3wt % 含むと高効率赤外線放射体型になり、含有量が 40wt % になってもほとんど同じ型であった。しかし、これらの高効率赤外線放射体は、大気中で高温加熱すると遠赤外線放射体に変化した。一方、アルゴン気流中で加熱した場合は、加熱前と変わらないことが分かった。

このことは、高効率赤外線放射体の発現が、セラミックスの種類によって決まるものの、発現する場合でも恒常的でなく、放射体の作製方法や、作製後の処理により容易に変化することを示している。さらに、使用した溶射材料が酸化物セラミックスであり、加熱温度や雰囲気の影響を受けたことから、不定比酸化物における酸素欠陥が赤外線放射特性に影響を及ぼしていることが推定さ

れる。そこで、本研究は、高効率赤外線放射体の発現と酸素欠陥の関係について検討した。

2. 実験方法

2.1 チタニア焼結体の作製

アルミナ単独のプラズマ溶射皮膜の分光放射率曲線が遠赤外線放射体型であったことから、アルミナ-チタニア系材料が高効率赤外線放射体を発現する要因はチタニアにあると考えた。そこで、チタニア焼結体を用いて赤外線放射特性を検討した。

電気炉を用い、直径 25mm、厚さ 2mm のチタニア円板を 1300 の大気中で焼成し、さらに、5 l/min の水素気流中で 1200 に加熱した。つぎに、これを 500、750、1000 の各温度の電気炉に入れて、約 6 時間大気中で加熱した。写真 1 に試料の外観を示す。大気中で焼成したときは乳白色であったが、水素気流中で加熱すると灰黒色になった。これを大気中で加熱すると、薄い灰色から乳白色へと変化した。

2.2 溶射材料の分光放射率測定

本研究における赤外線分光放射率の測定は、積分球を備えたフーリエ変換型赤外分光光度計 (FT-IR) を用い

*1 技術支援部材料技術室 *2 技術支援部機械電子室 *3 瀬戸窯業技術センター開発技術室

写真1 水素気流中で焼成したチタニア焼結体を大気中加熱したときの状態

て、平板状の被測定物の反射率を室温で測定し、そのデータから各温度の放射率を算出する「間接測定法」³⁾で行ってきた。この間接測定法が粉末状の被測定物にも適応できることから、原料粉末についても検討した。

ここでは、アルミナ-40%チタニア(昭和電工製 k-40M)、およびニッケル酸化物(昭和電工製 k-130)を取上げた。これらはいずれも黒色であった。

2.3 熱重量試験および示差熱分析

チタニア焼結体、アルミナ-40%チタニアおよびニッケル酸化物溶射材料の熱重量試験(TG)と示差熱分析(DTA)を行った。チタニア焼結体は各試料の一部を乳鉢で粉碎して測定した。溶射原料粉末はそのまま測定した。溶射皮膜は、鋼基板に厚く形成し、分離、粉碎したものを測定した。

測定は、室温から1000℃まで、昇温速度10℃/min、大気中加熱で行った。

2.4 電気抵抗測定

チタニア焼結体およびアルミナ-40%チタニア溶射皮膜の電気抵抗を測定した。

チタニア焼結体の電気抵抗は2端子法で測定した。試料と電極との密着性を高めるため、アルミ箔を試料の両

した試料の体積抵抗をそれぞれ測定した。

溶射皮膜の電気抵抗は3端子法で測定した。板厚5mmの鋼基板に約200μmの皮膜を形成し、10×10mmに切断した。アセトン洗浄後100℃で乾燥し、皮膜面に3端子法の電極形状に銀ペーストを焼付けた。この試料を電気炉内に保持して、室温から800℃までの加熱・冷却過程の体積抵抗率を連続測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 チタニア焼結体の赤外線放射特性

3.1.1 加熱温度の及ぼす影響

図1に、チタニア焼結体の分光放射率曲線の代表例を示す。水素気流中で焼成したままの試料は高効率赤外線放射体になり、全放射率が88%であった。これを大気中で500℃および750℃に加熱しても、曲線の型は加熱前とほとんど変わらなかった。しかし、1000℃まで加熱すると、図にみられるように、高波数側に著しい低下が生じ、波数3300cm⁻¹付近に鋭いピークをもった遠赤外線放射体になった。このときの全放射率は61%であった。

間接測定法は室温で測定するため、試料に含まれる未乾燥の水分や、測定光路の水蒸気などの影響を受けやすく、波数3400cm⁻¹付近を中心に水分の赤外線吸収に起因したなだらかで大きなピークが観察される。しかし、この場合はそれと異なる鋭いピーク形状になったことから、Ti-OHの生成が考えられる。

3.1.2 酸素欠陥との関係

チタニアは、焼結温度(1400~1450℃)近くに加熱すると、構成している酸素を容易に放出して、TiO_{2-x}で表される酸素欠陥の状態になる。そして、酸素欠陥の程度を示すO/Ti比と結晶の色彩の間には、ルチル型チタニア単結晶の場合に、完全なTiO₂である2のときは白色であるが、1.9995で黄色、1.9847で淡灰色、1.9832で青黒色に変化する関係があるとの報告⁴⁾がある。この酸素欠陥の程度と色彩の関係は、写真1で示したチタニア焼結体の色彩変化とよく似ており、水素気流中の焼成では低温加熱でも容易に酸素欠陥が生ずる考えられる。そこで、チタニア焼結体の酸素欠陥と赤外線放射特性の関係を調べた。

水素気流中で焼成したチタニア焼結体の熱重量試験および示差熱分析を行った。図2にTG曲線とDTA曲線を示す。同図には、この試料を一度大気中で1000℃加熱してから測定した結果も点線で併記した。この点線は測定装置のブランクデータとほぼ同じであった。

元来、酸化物セラミックスは大気中で加熱しても1000

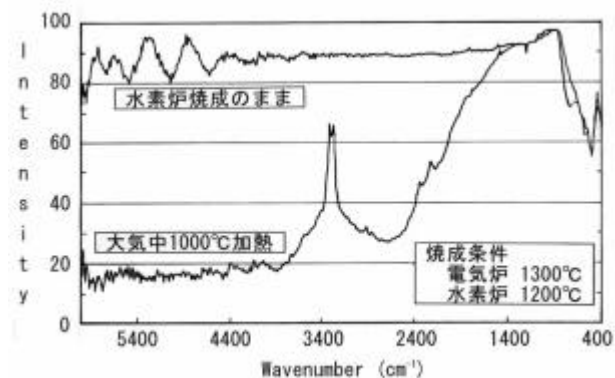


図1 チタニア焼結体の分光放射率曲線

面に取付け、適当な負荷を掛けた。各温度で大気中加熱

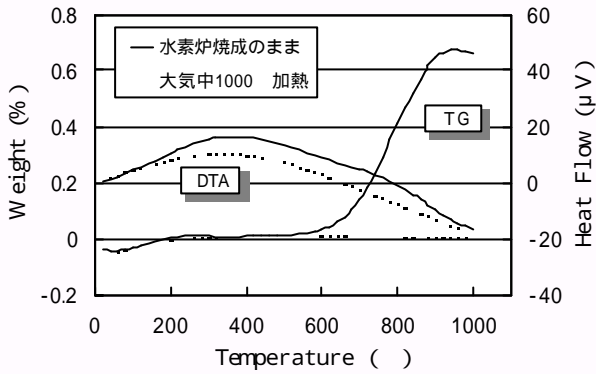


図2 チタニア焼結体のTG-DTA 曲線

程度なら何ら反応することなく、点線で示した経緯で推移するはずである。しかし、水素気流中で焼成したチタニアのTG 曲線は、600 を超えると質量増加が始まり、900 前後で一定値に達した。この間の質量増加は約 0.74 %であった。一方、DTA 曲線には明確な変化は認められなかった。これらのことは、酸素欠陥の状態にあったチタニアが、加熱により大気から酸素の供給を受け、その酸素が急激な反応熱の発生・吸収をすることなく内部拡散したことを示している。

1000 加熱で酸素欠陥が回復したと仮定して質量増加から逆算すると、測定前のチタニアの酸素欠陥は $\text{TiO}_{1.963}$ に相当する。これは、前述の O/Ti 比と結晶の色彩の関係で示した青黒色の場合の数値 1.9832 に比べてやや数値が大きい、水素気流が強い還元性雰囲気であることから、妥当な値である。

さらに、酸素欠陥の状態は半導体的性質を現すことから、電気抵抗との関係を調べた。図3に測定結果を示す。水素気流中で焼成したチタニアの体積抵抗は 10^2 以下であったが、加熱温度が 500 を超えると増加し始めて、750 では 10^7 になり、1000 では電気炉焼成した試料とほぼ同じ 10^{12} になった。この傾向は図2のTG 曲線とよく一致している。

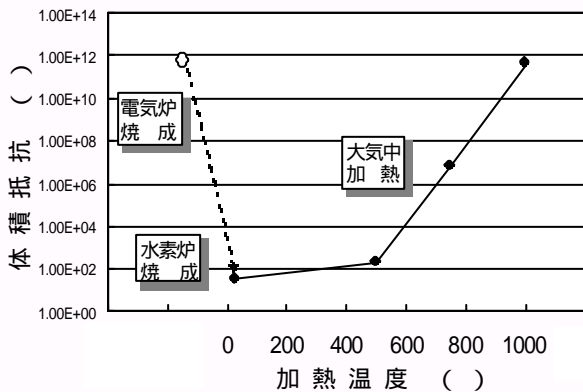


図3 チタニア焼結体の体積抵抗の変化

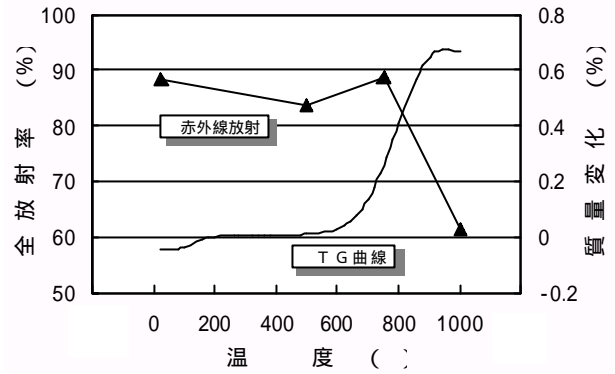


図4 チタニア焼結体の酸素欠陥と赤外線放射の関係

図1の代表例で示した分光放射率曲線から求めた全放射率の温度変化と、図2のTG 曲線を並べて、図4に示す。750 の全放射率の値が、500 と1000 の中間値にならない点がTG 曲線と異なるが、両者の相対的な関係はよく似ている。

チタニアの結晶構造モデルによれば^{4),5)}、 Ti^{4+} と O^{2-} が 1 : 2 の比率で結晶格子を形成し、イオン性の強い結合をしている。酸素欠陥により Ti^{4+} は Ti^{3+} に還元されて、 Ti^{4+} は無色であるが、 Ti^{3+} は青紫色を呈する。また、 Ti^{3+} は強く分極し、外殻電子が非常な歪みを受けているので、分極していない Ti^{4+} より光の吸収が大きい。キルヒホッフの法則に従えば、吸収能力が大きいと、放射能力も大きい。このことと分光放射率曲線が高効率赤外線放射体型へ移行する現象との関係は明らかでないが、酸素欠陥は赤外線放射特性に影響を及ぼす一つの要因であると考えられる。

3.2 プラズマ溶射皮膜の赤外線放射特性

3.2.1 アルミナ-チタニア系溶射材料

3.2.1.1 原料粉末の赤外線放射特性

図5に、アルミナ-40%チタニア原料粉末の分光放射率の測定結果を示す。分光放射率曲線は高効率赤外線放射体型になり、全放射率は80%が得られた。これは、同じ材料から作製したプラズマ溶射皮膜の全放射率78%とほぼ同じである。したがって、この原料粉末は既に高効率赤外線放射体であった。市販材料のため製造方法は分からないが、製造工程に高温からの急冷、あるいは還元性雰囲気での加熱があったと推定される。

これまでの研究²⁾によると、アルミナ-チタニア系溶射皮膜を大気中で加熱すると、分光放射率曲線が高効率赤外線放射体型から遠赤外線放射体型に変化した。そこで、原料粉末についても1000 に大気中加熱して、分光放射率を測定した。その結果も図5に併記した。1000 加熱粉末も典型的な遠赤外線放射体型に変化した。

原料粉末の全放射率を図5から算出し、その加熱温度

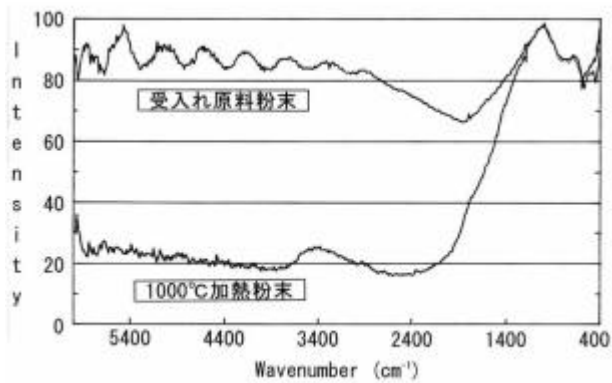


図5 アルミナ-40%チタニア原料粉末の分光放射率曲線

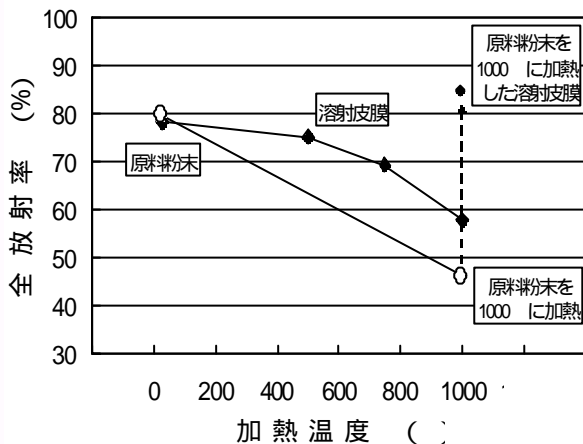


図6 アルミナ-40%チタニア溶射材料の赤外線放射特性に及ぼすプラズマ溶射の影響

変化を溶射皮膜と比較して、図6に示す。1000 加熱粉末の全放射率は、溶射皮膜より約 12 % 低くなった。これは、図5の波数 3400cm⁻¹ 付近に間接測定法でみられる水分の影響が少なかったためである。原料粉末を500 および 750 に加熱した試料の測定は省略したが、溶射皮膜と同じ傾向になると推定される。

3.2.1.2 プラズマ溶射雰囲気的作用

本研究で使用したアルミナ-40%チタニア原料粉末は黒色であったが、製造メーカーによっては必ずしも黒色でないものがある。また、前項で1000 加熱した原料粉末は黄土色になった。同じ材料でも加熱により変色した粉末では、溶射皮膜の赤外線放射特性が異なると思われる。そこで、1000 加熱粉末を用いてプラズマ溶射皮膜を作製し、分光放射率を測定した。

原料粉末をそのまま溶射した場合、皮膜は高効率赤外線放射体になったが、ここで用いた原料粉末が既に高効率赤外線放射体であったので、プラズマ溶射の影響は分からない。これに対して、分光放射率曲線が遠赤外線放射体型で黄土色の 1000 加熱粉末をプラズマ溶射する

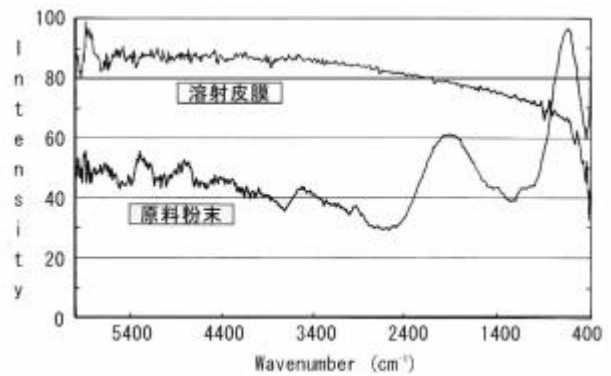


図7 ニッケル酸化物溶射材料の分光放射率曲線

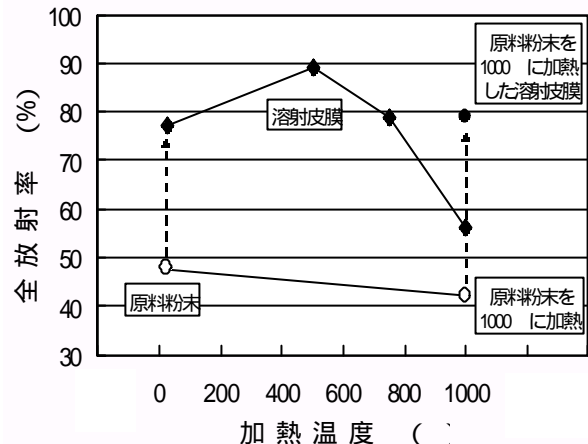


図8 ニッケル酸化物溶射材料の赤外線放射特性に及ぼすプラズマ溶射の影響

と、得られた皮膜は黒色になり、全放射率が 84 % の高効率赤外線放射体になった。その様子を前出の図6に示した。全放射率の値は、原料粉末をそのまま溶射した場合よりも少し高くなったことが分かる。

このことから、高温プラズマはアルミナ-チタニア系溶射材料の赤外線放射特性に影響を及ぼし、原料粉末の状態にかかわらず新たにプラズマ溶射特有の赤外線放射特性を付与することが明らかになった。

3.2.2 ニッケル酸化物溶射材料

これまでの研究²⁾ではニッケル酸化物も取上げ、そのプラズマ溶射皮膜の赤外線放射特性がアルミナ-チタニア系溶射皮膜と同じ挙動を示すことを明らかにした。そこで、ニッケル酸化物溶射材料についても、原料粉末および 1000 加熱粉末の赤外線分光放射率を測定し、その結果をそれぞれのプラズマ溶射皮膜と比較した。

図7に分光放射率曲線の一例を示す。原料粉末をそのままプラズマ溶射した場合は、放射率が高波数側では90%近い値で推移し、低波数になるとなだらかに減少するニッケル酸化物溶射皮膜特有の型になった。全放射率 79

%が得られ、高効率赤外線放射体に近い。これに対して、原料粉末の分光放射率曲線は、高効率赤外線放射体であったアルミナ-チタニア系とは明らかに異なり、波数 1900cm^{-1} と 630cm^{-1} にピークがみられ、遠赤外線放射体とも言えないような型で、全放射率は48%であった。一方、1000 加熱粉末およびそのプラズマ溶射皮膜の分光放射率曲線は、いずれも図7に示した各状態とほとんど変わらず、原料粉末を加熱したことによる影響は認められなかった。

図8に、ニッケル酸化物溶射材料における図6と同様の関係を示す。原料粉末および1000 加熱粉末の低い全放射率がプラズマ溶射により著しく増加しており、アルミナ-40%チタニアの場合に比べ、プラズマ溶射が赤外線放射特性に及ぼす影響が明確に分かる。

ここで、ニッケル酸化物の原料粉末および溶射皮膜の色彩はともに黒色であった。しかし、アルミナ-チタニア系と異なり、1000 加熱粉末とその溶射皮膜はいずれも黒色がほとんど変わらなかった。したがって、色彩で赤外線放射特性の変化を特徴づけることはできない。

3.2.3 プラズマ溶射皮膜の酸素欠陥

アルミナ-チタニア系溶射材料は、大気中加熱やプラズマ溶射により赤外線放射特性や色彩が変化したことから、3.1項で述べたように、これらのプロセスに酸素欠陥が関与したと思われる。そこで、熱重量試験および示差熱分析を行った。

図9に、アルミナ-40%チタニア原料粉末および溶射皮膜について測定したTG曲線を示す。分光放射率曲線が高効率赤外線放射体型であった原料粉末は、約500と700の間で著しい質量増加が認められ、酸素欠陥の状態にあったことが分かる。

