

平成22年6月25日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：平成20年度～平成21年度
 課題番号：20760500
 研究課題名(和文) 超音速飛行粒子の近赤外放射测温に基づいた固体粒子積層プロセスの高度化
 研究課題名(英文) Development of solid particle impact deposition process based on near-infrared measurement of supersonic particles
 研究代表者
 篠田 健太郎 (SHINODA KENTARO)
 独立行政法人物質・材料研究機構・ハイブリッド材料センター・NIMS ポスドク研究員
 研究者番号：10442732

研究成果の概要(和文)：酸化のない金属皮膜やナノ構造サーメット皮膜製膜に有効な固体粒子積層プロセスの積層メカニズム解明に必須な技術として、低温溶射粒子の測定技術要素開発を行った。近赤外素子を用いることによりウォームスプレープロセス下において1000 K以下と考えられる温度領域の粒子を検出することが可能となった。本結果はウォームスプレープロセスのみならず、近年研究が盛んになっているコールドスプレープロセスの粒子計測にも応用可能と考えられる。

研究成果の概要(英文)：This study has focused on the development of low temperature particle measurement under solid particle impact process, which is necessary to deposit metal coatings without oxidation and nano-structured cermet coatings. Utilization of near-infrared detectors enabled the detection of low-temperature particles whose in-flight temperatures were considered to be less than 1000 K under a warm spray process. This result can be applied not only to the warm spray process but also to cold spray processes, which have been well studied recently.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：溶射・コーティング・粒子積層プロセス・プロセス計測

1. 研究開始当初の背景

材料における表面・界面の役割が重要になるにつれ、新たな機能発現の場としてコーティング技術に対する期待も高まっている。機能発現のためには金属やサーメット溶射では酸化や脱炭の抑制が必須であり、酸化物においてもナノレベルでの組織制御が望まれている。そのため、従来の溶射プロセスでは投入

粉末の完全溶融が前提であったが、最近ではむしろ粒子温度を低下させ、半溶融や軟化状態で基材に高速で吹き付け、塑性変形を利用して製膜する傾向にある(図1.1)。

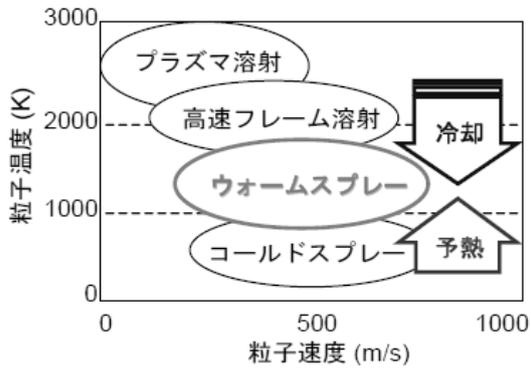


図1.1. 近年の溶射プロセスの展開.

これら機能性皮膜実現に重要な役割を果たしているのが溶射飛行粒子計測技術であり、現在の材料研究開発は飛行粒子計測なしには行えないといっても過言ではない。1980年代後半より、カナダ国立研究所等[1-4]で高温のプラズマ溶射粒子の計測が行われ、それらは現在各種市販計測装置として入手可能になっている。原理的にはCCDを用いるかフォトダイオードを用いるかの差はあるが、いずれもシリコンベースの検出素子を用いて、飛行粒子の熱放射光を検出し、2色高温法によって温度を算出している。しかしながら、いずれも2000 K以上の高温粒子が本来の対象であり、低温粒子の温度を計測できる技術は存在しない。例えば、図1.2にSi素子の市販装置を用いてWC-Co粒子を計測した例を示すが、1600 K以上の粒子しか検出できていない。よって低温溶射粒子の温度測定を可能とする計測装置が研究者、及び産業界から強く望まれている。

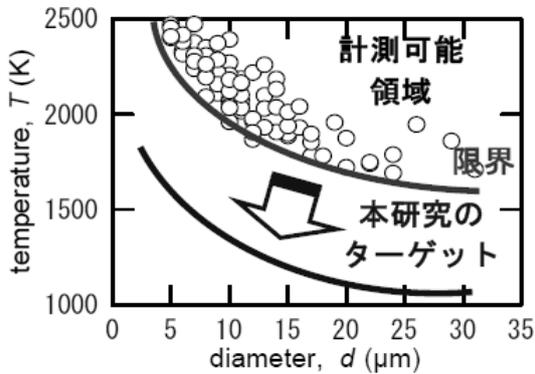


図1.2. シリコン素子を用いた飛行粒子の計測限界.

