

技 術 論 文

導電性酸化亜鉛皮膜の溶射条件による影響 Influence by the spray parameters of a conductive zinc oxide



技術開発センター
基盤技術開発室
主任 増住 大地
Daichi Masuzumi

技術開発センター
基盤技術開発室
係長 野村 大志郎
Daishiro Nomura

技術開発センター
基盤技術開発室 主任
博士(工学)坂口 昇平
Shohei Sakaguchi

技術開発センター
開発管理室
課長 藤田 和憲
Kazunori Fujita

技術開発センター
センター長
博士(工学)永吉 英昭
Hideaki Nagayoshi

要 旨

前報において、溶射法により作成した氧化物系熱電変換素子の特性について報告を行った。その中で、発電性能の向上には最適な成膜条件が必要であることが分かった。しかし、溶射法による熱電変換素子の作製条件については参考文献も少なく明らかになっていない。そこで本報では、n型熱電変換素子である導電性酸化亜鉛の高速フレーム溶射における成膜条件について調査し、発電性能への影響を把握することにした。

その結果、溶射時のフレーム温度が適度に高温であるほど、発電量の大きい厚い皮膜の形成が可能であることを明らかにした。しかし、過加熱条件下では酸化亜鉛の蒸発を招き、基板への材料粉体の付着率が落ちることも判明した。

フレーム温度・フレーム速度・溶射距離の適切な条件設定を行なうことで、発電性能に優れた緻密な酸化亜鉛膜が高速フレーム溶射法により作製可能であることを明らかにした。

Synopsis:

As part of the development of the thermoelectric conversion module using thermal spraying, we investigated the conditions of the HVOF process with a conductive zinc oxide film, which has been rarely studied. The results indicated that it is required to be thick enough to enable a high frame temperature at the time of thermal spraying and for production of the large membrane of a production of electricity to be possible. However, excessive heating caused the evaporation of the zinc oxide, and reduced the thermal spray yield.

Hence, we produced a zinc oxide thin film with excellent power generation performance by a high-speed flame-spraying method by a setup using precise amounts of injection fuel, oxygen flow rate, and spraying distance.

1. 緒言

ごみ焼却場、工場をはじめ、大小を問わず発生した熱を利用せずにそのまま排出し廃棄している施設や装置が多数存在する。そのような廃熱を利用して電気を比較的簡易に効率よく回収できる技術として、熱電変換技術が注目されている¹⁾。熱電変換のモジュール構造において、従来はバルク体として作製されてきた熱電変換素子を、当社では溶射法を用いた薄膜状の熱

電変換素子作製法で開発を行なっている。

前報では、p型の熱電変換材料であるコバルト酸カルシウム、n型の熱電変換材料である導電性酸化亜鉛について、溶射法により薄膜状素子が作製可能であることを実証した。しかしながら、作製した素子の集合体であるモジュールの発電性能は、バルク体と比べ低い結果となった。²⁾

一般的に、導電性酸化亜鉛は強い共有結合性と高い

蒸気圧から、溶射には適さない物質とされており³⁾、高速フレーム溶射法での成膜に関する技術的報告は数少ない。

そこで、本報では、高速フレーム溶射法の種々の溶射条件が、導電性酸化亜鉛薄膜の膜厚および発電性能に及ぼす影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材及び試験方法

溶射粉体として、Al ドープ酸化亜鉛を用いた。これを、蒸留水の中に加えてスラリーを作製し、表面に ZrO₂ が溶射コーティングされたセラミック基板上に Table 1 の各条件で 10 パスずつの溶射法による成膜を試みた。成膜後、簡易型発電性能測定装置 (Fig.1) を用い、高温側 800°C、低温側 150°C、温度差 ΔT=650°C の条件で発電性能を測定した。

Table 1 Condition of thermal spraying on zinc oxide

condition	frame condition	spray distance (mm)
a	Normal	80
b		100
c		120
d	Low temperature	80
e		100
f		120
g	High temperature	80
h		100
i		120
j	Low velocity	80
k		100
l		120
m	High velocity	80
n		100
o		120

