

プラズマプロセッシングによる高性能皮膜生成

高杉道雄*・佐伯節夫**・福政 修**・大崎 堅***

Production of High Quality Coatings by Thermal Plasma Processing

Michio TAKASUGI, Setsuo SAEKI, Osamu FUKUMASA and Katashi ŌSAKI

Abstract

By using the plasma spray gun which has high stability, the thermal plasma spraying of refractory materials (i.e. Al_2O_3 , TiC and ZrC) at pressure of 200 and 760 Torr is studied. The spray gun consists of the local wall constricted type d.c. plasma jet generator and the feed ring to inject coating materials into plasma jet. To characterize the sprayed coatings, SEM and X-ray diffractometer are used.

According to the present results, it is found that sprayed coatings at pressure of 200 Torr are denser than that of 760 Torr, and also found that adhesion of sprayed coatings at pressure of 200 Torr to substrate is stronger than that of 760 Torr. Besides these, the thickness of Al_2O_3 coating is about $20\ \mu\text{m}$ for spraying time 60 sec. Therefore, we have confirmed that low pressure plasma spraying is one of the most available methods to produce high quality coatings of refractory materials.

1. まえがき

近年、プラズマの高温・高活性を材料プロセスや加工に利用するプラズマプロセッシング¹⁾が急速な発展を遂げ、その一部は既に実用化されて、工業生産に重要な役割を果たしつつある。その中で、熱プラズマ²⁾を用いる表面処理³⁾、高温化学反応⁴⁾、超微粒子製造⁵⁾などは特色あるプラズマ応用技術として注目を集めている。

プラズマを用いる皮膜形成法は、低温プラズマプロセスと熱プラズマプロセスに分けられる。前者は半導体プロセスにおけるPCVD法⁶⁾⁷⁾として知られており、

後者としては耐摩耗性、耐蝕性、耐熱性などの特徴を備えた皮膜形成⁸⁾を行うプラズマスプレー法⁹⁾がある。

プラズマスプレー法は、高温高速のプラズマジェット内にスプレー材料を注入し、融解温度あるいはこれに近い温度に加熱しながら基材面に高速溶射するものである。このようなプラズマスプレーは高融点物質、断熱材、超硬物質のライニング¹⁰⁾、純金属や合金の皮膜形成¹¹⁾、セラミックス被覆¹²⁾など広範囲に応用されている。

本研究では、安定化高出力プラズマジェット発生器¹³⁾をプラズマ源とするプラズマスプレーガンを用いて、高融点材料の皮膜生成を行い、その構造解析と特性評価を行った。特に、スプレーガン動作時の雰囲気・圧力を制御し、生成膜に与える影響を求めた。

*大学院電気工学専攻

**電気工学科

***工業短期大学部電気工学科

2. 実験装置及び実験方法

2.1 実験装置

本実験に使用したプラズマ処理装置はFig. 1に示すように、プラズマ源にフィードリングを接続し

たプラズマスプレイガン、スプレイ材料送給のためのスクリーフィーダー、及びスプレイ基板ホルダーとスプレイガン動作中の雰囲気圧力を制御する压力容器からなる。

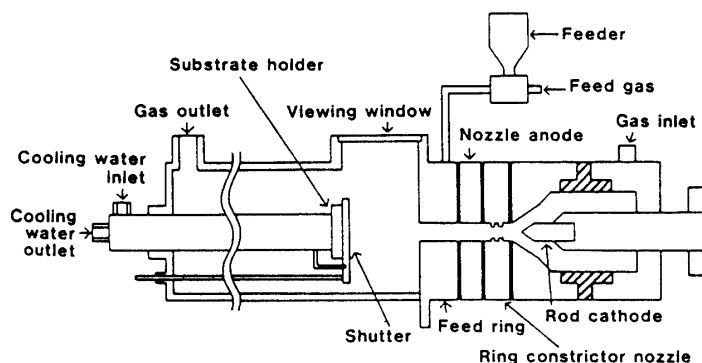


Fig. 1 Schematic view of the plasma processing device.

