

論文の内容の要旨

論文題目 溶射粒子衝突時の急速変形・凝固過程のその場計測及び数値解析

氏 名 篠田 健太郎

ドライコーティング分野における溶射の位置付けは主としてその経済性によるところが大きく、これまで重工業分野を中心に発展してきた。近年、新たな溶射法開発に伴い、熱遮蔽コーティングや固体酸化物型燃料電池といった機能性皮膜への展開が図られているが、その適用領域拡大と新分野への参入のためには溶射素過程の理解が重要であるとの共通認識に至っている。しかしながら、本分野は応用研究の数に比して基礎研究例が極めて少ないことが特徴でもあり、素過程解明を目指した基礎研究が世界的に切望されている。そこで本研究では一連の溶射素過程の中でも特に研究が立ち遅れている単一溶射粒子の基板衝突時の急速変形・急速凝固過程に焦点を絞り、その場計測及び数値解析の両面からその解明を目指した。

基礎研究の立ち遅れとなっていた原因に $100\ \mu\text{m}$ 以下のサイズで $3000\ \text{K}$ にも達する温度の溶射粒子が数十～数百 m/s の速度で基材に衝突し変形凝固する過程をその場計測する手法が確立されていなかったことが挙げられる。そこで、本研究ではまず計測手法の確立を目指し、その場計測装置の開発を行った。扁平過程が数 μs のオーダーであると予測されることから、計測には溶射液滴粒子からの熱放射を利用した二色高温法を原理として、 $0.1\ \mu\text{s}$ 間隔でのサンプリングを可能とする高速サンプリングシステムを開発した。本装置は基材に衝突する溶射粒子のサイズ、速度、及び温度という 3 つの衝突因子と扁平過程における変形時間及び温度履歴、更に凝固完了後のスプラット形態とを 1:1 に対応させて取得することが可能である。また、溶射プロセスは飛行粒子の状態に非常に分布があるのが特徴でもあり、単一の粒子について議論を行うことは意味を持たないことから、統計的な処理を可能とするため 1 回の試行で 20 個程度の粒子について連続でサンプリングが出来るようになっている。本システムは粒子速度と粒子溶融状態を独立に制御可能なハイブリッドプラズマ溶射装置に組み込まれており、また気密性チャンバー内に設置したことから各種雰囲気制御化での実験が可能である点も特長である。

機能性セラミックスとして高い付加価値を持つ可能性があるものの溶射が非常に困難であるジルコニア粒子を計測対象として選定し、開発したサンプリングシステムを用いて、実際にハイブリッドプラズマ溶射下でその場計測実験を行った。典型的な溶射条件下で約 350 個の溶射粒子を取得することができたが、得られた溶射粒子は基材到達時に同一条件下にも関わらず、直径 $30 - 90\ \mu\text{m}$ 、速度 $10 - 70\ \text{m/s}$ 、及び温度 $2500 - 3200\ \text{K}$ と幅広い分布を示していた。

得られた粒子のうちで 700 K に加熱した平滑石英基板上に堆積した円盤状スプラットについて衝突因子の扁平形態への影響を調査した。各衝突因子間の依存性を排除するために他の 2 つの因子がほぼ同条件の粒子のみを抽出したところ、上記計測範囲においては扁平形態を評価する因子である初期粒径と最終スプラット径との比で定義される扁平率 ξ に対して粒子サイズと粒子速度の影響は等価で、扁平率 ξ はそれらの 1/3 乗に比例していた。このことから、扁平率が衝突溶射粒子の Reynolds 数 Re で表わせるとすると、その間には $\xi = 0.43 Re^{1/3}$ という関係が導かれた。また、扁平モデルと実験結果の対応により、これまで不明であった溶融ジルコニアの粘性値を評価したところ、粘性係数 μ は温度 T の関数として $\mu = 0.0037 \exp(6110/T)$ [Pa·s] と見積もられた。融点における動粘性係数に換算すると $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、アルミナの融点における値に比べて 1/3 程度しかなく、一旦溶融させることができれば、ジルコニアの方がアルミナよりも容易に扁平することを意味する。凝固に関しては明確なプラトーやリカレッセンスを観察されなかったことから、確固たる知見を得ることを出来なかったが、計測により冷却速度は $10^7 - 10^8 \text{ K/s}$ のオーダーであることが分かり、界面における見かけの接触熱抵抗は $10^{-5} - 10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$ 程度であることが推定された。また、本計測結果を SOLA-VOF 法に基づき過冷却項を組み込んだ 2 次元液滴扁平モデルの数値計算と対応させることにより、変形が完了する前に凝固が開始している可能性を示した。他の興味深い結果としては溶射粒子の中には実際に 500 K 近く過冷した状態で基板に衝突した粒子が観測されたことである。そのような粒子の扁平率は数値計算から予測されたように 2 程度と小さく、スプラット表面の組織は通常の柱状晶組織とは異なっており、クラックが入っていないのが特長である。このような過冷粒子で構成された皮膜は新たな機能性を発現することが考えられ今後の展開が望まれる。

最後に基材側の液滴扁平に与える影響として、基材表面粗さの影響を調査した。これまでの基材表面粗さに関する研究は算術平均粗さによって評価する程度のものであったが、尖度や歪度といったより高次の粗さにより定量的に評価するための基礎として、ウェットエッチング技術による凹型微細加工基板上の溶射粒子扁平挙動をその場計測すると共に基材表面粗さを取扱う 3 次元液滴扁平モデルによって数値解析した。ディンプル幅と初期粒子径の比が 0.2 程度であるような微細なパターン上においてもフィンガリングを進展形としたようなスプラッシングが誘発された。一般的には基材の凸型面においてスプラッシングが起こると感覚的に捕らえられていたが、実際には凹型表面において容易にスプラッシングが起こることが示された。この観点から考えると基材に μm レベルの表面微細加工を施す場合には凹型に施すよりも凸型に施す方が良いと思われる。

以上、本研究では溶射粒子の基板衝突時の変形・凝固過程の解明に向けてその場計測と数値解析の両面からアプローチした。本研究が「溶射の科学」確立への礎となり、曳いては応用分野拡大に向けた新たな溶射プロセス設計へつながることを期待したい。