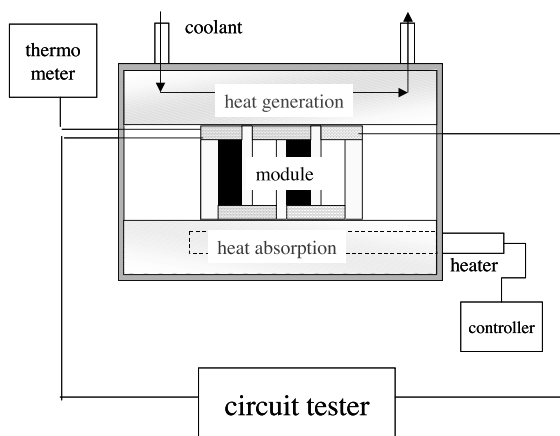


Fig.1 Schematic illustration showing structure of simple equipment for power generation evaluation²⁾

評価用の供試体は、加工中の皮膜の欠け・割れを防ぐため、エポキシ系樹脂を真空含浸させることで皮膜を補強した上で切断・研磨を行った。その後、レーザー顕微鏡 (キーエンス社製) を用いた断面観察により、膜厚の測定を行なった。

3. 実験結果及び考察

3.1 各条件による膜厚測定

フレーム温度のパラメータで整理した場合の溶射距離と皮膜厚さの比較を Fig.2 に示す。どの溶射距離においても、フレーム温度が高い方がより厚い皮膜を作製できることが分かった。導電性酸化亜鉛のようなセラミックは熱伝導度が低いため、フレーム温度が高いほど、酸化亜鉛が軟化し易く、皮膜の形成が容易になったと考えられる。

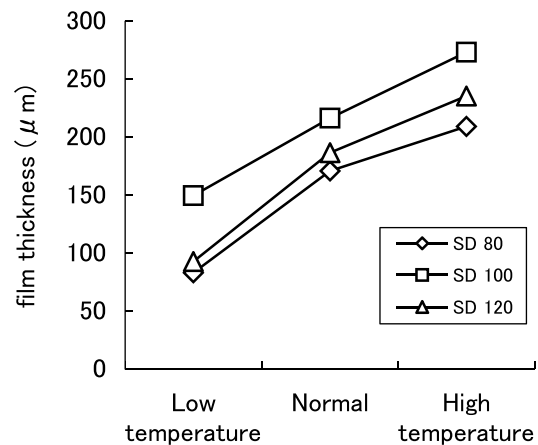


Fig.2 Comparison of the thin film thickness by the conditions of the frame temperature

フレーム速度のパラメータで整理した場合の皮膜厚さの比較を Fig.3 に示す。どの溶射距離においても、フレーム速度が低速・高速の条件より通常条件の方が厚い溶射皮膜が成膜された。フレーム速度が大きくなると、溶射粉体の運動エネルギーが増加し、基板への密着が容易となる。低速フレーム条件が通常フレーム条件に比べて薄膜となったのは、粉体の運動エネルギーが不足したことによる密着量の不足のためと思われる。一方、フレーム速度が大きくなると、粉体のフレーム内での滞留時間が短くなり加熱時間が短時間となる⁴⁾。高速フレームでの溶射皮膜が通常フレームの皮膜と比べて薄膜となったのは、酸化亜鉛が十分に加熱・溶融されないまま基材へと衝突したことによる密着量の不足のためだと思われる。

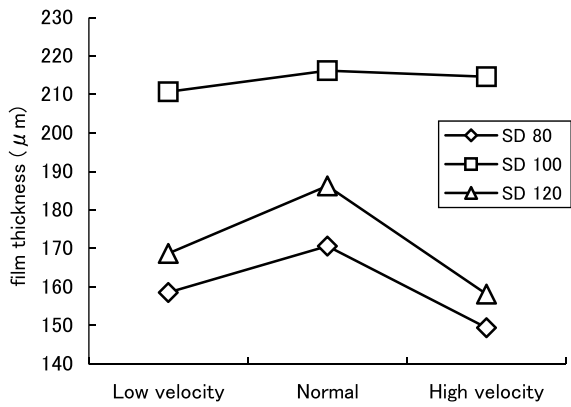


Fig.3 Comparison of the thin film thickness by the conditions of the frame velocity