プラズマ源は、強制伸長アークに局所集束を加えた高出力プラズマジェット発生器である。アークを伸長圧縮する絶縁集束形ノズルは、内径5mm、軸長5mmの銅円筒の両端をBNシート（内径5mm、厚さ0.5mm）を用いて絶縁し、その出口側にノズル形陽極（銅製、内径5mm、軸長5mm）を取り付ける。陽極出口には、軸長2mmのテーパ部を設け、ノズル出口面の直径を6mmとした。アークに局所圧縮を加える集束リング（銅製、内径3mm、軸長1mm）を、集束部入口から1mm及び4mm離れた2箇所にセットした。陰極は、先端を90度に削った直径5mmの2%トリウム入りタンクステン棒で、その先端から絶縁集束部入口までの距離を、2mm一定に保持した。圧力測定孔を、アーク室側壁に設け、動作中の圧力を測定した。なお、作動ガス（アルゴン）は、アーク室後方から渦流として流入させる。

ノズル形陽極出口に接続するフィードリング（真ちゅう製、内径6mm、軸長17.5mm）は、その入口から2.5mm離れた位置に、軸線に対して直交するように対向した2個のスプレイ材料送給口（直径2mm）を有している。フィードリングに流入し、その内壁で拘束された高温高压のプラズマジェット内に注入されたスプレイ材料は、急速に加熱され一部はさらに微粒子化しながら压力容器内に噴射され、断熱膨張を行い速度を増して基板に衝突、積層しスプレイ皮膜を形成する。

陰極ホルダー、アーク室、絶縁集束部、ノズル形陽極、フィードリングに対して各部それぞれ1.6~2.9ℓ/

minの冷却水を供給し、熱損傷を防ぐとともにその温度上昇より熱損失を求めた。

压力容器（真ちゅう製、内径70mm、軸長420mm）壁の互いに直交する位置に観測窓（幅24mm、軸方向長100mm）を設け、容器下部に圧力測定孔を取り付けている。

スプレイ基板は压力容器中心軸上に設置した基板ホルダー（銅製、外径20mm）で支持しジェットに対して垂直に固定する。また、スプレイ時間を制御するため、ホルダー前面にプラズマジェットシャ断用ステンレス板を設置する。

スクリーフィーダーは、容積300cm³のホッパーとその中心軸に保持された縦型スクリー及びホッパー下部に接続した小型サイクロンからなる。小型サイクロンは容積40cm³で、かくはん用スクリーによりスプレイ材料送給の均一化を計っている。

2.2 実験方法

アーク発生用電源は、無負荷電圧140V、容量50kVAのシリコン整流器を用い、安定抵抗によりアーク電流40~120Aを供給する。作動ガスは、純度99.99%のアルゴンを用い、流入圧力4kg/cm²、流量20ℓ/minである。

スプレイ材料には、純度が99.8%の酸化アルミニウム（Al₂O₃）、99.9%の炭化チタン（TiC）、99.8%の炭化ジルコニウム（ZrC）の三種類の粒子を使用する。各々の粒子の粒径分布及び平均粒径は、Al₂O₃で5~25μm13μm、TiCで10~44μm21μm、ZrCで10~53μm22μmで

ある。これらの材料粒子をフィードガス（アルゴン、6 l/min）中に0.5 g/min混入し、プラズマジェット内に送給する。また、スプレイ基板には、直径18mm厚さ0.3mmのアルミニウム板を用いた。

容器圧力は、真空ポンプ（排気速度100 l/min）2台を並列に使い、ニードルバルブにより200~760Torrの範囲に調整した。

スプレイ時の動作条件は、ジェット熱出力3.3~3.6 kW、容器圧力200及び760Torr、フィードリング出口からスプレイ基板までの距離（スプレイ距離）80~140mm、スプレイ時間20~120secである。

基板上の皮膜の形成状態及び膜厚を、走査型電子顕微鏡（SEM）¹⁴⁾によって観察し、その組成はX線回折計¹⁵⁾によって調べた。

また、フィードリング出口から軸方向に2 mm離れた位置のプラズマジェットの温度を、分光器により求めた。同じく60~160mmの範囲に対して、 $W \cdot Re$ （5%）— $W \cdot Re$ （26%）熱電対により軸方向温度分布を測定し、さらに圧力測定用プローブを用いて動圧を求め、プラズマジェットの速度を算出した。

3. 実験結果と考察

3.1 プラズマスプレイガン

プラズマプロセッシング装置には、あらゆる動作条件における安定した動作が要求される。本節では、プラズマスプレイガン動作時の諸特性、特に容器圧力及びフィードガス送給・スプレイ材料（ Al_2O_3 ）送給による影響について述べ、同時にこれらの特性について考察を行う。