[参考文献] [1] Moreau et al., Meas. Sci. Technol. 1, 807 (1990), [2] Fincke et al., Rev. Sci. Instrum. 21, 367 (1988), [3] Kuroda et al., NIMS web page, [4] Accurasp ray, catalogue.

2. 研究の目的

このような背景下において研究代表者はこれまでプラズマ溶射プロセスにおける単一溶射粒子のその場計測装置を開発し、溶射粒子の基材衝突時の変形・凝固挙動の解明に取り組んできた。その結果、世界で初めてプラズマ溶射粒子の衝突現象の可視化にも成功しており、溶射粒子計測技術の発展に貢献してきた。一方で、現所属に移り、高速フレイム溶

射における粒子計測に携わることになったが、研究状況が過去のプラズマ溶射における粒子計測と類似していることに気がついた。すなわち、温度測定の不確かさにより、溶射条件と皮膜特性の対応がとれていないのである。研究代表者の計測技術に関する知見を活かせば、本問題の解決につながり、ひいては溶射プロセス向上に大きく寄与できるのではないかというのが着想に至った経緯である。

以上を背景に本研究では

1. 近赤外素子を用いた低温溶射粒子の温度測定手法の確立
2. 本計測装置による溶射条件と皮膜特性との関連付け

の2点の達成を目指す。
具体的にはInGaAsなどの近赤外域に感度をもつ光学素子を用いて検出し、2色もしくは多色高温法によって温度計測を行い、1000 K以上の溶射粒子を検出できる新規飛行粒子計測装置の開発を行う。試作設計した装置の有効性を示すために低温堆積プロセスであるウォームスプレー下で1373 K付近に相転移温度をもつとされるTiO₂を対象として粒子計測を行い、溶射条件及び皮膜特性との対応を図る。

3. 研究の方法

InGaAsからマイクロボロメータまで近赤外の各種波長帯に感度域をもつ素子を用いてウォームスプレープロセス下で低温溶射粒子計測を行った。既成のSi素子を用いた飛行粒子計測システムをベースとし、InGaAsを検出素子として置き換え、飛行粒子温度が2000~3000 Kの高速フレイム溶射、1000~2000 Kのウォームスプレー装置を用いて溶射粒子の検出を行った。測定技術高度化のため測定実績のあるプラズマ溶射下での高温粒子の測定も市販の計測装置を用いて行った。粉末としては高い放射率が望めるTiO₂といった酸化物、サーメットとしてWC-Co、金属としてSUSなどを対象としたが、後述する測定困難性から後半は安価なSUS粒子の使用に特化した。必要に応じて波長の選択には更にバンドパスフィルターを用いた。有望な素子については黒体炉、タングステンリボンランプを用いて素子の線形応答性、安定性を調べた。当初は個々の粒子からの放射光検出を検討していたが、想定以上に粒子が低温であったために飛行粒子を群としてとらえ、粒子団からの積分放射光を利用することにより見かけ感度を増大させて測定をおこなった。また、試作設計した装置の有効性を検討するため、低温溶射粒子プロセスであるウォームスプレー下において飛行粒子計測に基づいて溶射入力条件と皮膜特性との対応を行う予定であったが、後述するように素子によって計測結果が大きく異なるという問題が発生したため、当初の計画を変更し、皮膜特性との関連づけは行わず、基礎データの測定に特化した。

4. 研究成果

はじめに既存のSi素子を用いた溶射飛行粒子計測装置(DPV-2000)を用いて溶射粒子測定技術の高度化を図った。図4.1に本装置のプログラムを一部書き換え、プラズマ溶射プロセス中の飛行粒子の粒子投入軸と溶射軸を含む平面上でスキャンをおこなった結果の一例を示す。