Fig.2, Fig.3 より、各条件において、溶射距離 80mm、120mm の場合と比べて、溶射距離 100mm の場合に最も厚い皮膜が成膜されていることが分かった。

通常条件のフレーム長さは 200mm であり、溶射粉体は基板に衝突するまでフレーム内で加熱される。距離 80mm の場合、フレーム内での加熱時間が短いため導電性酸化亜鉛に十分な熱エネルギーが加えられず、十分な軟化にまで至らなかったと考えられる。逆に、距離 120mm の場合、フレーム内で必要以上の熱エネルギーが加えられたため、他のセラミックと比較して高い蒸気圧の³⁵⁾導電性酸化亜鉛は一部が蒸発し、適正な膜厚の皮膜が形成されなかったと考えられる。

基準となる Table 1 中の条件 b の皮膜と、条件を変更した代表的な皮膜の膜厚の比較を Fig.4 に示す。導電性酸化亜鉛の溶射皮膜の厚みに関して、フレーム温度による膜厚の差違（条件 b と条件 h との比較）は、フレーム速度による膜厚の差違（条件 b と条件 n との比較）よりも大きいことが分かった。酸化亜鉛について、厚膜を効率よく作製するためには、フレーム温度を高くし、酸化亜鉛の軟化を促したほうが良いことが分かった。

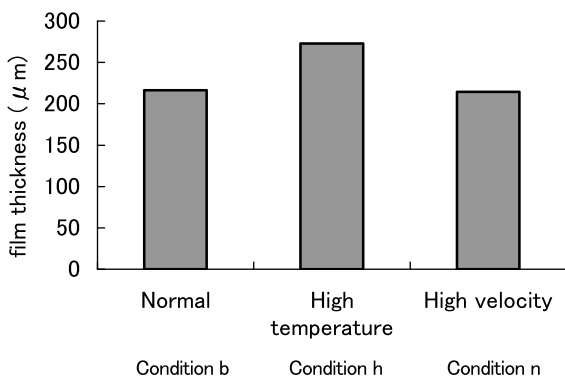


Fig.4 Comparison of the thin film thickness by the thermal spraying conditions

3.2 各条件で作製した熱電素子の、溶射条件による発電量への影響

溶射距離、フレーム速度が通常条件下でのフレーム温度による溶射皮膜の発電量と膜厚の比較を Fig.5 に示す。フレーム温度が高温であるほど、膜厚が厚く、発電性能が高い皮膜が形成された。

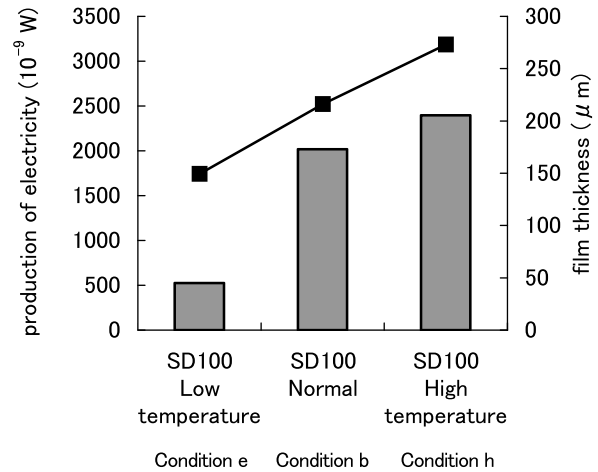


Fig.5 Comparison of the production of electricity and film thickness by the flame temperature conditions