3.1.1 電気入力及び熱出力

アーク電圧対アーク電流の関係は、Fig. 2に示すように正特性を示す。電圧上昇率は、容器圧力200Torr及び760Torrに対し、それぞれ0.12V/A、0.15V/Aであり、容器圧力による影響は軽微である。また、フィードガス送給及びスプレイ材料注入時には、フィードガスカットオフ時に比較しての電圧変化率は3%程度に収まっている。このように、いずれの動作条件においても安定かつ有効な電気入力が得られることがわかる。

次に、ジェット熱出力対アーク電流の関係をFig. 3に示す。容器圧力200Torr及び760Torrに対し、ジェット熱出力はそれぞれ1.5~4.3kW、1.0~4.4kWの範囲にあり、アーク電流の増加とともにほぼ直線的に増加する。また、フィードガス送給及びスプレイ材料注入時においても、フィードガスカットオフ時の特性と大

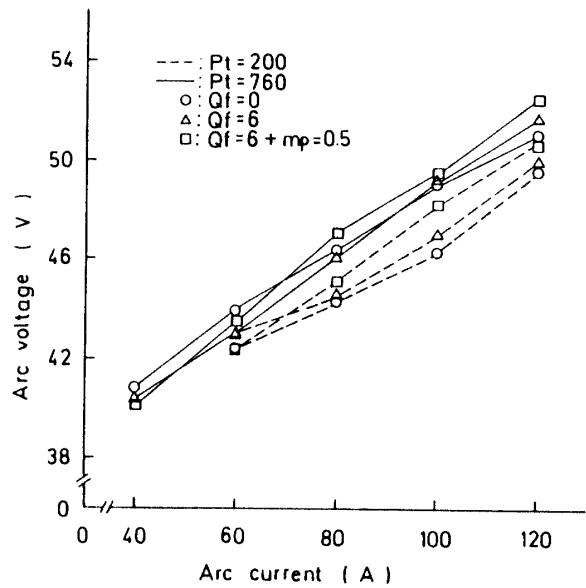


Fig. 2 Arc voltage versus arc current.
 P_t : Vessel pressure (Torr),
 Q_f : Feed gas flow rate (l/min),
 m_p : Powder feed rate (g/min)

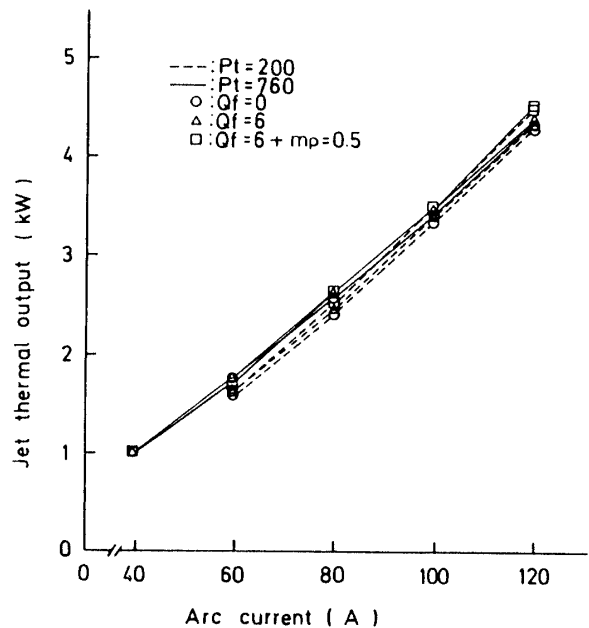


Fig. 3 Jet thermal output versus arc current.
 P_t : Vessel pressure (Torr),
 Q_f : Feed gas flow rate (l/min),
 m_p : Powder feed rate (g/min)

きな変化はない。つまり、ジェット熱出力は、アーク電流のみに依存しており、容易に所要の熱出力を確保できることがわかる。

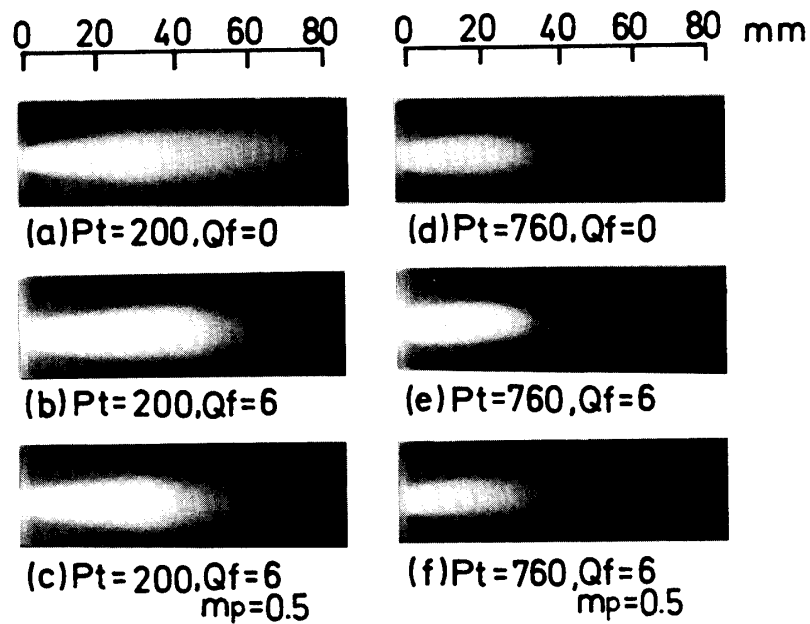


Fig. 4 Photographs of the plasma jet.

P_t : Vessel pressure (Torr),
 Q_f : Feed gas flow rate (l/min),
 m_p : Powder feed rate (g/min)
 Arc current: 100A

3.1.2 プラズマジェットの形状

プラズマジェットのストリル撮影像をFig. 4に示す。容器圧力200Torrの場合、ノズルから噴出したジェットは膨張拡大し、広い高温域を持ち、その後先細りする形状を呈する(a)。フィードガス送給により、軸方向に収縮し、径方向にもわずかに縮む(b)。スプレイ材料注入時にはさらに軸方向への収縮がみられる(c)。これは、フィードガス送給及びスプレイ材料注入により、ジェットへの冷却効果が生じるためであると考えられる。一方、容器圧力760Torrの場合、200Torrの場合に比較して軸方向、径方向ともに収縮しており、高温域が縮小していることがわかる(d)。フィードガス送給及びスプレイ材料注入による変化は、容器圧力200Torrの場合と同様な傾向を示している(e)(f)。

3.1.3 プラズマジェットの温度分布及び速度分布

Fig. 5に、フィードリング出口から軸方向に2mm離れた位置のプラズマジェットの分光学的温度の径方向分布を示す。容器圧力760Torrでフィードガスカットオフ時の温度は、軸線上で約10000Kの最大値をもつ on axis peak特性を示す。これに対して、スプレイ材料を注入すると温度は350~1000K程度低下する。特に、軸線から1.1~2.1mm離れた領域での低下が顕著である。一方、容器圧力200Torrでスプレイ材料注入時の温度

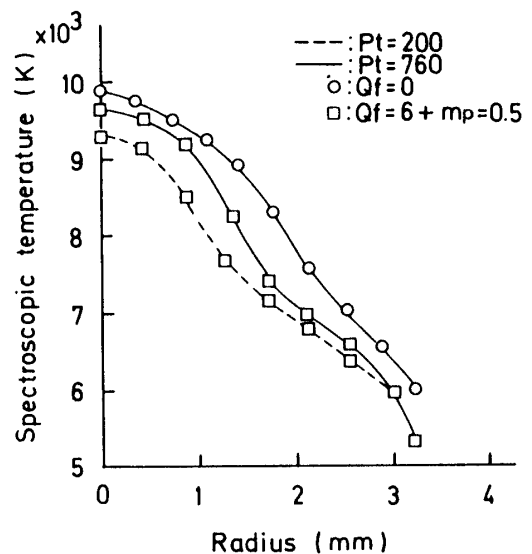


Fig. 5 Radial distributions of spectroscopic temperature.

P_t : Vessel pressure (Torr),
 Q_f : Feed gas flow rate (l/min),
 m_p : Powder feed rate (g/min)
 Arc current: 100A

は、容器圧力760Torrの場合に比較して軸線上で500K程度の低下がみられるが、径方向分布は緩やかになっており、ジェット外周部では、ほぼ同様な温度を示している。

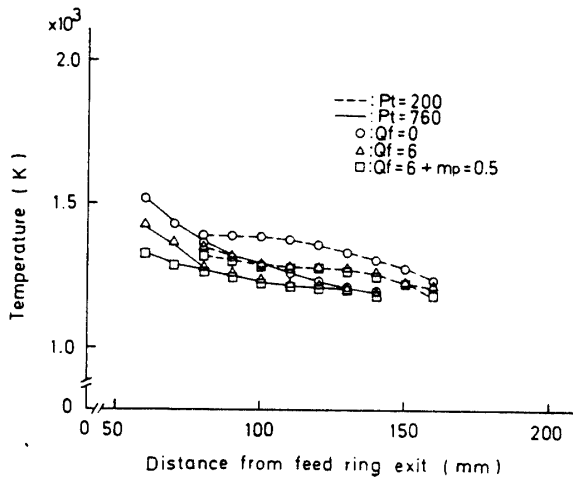


Fig. 6 Axial distributions of the plasma jet temperature on the jet axis.
 P_t : Vessel pressure (Torr),
 Q_f : Feed gas flow rate (l/min),
 m_p : Powder feed rate (g/min)
 Arc current: 100A

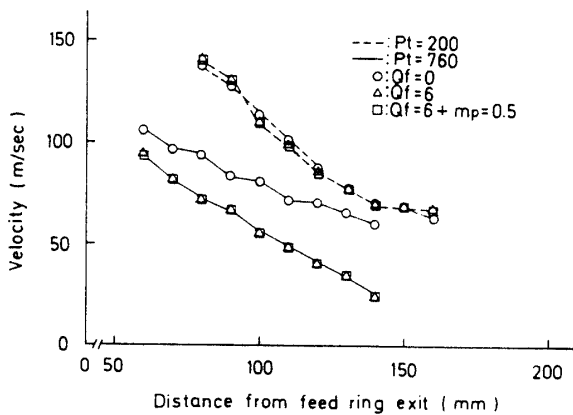


Fig. 7 Axial distributions of the plasma jet velocity on the jet axis.
 P_t : Vessel pressure (Torr),
 Q_f : Feed gas flow rate (l/min),
 m_p : Powder feed rate (g/min)
 Arc current: 100A

次に、スプレー距離80~140mmに対応するプラズマジェットの軸線上の温度分布をFig. 6に、速度分布をFig. 7に示す。

温度分布は、容器圧力200Torr及び760Torrのいずれの場合も、フィードリング出口からの距離が増加するに伴って低下する傾向が見られる。容器圧力200Torrの場合、フィードリング出口からの距離が80~140mmの領域の温度は、フィードガスカットオフ時には1400~1300Kであり、フィードガス送給時には1340~1250Kに下

がり、スプレー材料注入時には同じく1310~1230Kへと低下している。これは、フィードガス及びスプレー材料への熱伝達によるジェットの冷却によるものと考えられる。これに対して、容器圧力760Torrの場合にも、同じ領域の温度は、フィードガスカットオフ時には1360~1190K、フィードガス送給時には1280~1080K、スプレー材料注入時には1280~1070Kを示し、前者と同様な傾向を有している。しかし、容器圧力200Torrの場合に比べ最大120Kの温度低下があり、プラズマジェットの高温度域は容器圧力200Torrの場合の方がより広いことがわかる。

一方、速度分布をみると、容器圧力200Torrの場合、フィードガス送給及びスプレー材料注入による変化は小であり、フィードリング出口からの距離80~140mmの領域で140~70m/secである。これに対して、容器圧力760Torrにおける対応する領域の速度は、フィードガスカットオフ時には110~60m/secに、フィードガス送給及びスプレー材料注入時には95~25m/secに低下している。