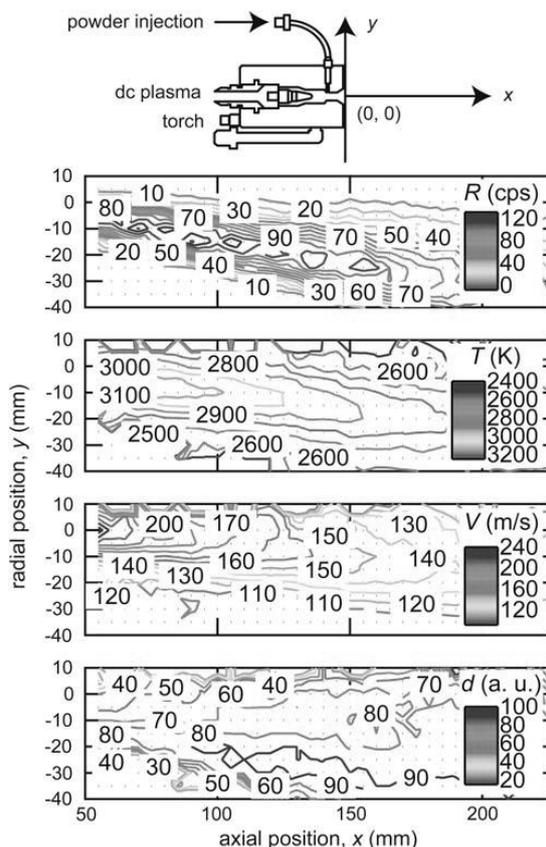


図4.1. プラズマ溶射プロセス下における飛行粒子の分布例。

本計測装置は高温粒子の測定に関してきわめて高い計測アルゴリズムを有しており、低温溶射粒子測定へ応用する際に有用な知見を得ることが出来た。

次に、1000K程度の低温溶射粒子を検出可能とする光学素子の選定を行った。具体的には二次ガスの導入により粒子温度を大きく変化させることができるウォームスプレープロセス下において、SUS溶射粒子及びWC-Co溶射粒子を各種光学素子を用いて検出できるか系統的に調査した。まず、Si素子と同様な光学系を組めることから、高度な飛行粒子計測が可能でかつSiよりも近赤外領域に感度を有するため低温の粒子を検出することが可能と考えられるInGaAs素子を用いて溶射飛行粒子の検出をおこなった。当初は個々の溶射粒子からの放射光を検出する光学系を検討していたが、粒子の放射光強度が高温粒子プロセスであるプラズマ溶射プロセスや高速フレーム溶射プロセスに比べて非常に微弱であったため、飛行粒子を群としてとらえ、検出強度を増大させる手法に変更した。しかしながら、この集団粒子検出法を用いても、本研究の目的である1000K程度と考えられる低温粒子条件下での粒子検出は困難であった。そこで、低温溶射粒子を計測するためにより長波長側である8-14 μm に感度をもつ非冷却VOxマイクロボロメーターを素子に用いたIRS社製サーモカメラを用いたところ、この低温粒子条件下においても溶射粒子を検出することが可能となった。そこで、本素子を用いて、予備計測として、ウォームスプレープロセスにおいて、二次ガス流量及び粉末供給量を変化

させ、SUS飛行溶射粒子群からの放射光強度を系統的に計測した。図4.2に粉末供給量と黒体換算温度の関係を示す。窒素流量2000 SLMでは見かけ温度となる黒体換算温度は100-150 $^{\circ}\text{C}$ 程度しかなく、当初の想定をはるかに下回る温度であったことがわかる。InGaAs素子を用いた計測が困難であったのはこの温度領域ではS/N比が極めて小さくなってしまふことによると考えられる。

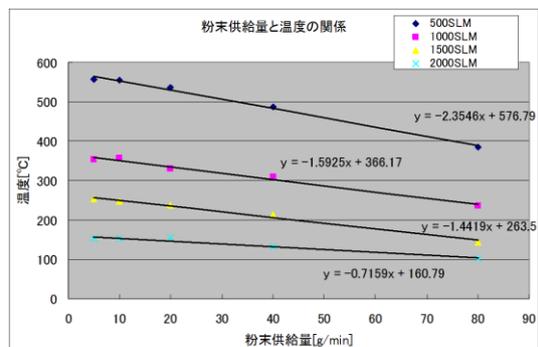


図4.2 粉末供給量と黒体換算温度の関係。

得られたデータをKurodaらの数値計算結果(Kuroda et al, Sci Tech Adv Mater, Vol 9 (2008) p 033002)を基に実温度への換算を試みた。

