

平成 年 月 日

氏名 古家 真之介



21世紀 COE プログラム

拠点：大学院工学系研究科

応用化学専攻、化学システム工学専攻、

化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成15年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	ふるや しんのすけ 古家 真之介	生年 月 日
所属機関名	東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻	
所在地	〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 電話 03 (5841) 7136	
申請時点での 学年	博士課程 2 年	
研究題目	電極間単一分子の電気特性の第一原理計算	
指導教官の所属・氏名	大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 渡邊 聡 助教授	

I 研究の成果 (1000字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

【活動実績の概要】

本研究は材料学的アプローチにより単一溶射粒子の基板衝突時の急速変形・急速凝固過程のその場計測・数値解析を展開し、新規溶射プロセスの設計・提言することを目的としている。これまでにスプラット形態と粒径、衝突速度及び衝突中の温度変化履歴とを1:1に対応させるその場計測装置の開発、及び統計的処理を可能とするために1:1対応させた溶射粒子を連続的にサンプリングする手法の確立の2点に焦点を絞って研究を進めてきた。その結果、一度に10個程度の溶射粒子を各パラメータと1:1対応させて連続サンプリングする手法についてはある程度完成をみた。しかしながら、衝突中の粒子の表面温度変化履歴は誤差が大きく、冷却速度の算出及び凝固組織との関連付けを行うには不十分であった。また、計測部は3000K程度のプラズマフレームにさらされるが、耐熱仕様が不十分であったため、繰り返しの実験は困難であった。そこで、計測部の耐熱仕様及び温度変化測定について見直しを行った。特に温度変化測定の精緻化を図るために、①迷光の除去、②飛行粒子の温度計測、③光学系の精度、④時定数の4点について見直しを行い、測定精度の向上を図った。得られた結果より扁平率と各パラメータの相関を調べ、冷却速度の導出、熱伝達係数の推定を行った。興味深い現象として500K程度過冷した状態で基板に衝突したと考えられる粒子が測定されたことが挙げられる。また、数値解析への適用に向け、従来の解析モデルに本結果を適用し、ジルコニアの高温物性値の推定を行った。

【実験方法】

図1に実験装置図を示す。8YSZを8% H_2 -Arハイブリッドプラズマで大気圧溶射した。本測定において衝突速度及び温度変化履歴は溶射粒子の放射光を解析することにより得られる。飛行粒子を単一溶射粒子として抽出するために、基板直上にBN製の2つのアパーチャーを設置した。1段目のアパーチャーは基板から3cm上方に設置し、通過する粒子数を制限するため

に、直径1mmのオリフィスを設けた。このアパーチャーは基板ヒーターの役割も兼ね、プラズマフレームによる基板の急激な加熱を防止すると共に、それ自体の輻射熱により基板を室温から350℃程度まで4分程度で放射加熱する。2段目のアパーチャーを飛行粒子計測のためのコリメータの直上に設置(基板上方7mmの位置)し、オリフィス径をコリメータの受光部800 μm より小さい500 μm とすることにより、2段目のオリフィスを通過する粒子を全てコリメータにより検出できるようにした。粒子速度はコリメータのスリット幅600 μm と通過時間の比から算出し、更に通過時の放射光を500nm及び700nmの2波長に分光することにより飛行粒子の温度計測も同時に行った。衝突時の表面温度変化

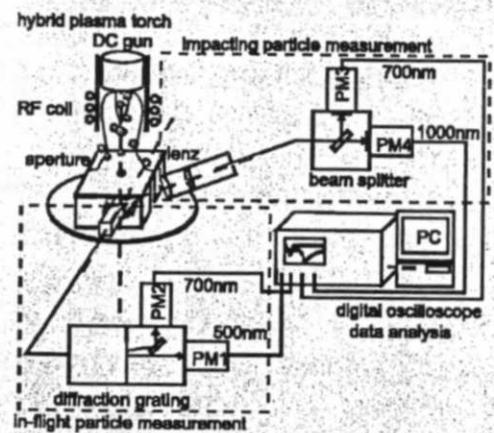


図1 単一溶射粒子のその場計測装置

の測定は作製した700nm/1000nmの2波長温度計測システムによって行った。基板は円盤状スプラットを得るために300℃に加熱し、スプラットの重なりを避けるために、約1mm/sの速度で水平に移動させた。粒子サイズの計測は3次元計測レーザー顕微鏡により堆積したスプラットの体積を実測することにより行い、溶融粒子が中実球状液滴であると仮定して衝突前の粒径を導いた。

I 研究の成果 (1000字程度)

【結果】

図2に一回の試行で得られた石英基板上的ジルコニアスプラットの写真を示す。矢印は溶射中の基板の進行方向を示す。8個のスプラットが基板上に一列に並んでいるのがわかる。各々のスプラットのサンプリング間隔は順に0.274s, 2.236s, 1.777s, 0.282s, 1.784s, 3.292s, 及び1.769sであった。図3に得られたスプラットのサンプル写真及びサンプル波形を示す。左側の写真がスプラット上方から見たレーザー顕微鏡写真で右側の写真がスプラット下方からみた写真である。スプラットの直径及び液滴径はそれぞれ212 μm , 77 μm であった。従って、このスプラットの扁平率は2.8である。スプラット裏側の写真においては外側円周上に不均一核生成がランダムに起こっている様子が確認された。放射光波形から、衝突速度は49m/s、衝突温度は2900K、扁平時間は4.0 μs で冷却速度は $1.2 \times 10^7 \text{K/s}$ であった。プラトーヤリカレッセンスは観測できなかったため凝固時間の算出はできなかった。ハイブリッドプラズマ溶射における基板衝突直前の粒子の速度、温度、粒径の関係を図4に示す。粒子の衝突速度は30-80m/s、温度は2500K-3800K、粒径は30-90 μm の領域であった。粒子速度と他のパラメータとの間に明確な相関は見られなかった。

【考察】

ハイブリッドプラズマ溶射においては直流プラズマ溶射に比べて低速であるにもかかわらず、粒子の扁平率は3以上であった。このことは粒子が完全に熔融していれば、速度は必ずしも支配因子になるわけではないことを示している。実際に本研究においては262 μm という径のスプラットが得られている。扁平率を大きくする方法として粒子速度を増大させていくことは一つの方法であるが、このことは同時にプラズマ中の滞留時間を減少させることにつながり、自ら粒子サイズの上限を決定してしまう。また、スブラッシングの一つの指標とされるウェーバー数は粒子のサイズに関して比例するが、

粒子速度に関しては2乗の関係にあるため、スブラッシング抑制の意味においても、低速大粒径溶射の方が好ましいといえる。また、2500K程度の融点以下の温度で衝突している粒子が散見された。ピオ数が大きくなる大粒径ジルコニア粉末の場合には内部の温度勾配が無視できないこと、そして温度測定の厳密性に欠

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

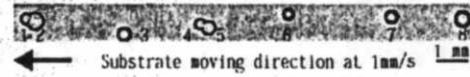


図2 単一溶射粒子の連続サンプリング

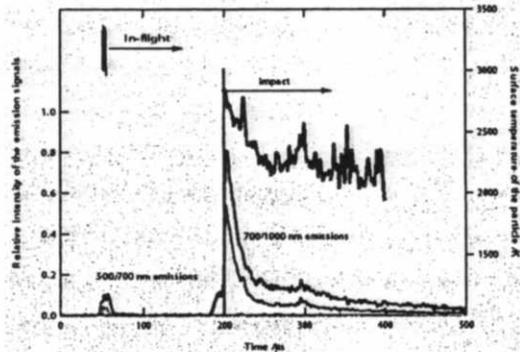
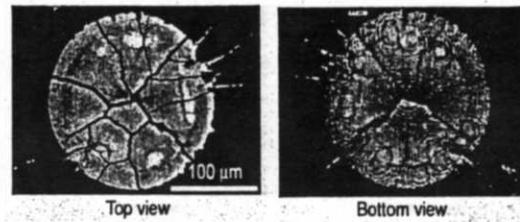


図3 ジルコニアスプラットとサンプリング波形

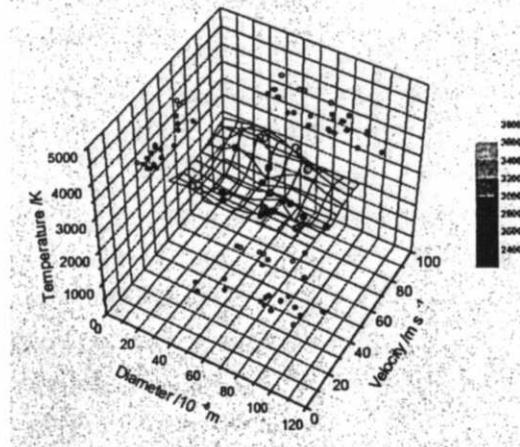


図4 粒子サイズ、速度、及び温度の関係

I 研究の成果 (1000字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

けることから断言することはできないが、溶射粒子の中に過冷却状態にあると考えられる粒子が観察されたのである。溶射条件下において過冷却粒子の計測を行った研究例は未だなく、このことは今後の研究展開において最も興味深いことである。

また、サイズと速度に関しては正確に算出することが可能となったが、温度測定は更なる改善をする必要がある。数値計算によれば、プラズマ溶射においては扁平過程と凝固過程は独立に扱うことができるという報告がある。一方で本結果では明確なプラトーもリカレンスも観察することはできなかった。これがもし技術的なものであるならば、原因となりうるものの一つにバックグラウンドノイズが挙げられる。このノイズは衝突初期において特に顕著であり、その理由は衝突初期においては放射光強度が小さく、BNからの迷光や散乱光の影響を受けやすくなるためである。スプラッシング挙動解明のためには衝突初期過程の温度変化の解析が欠かせないため、初期過程における放射光強度計測の更なる改善が必要である。

プラズマ溶射の衝突過程の解明に向けて今後、計測とシミュレーションの相補的アプローチを展開していかななくてはならない。しかしながら、ジルコニアの高温度物性値が不明なため、ジルコニアについて計算を行うことが困難である。そこで、熔融ジルコニアの粘性値の推定を行った。従来のアルミナについての数値解析に本結果を適用することにより粘性値は25cP程度であると見積もることができた。アルミナの粘性値は融点で69cPであるので、完全に熔融していれば、アルミナよりも扁平しやすいことになる。この値を用いるとハイブリッドプラズマ溶射におけるレイノルズ数は800程度の大きさになる。また、冷却速度から熱伝達係数の値を計算したところ、 $3 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5 \text{ W/m}^2\text{K}$ 程度のオーダーであった。この逆数である接触熱抵抗の値は $3 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$ 程度のオーダーであった。今後、詳細な数値計算と組み合わせていくことにより精緻化させていく必要がある。

【ヒューマンマテリアル創成とのかかわり】

COP3 京都会議後も CO₂ 排出量は増大しており、その結果 2012 年までに合計で 12% の地球温暖化ガスを削減しなくてはならない。中でも CO₂ 排出量における火力発電所の割合は 3 割近くに達するため、CO₂ 削減においてガスタービンの高効率化への要求は非常に大きい。現在、複合型ガスタービンにおいて熱効率は既に 50% 近くに達しているが、目標達成のためには 60% という熱効率のガスタービンの開発が必須となる。このとき入り口温度は 1700℃ に達し、これは Ni 基の単結晶超合金の融点 1350℃ を大きく上回ることになるため、エコマテリアルとして次世代 Ni 基超合金の開発と共に次世代 TBC の開発が求められている。基材の融点以上でのガスタービンの運転では従来のような TBC の剥離は許されず、断熱性向上のために皮膜構造にはナノポア、ナノクラックなどナノ領域での組織制御が求められているなど、経済効率を追求してきた溶射法は転換期を迎えている。実際に応用評価研究が主であった溶射プロセスに関する研究も基礎研究を基にした研究に移行し始めている。そこで本研究では TBC トップコートに用いられるジルコニアを対象として絞り、溶射プロセスにおいて最も基本となる単一溶射粒子の基板衝突時の急速変形・急速凝固挙動に着目し、金属-セラミックス界面の接合挙動や急冷凝固組織について考察することにより、新規溶射法の開発を狙っている。ナノ構造マテリアルという側面から見れば、コーティング技術において高速堆積プロセスとして位置付けられる溶射が同時にナノ構造化手法としても成立する可能性があることは興味深いことである。本研究により溶射プロセスの基礎現象が解明されれば、TBC 作製への有効な指針となるだけでなく、次世代エネルギー材料の一つである SOFC の低コスト化など更なる応用分野の拡大にもつながると思われる。

氏名

篠田 健太郎

II (1) 学術雑誌等に発表した論文 (掲載を決定されたものを含む。)

共著の場合, 申請者の役割を記載すること。

(著者, 題名, 掲載誌名, 年月, 巻号, 頁を記入)

(投稿中の論文)

Kentaro Shinoda, Yoichi Kojima, and Toyonobu Yoshida

"In-situ measurement system for flattening and solidification phenomena of zirconia droplets under plasma spraying conditions",

Journal of Advanced Materials Science and Technology に投稿中。

(プロシーディングス)

Kentaro Shinoda, Ryuta Takenoshita, Yoichi Kojima, Toyonobu Yoshida

"In-situ measurement system for correlating splat morphology and solidification process under plasma spraying conditions", 16th International Symposium on Plasma Chemistry,

Taormina, Italy, 2003年6月

氏名

篠田 健太郎

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文
(共同研究者(全員の氏名), 題名, 発表した学会名, 場所, 年月を記載)

Kentaro Shinoda, Ryuta Takenoshita, Yoichi Kojima, Toyonobu Yoshida

"In-situ measurement system for correlating splat morphology and solidification process under plasma spraying conditions", 16th International Symposium on Plasma Chemistry,

Taormina, Italy, 2003年6月