以上のように、容器圧力200Torrにおいては760Torrの場合と比較して、スプレー皮膜形成に有効なプラズマジェットの高温度高速域が広いことが示されている。

3.2 スプレー皮膜の特徴

前節に示したような特性をもつプラズマスプレーガンを用い、 Al_2O_3 、TiC、ZrCの三種類の皮膜を生成し、その特性評価を行う。

3.2.1 形成状態

スプレー皮膜断面のSEM写真をFig. 8に示す。容器圧力200Torrの場合は、粒径の小さな粒子が高密度に積層し、ち密な皮膜を形成している。形成粒子の中には粒径1 μm 以下の微粒子も認められる。なお、最大の粒子でもその粒径は Al_2O_3 、TiC、ZrCの各皮膜についてそれぞれ10 μm 、12 μm 、8 μm であり、いずれも注入した材料粒子の平均粒径以下である。これらの粒子は、その表面が円滑化されており、プラズマジェット内において有効な加熱を受け、融解あるいは半融解状態に達しているものと考えられる。一方、容器圧力760Torrの場合は、 Al_2O_3 皮膜及びZrC皮膜については、加熱された粒子が扁平状を呈しながら不均一に積層しており、材料粒子の平均粒径程度の粒子のみで厚い膜が形成されている。TiC皮膜については、容器圧力200Torrの場合と類似しているが、粒子の積層箇所は少なく、形成粒子の形状も材料粒子に近いもので、粒径も10~20 μm 程度のものが多い。

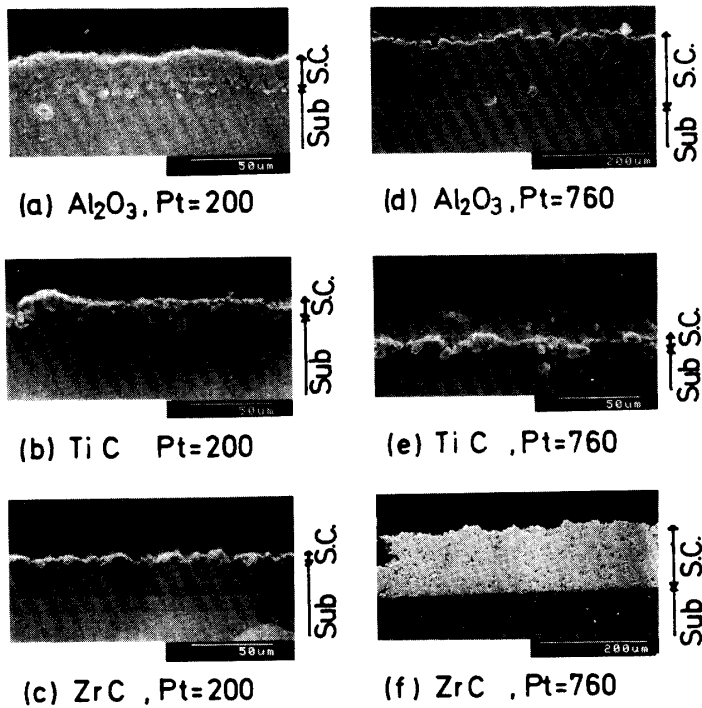


Fig. 8 SEM photographs of the cross section of the plasma sprayed coating.

S. C. : Sprayed coating,
 Sub. : Substrate,
 P_t : Vessel pressure (Torr),
 Spraying distance : 100mm,
 Spraying time : 60sec

膜質についてみると、Al₂O₃皮膜及びZrC皮膜については、容器圧力760Torrの場合、多数の気孔が存在し、さらに厚い膜になるほど亀裂を生じやすい傾向がある。気孔については、Al₂O₃皮膜中の随所にみられ、その径が10μmに達するものもある。ZrC皮膜では数μm程度の小さな気孔が多数存在している。この現象は、容器圧力760Torrの場合はプラズマジェットの外周部を通過した粒子が、不完全融解状態のまま次々と積層していくので、周囲の気体が粒子間に侵入するために生じると考えられる。亀裂については、膜厚の成長がAl₂O₃では200μm程度、ZrC皮膜では50μm程度に達すると生じるものである。ZrC皮膜についてはさらに120μm程度に達すると、はく離する箇所も生じてくる。これらの亀裂やはく離は、皮膜と基板の線膨張係数¹⁶⁾の違いにより生じる残留応力のため発生すると考えられる。

次に、皮膜と基板の密着性¹⁷⁾について考察する。皮膜と基板の密着は、主として基板表面への機械的かみ付きによるもので、これに冶金的結合及び相互拡散等の要因が加わっていると考えられる。Fig. 8の容器圧力200Torrの場合をみると、皮膜は基板へ非常に細かくかみ付いており、密着性が良い。これに比べて容器圧力

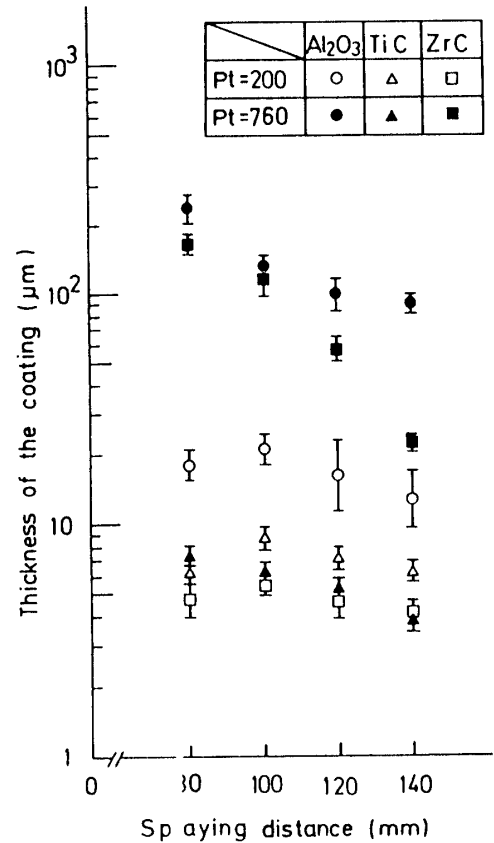


Fig. 9 Relationship between thickness of the plasma sprayed coating and spraying distance.

P_t : Vessel pressure (Torr),
 Spraying time : 60sec

760Torrの場合には、基板表面は滑らかであり、密着性が悪いと考えられる。特にAl₂O₃皮膜においてこの傾向は顕著である。

スプレー時間60sec一定とした場合の膜厚とスプレー距離との関係をFig. 9に示す。容器圧力200Torrの場合、3.1.2及び3.1.3に示したようにプラズマジェットの高温高速域が広範囲にわたるため、粒子は融解されかつ高速で基板に到達し得る。このため、スプレー距離が変動しても、膜厚に与える影響は小であり、スプレー距離80~140の領域で、Al₂O₃、TiC、ZrCの各皮膜の膜厚変動幅はそれぞれ7.3μm、4.5μm、0.8μm以内に収まっている。また、いずれの皮膜においても、スプレー距離100mmで最大膜厚を示しているが、これはスプレー距離が過小になると基板到達時の粒子の速度が大きく、基板と衝突した粒子がさらに飛散するためと考えられる。

一方、容器圧力760Torrの場合、膜厚はスプレー距離の増大に対して減少している。これは3.1.2及び3.1.3で示したようにジェット直径、全長ともに短縮するた

め、粒子の加熱加速が不十分であり、基板到達時の粒子の温度及び速度がスプレー距離の増大に伴って低下するためであると考えられる。

この他、膜厚はスプレー時間にも依存しており、スプレー時間が増すと膜厚は増大する。スプレー距離100mmにおいて Al_2O_3 、TiC、ZrCの各皮膜の膜厚成長速度は、容器圧力200Torrではそれぞれ $0.28\mu\text{m}/\text{sec}$ 、 $0.04\mu\text{m}/\text{sec}$ 、 $0.04\mu\text{m}/\text{sec}$ であり、容器圧力760Torrではそれぞれ $1.8\mu\text{m}/\text{sec}$ 、 $0.04\mu\text{m}/\text{sec}$ 、 $2.0\mu\text{m}/\text{sec}$ である。これより明らかなように、 Al_2O_3 及びZrCの皮膜は容器圧力760Torrの場合に急速な成長が可能である。しかし、前述したようにこの場合の生成皮膜は、気孔が多く弱い弱であり、亀裂やはく離を生じやすいという欠点がある。

3.2.2 組成

Al_2O_3 皮膜と材料粒子のX線回折パターンをFig. 10に示す。材料粒子は六方晶形の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみがみられるが、スプレー皮膜には立方晶形の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ も認められ、六方晶と立方晶の混ざり合った皮膜が生成していることがわかる。なお、電極物質等の不純物の混入は認められなかった。同様にTiC及びZrCについてもX線

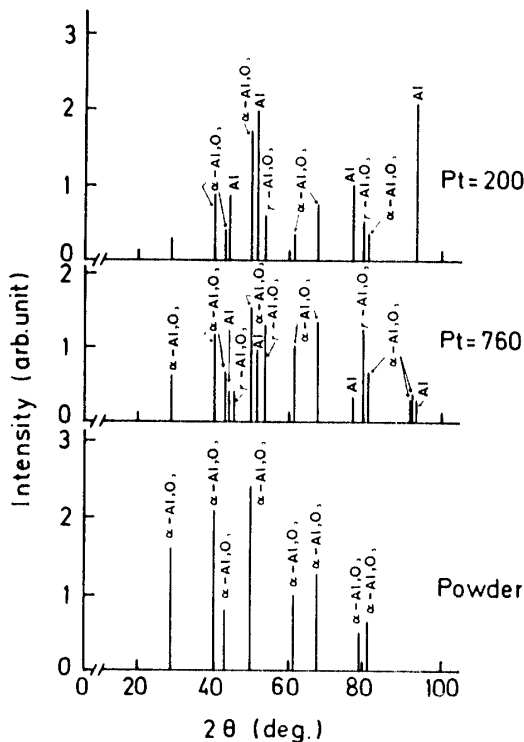


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of the Al_2O_3 coating.

P_t : Vessel pressure (Torr),
Spraying distance: 100mm,
Spraying time: 60sec

回折を行ったが、いずれもスプレー前後でのスプレー材料の物質的変化や不純物の混入は認められなかった。

4. むすび

安定化高出力プラズマジェットを用いるプラズマスプレーガンを構成し、大気圧及び減圧状態において酸化アルミニウム、炭化チタン、炭化ジルコニウムの皮膜生成を行い、その構造を調べた。

本方式は器壁拘束された高温高圧プラズマジェット内にスプレー材料を注入し、急速加熱を行いつつ圧力容器内に噴射して断熱膨張させ、材料微粒子を含む高速ジェットとして基板に衝突させ皮膜生成を行うもので、プラズマジェットの特性を有効に活用できる。

結果を要約すると以下のとおりである。

(1) プラズマスプレーガンは材料注入条件にかかわらず広い圧力範囲にわたって良好な特性を維持しており、特に減圧状態における発生ジェットは広い高温高速域を有し、注入されたスプレー材料の加熱・加速が効果的に行われていることが明らかになった。

(2) 減圧プロセスにおけるスプレー膜は次のような特徴を持つことが確かめられた。

1. 注入された材料粒子はさらに微粒子化されて基板に衝突し、緻密な皮膜が形成される。
2. 膜厚 $5\sim 20\mu\text{m}$ 程度の薄膜が得られる。
3. 基板との密着が良好である。

このように、減圧スプレーによって高性能皮膜の生成が可能であることが確認できた。

今後は、電気・電子的あるいは機械的な面からの皮膜の性能評価、プラズマ・材料粒子間の相互作用の解析を行い、良質で高性能な皮膜を成長させるスプレー条件を明らかにする必要がある。

本研究に御協力いただいた昭和61年度卒業研究学生井上晴恵氏、曾田周作氏、日高啓介氏に感謝する。

参考文献

- 1) 神沢 淳: 化学工業, 47, 413 (1983).
- 2) 電気学会編: 放電ハンドブック, 電気学会 (1974).
- 3) N. Iwamoto: Proc. 7th ICVM, 283 (1982).
- 4) 明石和夫: 化学工学, 47, 440 (1983).
- 5) P. Fanchais et al.: Plasma Chemistry IV (Springer-Verlag, 1983) p.143.
- 6) 飯田進也: 化学工学, 47, 427 (1983).
- 7) 土居 陽: 化学工学, 47, 430 (1983).

- 8) S. Morel : ISPC-7 (1985) p.1155.
- 9) N. N. Rykalin and V. V. Kundov : Pure. Appl. Chem., **48**, 229 (1976).
- 10) M. F. SMITH et al. : Thin Solid Films (CHE), **118**, 23 (1984).
- 11) ヴェ・イ・コスチコフ 他：プラズマ溶射法，ヒソ通信社 (1978) p.68.
- 12) 杉山幸二 他：セラミックス，**16**，155 (1981).
- 13) 大崎 堅 他：昭和60年度電気四学会中国支部連合大会，20209.
- 14) 八木克道 他：応用物理，**55**，1036 (1986).
- 15) 高良和武 他：X線回析技術，東京大学出版会 (1979).
- 16) 日本金属学会編：金属データブック，丸善 (1974).
- 17) 森本純司 他：金属表面技術，**37**，55 (1986).

(昭和62月4月15日受理)