見かけの輝度温度S[K](黒体炉で求めた補正温度)と真の粒子温度T[K]の間には見かけの放射面積比(K-value, $K=A_{\text{real}}/A_{\text{FOV}}$ と定義)と実効放射率 ϵ_e を用いて以下の関係が成立すると考えられる。

$$L(\lambda_e, S) = K \epsilon_e L(\lambda_e, T)$$

ただし、 $L(\lambda_e, T)$ は実効測定波長 λ_e 、温度Tにおける分光放射強度。

すなわち、

$$T = \frac{C_2}{S + \lambda_e \ln K \epsilon_e}, \quad C_2 = 0.014388 [m \cdot K]$$

となるので、K valueは以下の式で与えられる。

$$K = \frac{1}{\epsilon_e} \exp\left(\frac{C_2}{\lambda_e} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{S}\right)\right)$$

ここで以下の仮定をおく。

1. 実効放射率 ϵ_e を0.1と仮定。
2. マイクロボロメーターの測定波長は8-14 μm なので、実効測定波長 λ_e を10 μm と仮定する。
3. 計算によれば、N2=500SLMにおける、 $d=30\mu\text{m}$ のTi粒子の温度は1500K程度であるので、本計算における基準温度を1500Kと仮定する。

上記の仮定により、N2=500SLMにおける粒子温度を粉末供給量FRによらず一律T=1500Kとすると、以下の表が得られる。先の黒田らの数値計算結果と比較すると相対的な傾向はよく一致していた。

表4.1. 粉末供給量及び窒素流量と粒子温度の関係。

FR (g/min)	500 SLM $\epsilon_p = 0.1$		500 S (K)	1000 S (K)	1500 S (K)	2000 S (K)
	S (K)	K value				
80	658.15	2.931919	658.15	509.15	417.15	375.15
40	760.15	3.93142	760.15	582.15	487.15	405.15
20	809.15	4.408889	809.15	604.15	510.15	428.15
10	828.15	4.592473	828.15	629.15	520.15	425.15
5	829.15	4.602106	829.15	625.15	525.15	425.15

	500	1000	1500	2000
T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)
	1500	899.8357	647.469	551.6156
	1500	935.5349	712.3052	549.6443
	1500	920.7934	718.9023	566.113
	1500	953.6506	723.7575	552.0997
	1500	943.193	732.6919	551.6562

赤外線カメラなど画像タイプの検出方法は一般的に高価であり、実用的ではない。そこで、焦電素子を用いた単視野タイプの計測装置を製作し比較を行ったところ、同一の対象を計測しているにもかかわらず、条件によっては正反対の結果を生み出すことが判明した。本装置を用いて当初の目的である応用計測に進むことも可能であったが、不確定要素を減らし将来性を高めるため、基礎データの収集を続けることにした。具体的には光学バンドパスフィルターやInSb素子の導入により、1.55 μ m/3.9 μ m/3-5 μ m/8-11 μ m/11-14 μ mの幅広い感度域について粉末供給量、二次ガス流量を変化させたときの計測器の応答を調べた。表4.2に測定結果のまとめを示す。