一方、遠赤外線放射体型の1000 加熱粉末には質量変化がなかった。原料粉末および1000 加熱粉末の各

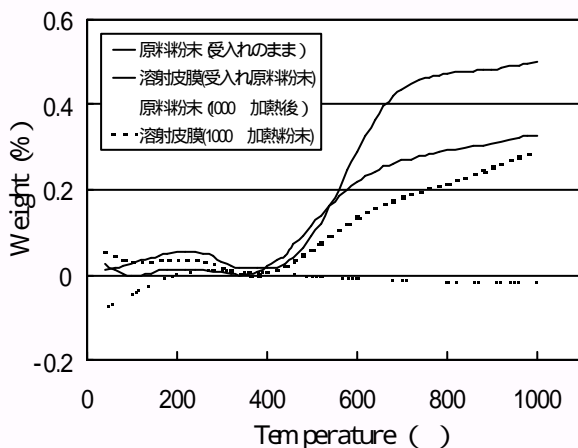


図9 アルミナ-40%チタニア原料粉末および溶射皮膜の熱重量試験結果

溶射皮膜は、いずれも同程度の質量増加が認められたが、増加量は原料粉末自身のTG曲線より少なかった。

実験には作動ガスがアルゴン-ヘリウムの減圧プラズマ溶射装置を用いている。したがって、高温の不活性ガスプラズマには原料粉末の前歴を消去して、新たな酸素欠陥を発生させる作用がある。一方、前述したように、アルミナ-チタニア系プラズマ溶射皮膜の赤外線放射特性がアルゴン気流中の加熱では変わらなかったことから、通常の不活性ガス雰囲気では酸素欠陥に何ら影響を及ぼさない。

ニッケル酸化物溶射材料についても熱重量試験を行った。図10にTG曲線を示す。使用した原料粉末および1000 加熱粉末ともに質量変化が認められなかった。(図ではデータが重なっている。)一方、原料粉末をそのまま溶射した皮膜は、400 を超えると質量増加が始まり、温度上昇に伴う増加量がアルミナ-40%チタニアよりも多く、1000 加熱で1.54%に達した。この時点で酸素欠陥の程度は $\text{NiO}_{0.93}$ に相当するが、TG曲線はまだ増加しており、酸素欠陥はさらに多いと推定される。また、1000 加熱粉末を溶射した皮膜は、さらに増加量が多く、1000 加熱で2.5%以上に達した。未加熱の原料粉末の溶射皮膜と比べて著しい差が生じた原因は、溶射皮膜を作製するときの条件、例えば厚膜形成したために皮膜作製後の冷却速度に違いが生じたことなどによると思われる。

アルミナ-チタニア系やニッケル酸化物のほか鉄酸化物³⁾についても予備実験を行った。この場合も、1000 加熱粉末は分光放射率曲線が遠赤外線放射体型になり、熱重量試験で酸素欠陥が認められなかった。それがプラズマ溶射皮膜になると酸素欠陥を生じて高効率赤外線放射体型に変化した。チタン、ニッケル、鉄は周期律表の3d軌道に属する遷移元素であり、それらの酸化物

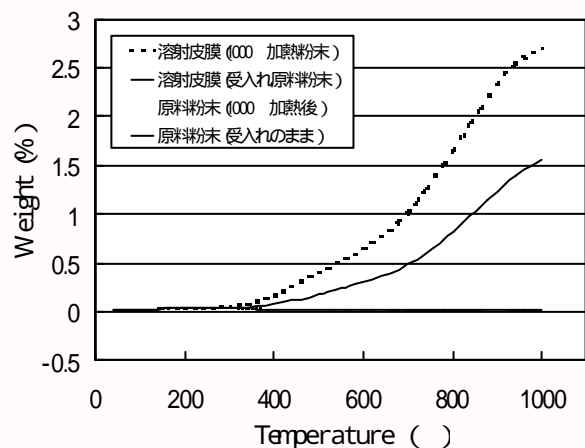


図10 ニッケル酸化物原料粉末および溶射皮膜の熱重量試験結果

はイオン性の強い結合をしている。その他の同じ軌道に属する遷移元素の酸化物に対しても、プラズマ溶射皮膜は同様の变化をすると推定される。

3.2.4 プラズマ溶射皮膜の導電性

アルミナ-チタニア系溶射皮膜についても、チタニア焼結体と同様に、酸素欠陥の状態にあることを電気抵抗の変化から確認できるか検討した。

図 1 1 に、アルミナ-40 %チタニア溶射皮膜の体積抵抗率の温度変化を片対数で示す。比較のため、アルミナ焼結体も示した。同一曲線の下側が加熱過程である。一般に、セラミックスの電気抵抗は、アルミナ焼結体にみられるように、温度の上昇とともに指数関数的に減少する。しかし、溶射皮膜の電気抵抗は、加熱過程の低温領域では減少するが、その後徐々に減少割合が低下し、この場合は増加に転じている。さらに温度が上昇すると、再び指数関数的に減少するようになる。一方、冷却過程では室温まで直線的に増加している。

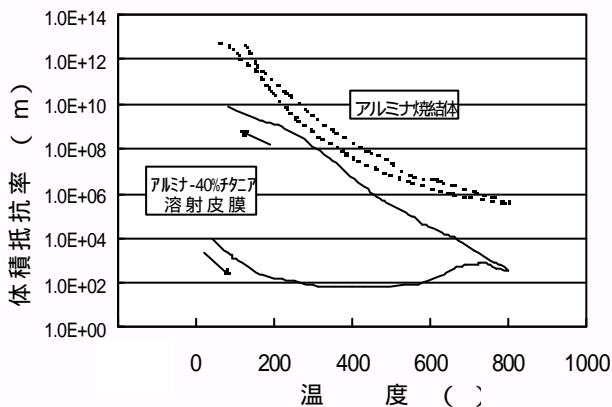


図 1 1 アルミナ-40 %チタニア溶射皮膜の体積抵抗率の温度変化

この変化を溶射皮膜の酸素欠陥と関係付けて考えてみる。元来、アルミナ-40 %チタニアは、アルミナに比べてイオン結合性が強いいため電気抵抗が低い。プラズマ溶射皮膜では酸素欠陥のためさらに電気抵抗が低くなる。この状態で加熱すると、初期の低温時には酸素欠陥の回復が進まないため、電気抵抗はそのまま温度に比例して減少する。加熱温度の上昇とともに酸素欠陥の回復が始まると導電性が失われるようになり、温度依存減少と競合する。温度帯によっては回復速度がより大きくなり電気抵抗が増加に転ずる。回復が完了すると再び温度依存減少になる。その後の冷却過程では、酸素欠陥がないので電気抵抗は温度に対応して単調に増加する。

図 1 1 では、酸素欠陥の回復は約 750 °C でほとんど終了しているとみられ、図 9 の TG 曲線とも一致するので、このような仮説で測定結果が説明できる。

3.3 燻し焼成体への応用

瀬戸窯業技術センターで開発している窯業系未利用資源を利用した多孔体の赤外線放射特性を調べた。写真 2 に多孔体を示す。通常の焼成方法で作製した素材は素焼

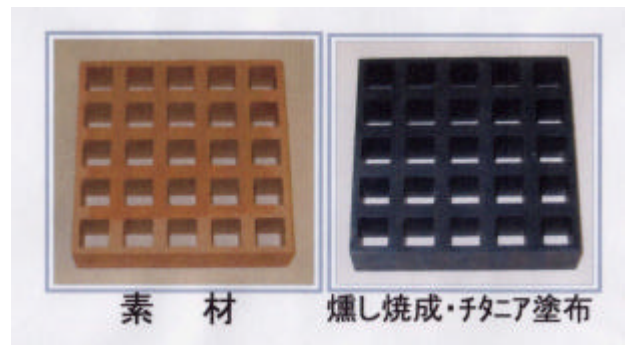


写真 2 窯業系未利用資源を利用した多孔体

き鉢のような色彩である。一方、燻し焼成体は 650 °C の密閉容器の中で粉殻等を燃焼させたので、不完全燃焼で生成した炭素が多孔体内部まで浸透し、黒色を呈している。また、水溶性溶媒に混合したチタニア粉末を塗布して燻し焼成したものの外観はほとんど同じである。

素材、素材の燻し焼成体、およびチタニアを塗布した燻し焼成体の赤外線放射特性を測定した。分光放射率曲線を図 1 2 に示す。素材は遠赤外線放射体型であるが、燻し焼成体は高効率赤外線放射体型になり、チタニアを塗布したものは全放射率が 88 % に達した。燻し焼成により多孔体に浸透した炭素は、疑似黒体に用いられる良好な赤外線放射体と同等の作用をしている。さらに、チタニアを塗布すると、3.1.2 項で述べたように、燻し焼成の還元性雰囲気でも高効率赤外線放射体を発現することも作用して、全放射率が高くなった。

参考に、燻し焼成した瓦についても赤外線放射特性を調べた。市販の燻し瓦を入手し、これにチタニアを塗布してさらに燻し焼成した。図 1 3 に測定結果を示す。素材の燻し瓦の分光放射率曲線は、低波数側で低下する傾

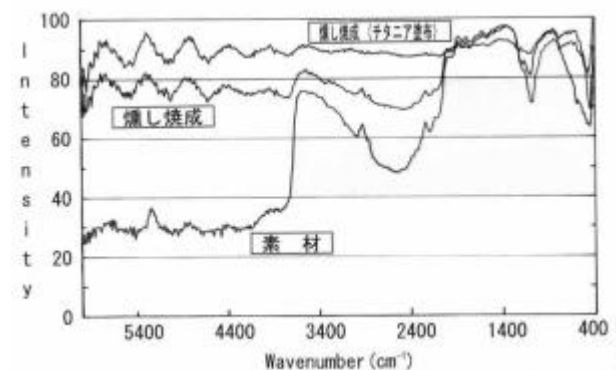


図 1 2 窯業系未利用資源を利用した多孔体の分光放射率曲線

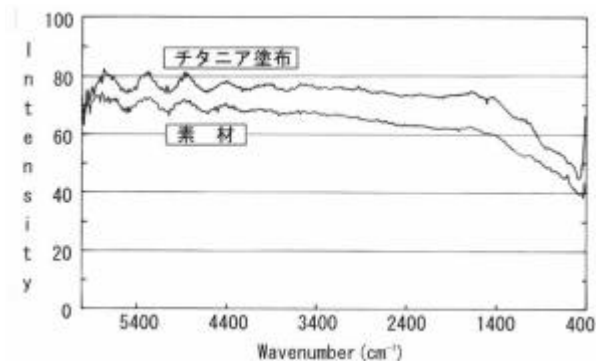


図 13 焼し瓦の分光放射率曲線

向はみられるが、全体に一樣であった。これにチタニアを塗布したものは、曲線が平行して上がった。しかし、 1400cm^{-1} 付近は全放射率に対する寄与率が高いため、低波数側で放射率の低下する傾向が影響して、全放射率は約 70 % であった。

4. 結 論

セラミックスが高効率赤外線放射体を発現する要因の一つに不定比酸化物の酸素欠陥が関与していると考えられた。酸素欠陥を誘導した試料の熱分析を行い、間接測定法で求めた赤外線放射特性との関係を検討して、つぎのことが明らかになった。

(1) チタニア焼結体は、水素気流中で焼成すると酸素欠陥が生じて高効率赤外線放射体を発現した。これを 750 を超えて大気中加熱すると、遠赤外線放射体に戻った。酸素欠陥の程度と赤外線放射特性の間には相関が認められた。

(2) プラズマ溶射雰囲気は、アルミナ - チタニア系等の溶射皮膜に酸素欠陥を誘導し、高効率赤外線放射体を発現させた。他のイオン結合性の強い遷移金属の酸化物でも同様の現象が起きると推定された。

(3) 高効率赤外線放射体を発現させた応用例として、セラミックス多孔体の焼し焼成を取上げた。焼し焼成の不完全燃焼環境は多孔体表面を疑似黒体化させ、さらに、チタニア粉末を塗布すると、還元性雰囲気が有効に作用してより高い全放射率が得られた。

付 記

本研究は、平成 13 年度先端技術共同研究推進事業として、(財) ファインセラミックスセンターとの共同研究で実施したものである。

文 献

- 1) 天野和男、丹羽智子、山田義和、愛知県瀬戸窯業技術センター報告、29、15-20(2000)
- 2) 天野和男、浅井 徹、山田義和、愛知県瀬戸窯業技術センター報告、30、12-17(2001)
- 3) (財) ファインセラミックスセンター、愛知県瀬戸窯業技術センター、“愛知県平成11、12、13年度先端技術共同研究推進事業補助、平成11、12、13年度高効率赤外線放射体の開発、成果報告書”
- 4) 清野学著、“酸化チタン - 物性と応用技術”、技報堂出版(株)、(1991) pp.94-96
- 5) 素木洋一著、“ファインセラミックス”、(株)技報堂、(1976) pp.510-511