溶射距離、フレーム速度が通常条件下でのフレーム速度による溶射皮膜の発電量と膜厚の比較を Fig.6 に示す。フレーム速度を高速にすると、膜厚はあまり変化しないが、発電性能が高い皮膜が形成された。

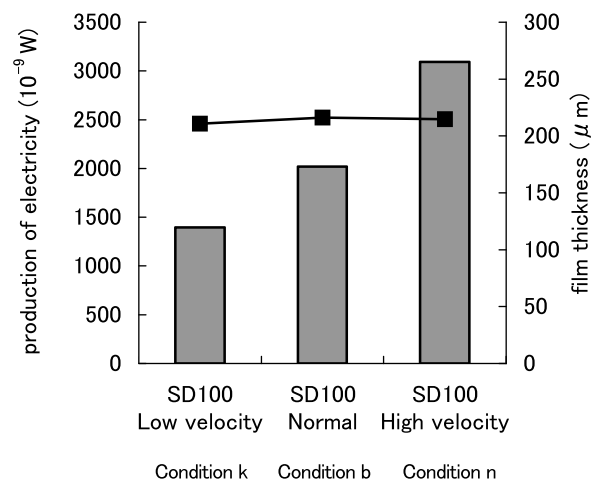


Fig.6 Comparison of the production of electricity and film thickness by the flame velocity conditions

代表的な条件の溶射皮膜における、単位体積 1mm³あたりの発電密度の比較を Fig.7 に示す。通常フレー

ム条件の皮膜と、高温フレーム条件の皮膜は、同程度の発電密度を示した。このことから、フレーム温度を上昇させた場合、皮膜の発電密度に変化は無く、膜厚の上昇により発電量が上昇していることが分かった。

通常フレーム条件の皮膜と高速フレーム条件の皮膜を比較した場合、高速フレーム条件の皮膜は、高い発電密度を示した。このことから、フレーム速度を早くした場合、膜厚に変化は無く、発電密度の上昇により発電量が上昇していることが分かった。

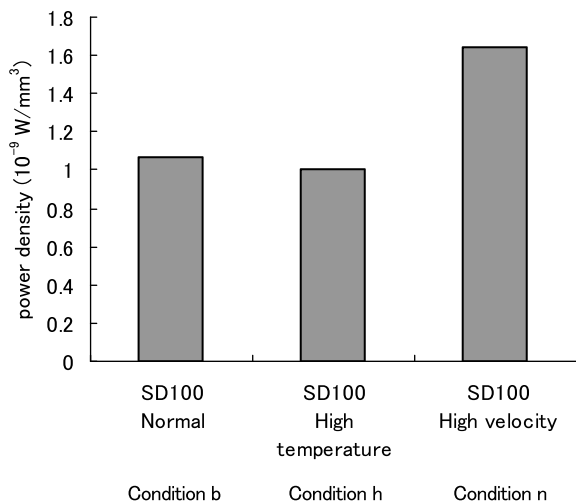


Fig.7 Comparison of the power density by the flame conditions

条件 b の皮膜と、条件 h、条件 n の皮膜断面の画像を fig.8 に示す。画像解析による気孔率では、条件 b、条件 h の皮膜がそれぞれ 14.1%、14.2%であったのに対し、条件 n は気孔率が 3.8%であった。

熱電変換材料の出力因子 P は式 (1) で表される⁶⁾。

$$P = S^2 \times \sigma \quad \dots (1)$$

(S : ゼーバック係数、 σ : 電気伝導性)

式 (1) より、素子の電気伝導性が高いほど、高い出力因子を持つことがわかる。酸化亜鉛素子は緻密であるほど高い電気伝導性を持つため⁷⁾、条件 n の皮膜は他の条件の皮膜よりも緻密であり、かつ高い発電性能を発揮したと思われる。

条件 n の皮膜が緻密であることの理由として、高速フレームにより運動エネルギーが高く、粉体の密着性が大きかったこと、かつ、フレーム温度と溶射距離条件により、過加熱状態にならない程度の加熱エネルギーが溶射粉体に加わることで、軟化したためと思われる。

以上のことから、発電性能に優れた溶射皮膜は、フレーム温度による皮膜厚さへの影響のみではなく、フ

レーム速度による、酸化亜鉛皮膜の気孔率への影響が大きく関わってくるということが分かった。

今回の調査で、相対密度 96.2% の酸化亜鉛皮膜の成膜を確認できたが、酸化亜鉛のバルク体においては、相対密度 98% が確認されている⁸⁾。また、現状の酸化亜鉛溶射皮膜の発電性能は、バルク体における発電性能⁹⁾ に比べて低いものであった。今後は、更なる皮膜の緻密化、高性能化を目指した溶射条件の追究を行っていく。

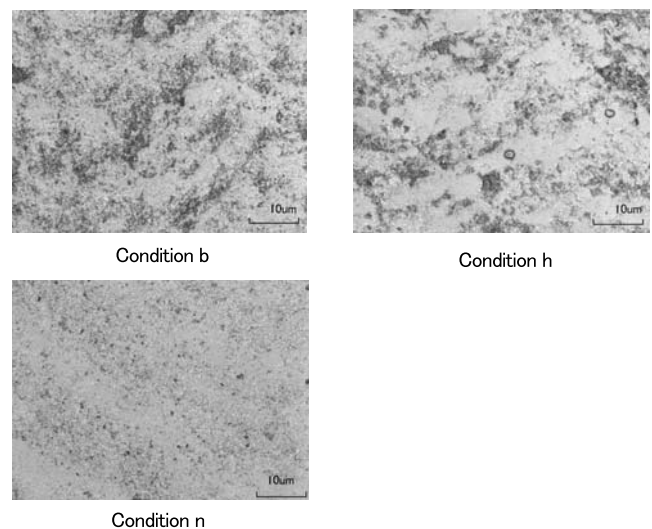


Fig.8 Microstructure of cross-section of ZnO thermal sprayed coatings at condition b ,condition h and condition n

4. 結論

これまでに得られた試験結果を要約すると、次の通りである。

- 1) 導電性酸化亜鉛について、厚い皮膜の形成には、フレーム温度条件が最も影響する。また、溶射距離 100mm の時が、最大の厚膜の形成が容易になる。
- 2) 導電性酸化亜鉛について、緻密な皮膜の形成には、フレーム温度による加熱だけではなく、フレーム速度による粉体への運動エネルギーが大きく影響する。
- 3) 粉体にかかる熱量と加熱時間、粉体の速度を溶射条件により細かくコントロールすることにより、緻密さと発電性能に優れた酸化亜鉛皮膜の作成が可能である。

5. 謝辞

本研究は、九州工業大学の宮崎研究室、松本研究室、並びに九州大学の太瀧研究室のご指導とご支援により行なわれました。ここに改めて、関係各位の皆様へ厚

く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 野澤哲夫：廃熱や振動からの発電技術が実用期へ
日経エレクトロニクス2008/12/15号 p.97,(2008)
- 2) 増住 大地、野村 大志郎、坂口 昇平、
藤田 和憲、永吉 英昭：フジコー技報 19
(2011)p.66
- 3) 沖 幸男監修：溶射技術入門,日本溶射協会
(2006)
- 4) 株式会社 総合技術センター発行：セラミックコー
ティング技術 p.77
- 5) 加藤 昭夫、山口 喬監修：ニューセラミック粉
体ハンドブック(1983)
- 6) 野村 大志郎、増住 大地、永吉 英昭：フジコ
ー技報 16 (2008) p.61
- 7) 安達 智彦ほか：滋賀県工業技術総合センター研
究報告 p.37 (2010)
- 8) 安達 智彦ほか： 滋賀県工業技術総合センター研
究報告 p. 31 (2005)
- 9) Toshiki Tsubota ,Michitaka Ohtaki ,Koichi Eguchi
and Hiromichi Arai : J.Mater.Chem. (1997) p85-90