表4.2. 各波長帯における飛行粒子検出の応答結果

温度計仕様	結果
測定方式：狭帯域放射温度計 検出素子：InGaAs 感度波長：1.55 μ m 測定視野：10 mm ϕ	F.R. 増量 \rightarrow 温度上昇 N ₂ 増量 \rightarrow 温度低下
測定方式：サーモカメラ 検出素子：マイクロプロメータ 感度波長：8 - 14 μ m 測定視野：spray 全体	F.R. 減量 \rightarrow 温度上昇 N ₂ 増量 \rightarrow 温度低下
測定方式：放射温度計 検出素子：サーモパイル 感度波長：3.9 μ m 測定視野：3 mm ϕ	W.S. 検出できず HVOF, F.R. 減量 \rightarrow 温度上昇
測定方式：放射温度計 検出素子： 感度波長：8 - 14 μ m 測定視野：3 mm ϕ	F.R. 増量 \rightarrow 温度上昇 (のように見える) N ₂ 増量 \rightarrow 温度低下
波長フィルター (< 11 μ m) 使用	F.R. による温度変化なし N ₂ 増量 \rightarrow 温度低下
測定方式：赤外線素子 検出素子：InSb 感度波長：3 ~ 5 μ m (フィルター使用) 測定視野：1~2 mm ?	F.R. 減量 \rightarrow 温度上昇 N ₂ 増量 \rightarrow 温度低下

二次ガス流量を増加させたときは各感度域とも放射光検出強度に低下が見られ、粒子温度の低下を示す数値計算結果と矛盾しなかった。一方で、粉末供給量を変化させたときには感度域によって正反対の結果を生み出すこともあり、計測視野や燃料中の不完全燃焼カーボンなどが計測に影響を与えている可能性が考えられた。一方で、InSb素子を用いた計測では数値計算結果から1000K以下と考えられる温度領域の粒子を検出することができた。

以上、飛行粒子が当初想定していたよりも低温で飛行していたこと、燃焼炎中の不完全燃焼カーボンなどバックグラウンドノイズが温度計測に影響を与えていることなどが本研究より明らかになった。このため、ウォームスプレー下での低温溶射粒子の計測は当初の想定を超えて困難であったが、数値計算を利用した仮定の元、飛行粒子の温度推定を行うことができた。一方で、検出素子により粉末供給量を変えたときに応答が異なるという問

題が発生した。本問題を矛盾なく説明できるようになるまでは当初計画していたコーティング皮膜特性との関連づけは適当ではないと判断しあえて本研究では踏み込まず、基礎データの収集に時間を割いた。現段階では数値計算結果と矛盾のない素子としてマイクロプロメータもしくはInSbが有力な候補と考えられる。

将来展望としては、ウォームスプレープロセスのみならず、近年研究が盛んになっているコールドスプレープロセスの粒子計測に本装置を応用することが考えられる。コールドスプレーでは燃焼炎による影響を気にする必要がなく、また数百度と考えられる飛行粒子温度も十分今回検討した素子で対応できることが基礎データ収集結果から推測できる。本研究によってプラズマ溶射用に開発された従来のSi素子を用いた高温粒子計測装置に続く溶射粒子計測装置となろう低温粒子計測装置の開発に貢献する貴重な基礎データを得ることができたと考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Kentaro Shinoda, Hideyuki Murakami, Seiji Kuroda, Kohsei Takehara, and Sachio Oki, In situ visualization of impacting phenomena of plasma-sprayed zirconia: from single splat to coating formation, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 17, issue 5-6, 2008, pp. 623-630 (査読有).
- ② Kentaro Shinoda, Hideyuki Murakami, Seiji Kuroda, Sachio Oki, and Kohsei Takehara, In situ visualization of impacting phenomena of plasma-sprayed zirconia: from single splat to coating formation, Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2008, Maastricht, the Netherlands, June 2008, pp. 825-830 (査読無).

[学会発表] (計2件)

- ① Kentaro Shinoda, Hideyuki Murakami, Seiji Kuroda, Kohsei Takehara, In situ monitoring of impact process via high-speed video camera in plasma spraying, Symposium on Improving Reliability and Consistency in Thermal Spray, Montreal, Quebec, Canada December 2-3, 2008 (査読無).
- ② Kentaro Shinoda, Hideyuki Murakami, Seiji Kuroda, Sachio Oki, and Kohsei Takehara, In situ visualization of impacting phenomena of plasma-sprayed zirconia: from single splat to coating formation, International Thermal Spray Conference 2008, Maastricht, the Netherlands, June 2-4, 2008 (査読有).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

篠田 健太郎 (SHINODA KENTARO)
独立行政法人物質・材料研究機構・ハイブリッド材料センター・NIMS ポスドク研究員
研究者番号：10442732

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし