反応性溶射による炭素鋼基材上への AlN 皮膜の作製*

中村 元^{*1}・山田 基宏^{*1}・福本 昌宏^{*2}・安井 利明^{*2}・高橋小弥太^{*3}

Fabrication of Aluminum Nitride Coating onto Carbon Steel Substrate by Reactive Plasma Spraying

Hajime NAKAMURA^{*1}, Motohiro YAMADA^{*1}, Masahiro FUKUMOTO^{*2},
Toshiaki YASUI^{*2} and Koyata TAKAHASHI^{*3}^{*1}Graduate student, Toyohashi University of Technology 1-1, Tempaku-cho Toyohashi Aichi, 441-8580 Japan^{*2}Toyohashi University of Technology 1-1, Tempaku-cho Toyohashi Aichi, 441-8580 Japan^{*3}Toso Corporation 2743-1, Hayakawa, Ayase, Kanagawa, 252-1123 Japan

(Received October 28, 2004, Accepted January 8, 2005)

Aluminum nitride (AlN) is one of the attractive ceramics in respect of its excellent properties. It was possible to fabricate Al/AlN composite coatings onto carbon steel substrate by reactive plasma spray process. However, most of the coatings, which include more nitride phase, peeled off due to the difference of thermal expansion coefficient between AlN and carbon steel. It might be possible to prevent peeling off AlN coatings with fabricating functionally graded AlN coating or formation of Al layer between substrate and AlN coating. To fabricate these coatings, it was necessary to control the nitriding reaction. Thus, nitriding process of aluminum powder in the reactive plasma spray process was investigated. Then the coatings were fabricated with changing nitrogen flow rate in the plasma gas. Although it was difficult to fabricate functionally graded AlN coating, it was possible to prevent the peeling off the coatings with formation of Al layer between carbon steel substrate and AlN layer on the surface of the coatings.

1. 緒 言

窒化アルミニウム (AlN) は、高い熱伝導性 (320 W/mK) や優れた耐食性を有することから、放熱部材や半導体製造装置のような化学的耐久性が必要な部品などに用いられている¹⁾。構造用材料としての AlN は、通常焼結法により作製されるため、大型製品の作製は極めて困難である¹⁾。必要部位への厚膜形成が可能であれば、大面積の耐食・放熱性が必要な製品への応用が期待できる。

著者らは、これまでの研究において純 Al 粉末を用いた反応性 RF プラズマ溶射により、汎用金属である炭素鋼基材 (S45C) 上への Al/AlN 複合皮膜の作製を進めてきた²⁾。Al/AlN 複合皮膜は皮膜中の窒化物含有量の増加に伴い、皮膜-基材間の熱膨張係数差が大きくなるために、溶射後の冷却過程において、基材が収縮する際に皮膜の剥離が生じる。この熱膨張係数差に起因する皮膜剥離を抑制するためには、延性の高い Al 層を皮膜-基材間に形成し、基材収縮時の内部応力を緩和させることが効果的であると考えられる。そこで、本研究では溶射皮膜中の基材界面付近を Al 組成とし、表面を AlN 組成とする傾斜組成皮膜、または二層膜を形成することで、皮膜剥離を抑制し、窒化物含有量の高い Al/AlN 皮膜の作製を目的とした。

基材界面付近に Al 層を有する AlN 皮膜を作製するためには、皮膜形成中における Al 粒子の窒化反応の制御が重要になる。そこで、反応性 RF プラズマ溶射における Al の窒化反応過程を検証し、その結果をもとに窒化反応を制御するた

めの条件の選定を行った。

2. 実験方法および供試材料

Fig. 1 に実験装置の模式図を示す。皮膜作製実験は(a)高周波 (RF) 熱プラズマ溶射装置を使用した。本装置はプラズマ中心軸に粉末供給が可能であり、反応性溶射に有利な特徴を有している。粒子捕集実験は、基材固定台を取り外し、図(b)に示すように基材を設置する部位にアルミナ (Al₂O₃) 製の耐熱チューブを設置し、チャンバー内下部に設置したグラファイト製の耐熱容器を用いて粒子を捕集する。

実験条件を Table 1 に示す。プラズマガスとして Ar, N₂ 混合ガスを使用し、プラズマガス中の N₂ 分率を変化させることにより窒化反応を制御した。溶射用粉末には市販の純 Al 粉末 (平均粒径 3 μm) を用いた。基材には、15×15×5

Fig. 1 Schematic diagram. (a) RF plasma spray apparatus (b) particle collector

* 平成16年10月28日 第45回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 豊橋技術科学大学 (院) (〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町 1-1)

^{*2} 豊橋技術科学大学 (〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町 1-1)

^{*3} 東ソー株式会社 (〒252-1123 神奈川県綾瀬市早川2743-1)

Table 1 Experimental conditions for investigation of nitriding process and fabrication of the coatings

RF power	3.0 kW
N ₂ ratio in Plasma gas	0–10%
Carrier gas flow rate (Ar)	3 l/min
Spraying time	10 min
Spraying distance	180 mm
Chamber pressure	9.5 kPa

(mm) の S45C 平板を使用し、濡れ性を向上させるために表面にショットブラスト処理を施した。基材上に均一な厚みの皮膜を得るために、基材固定台を X-Y 駆動装置により移動制御を行った。また、溶射時の熱による基材の過度な膨張を抑制するために、水冷式の基材冷却台を使用し基材裏面の冷却を行った。

捕集粒子および作製皮膜の評価は、X 線回折 (XRD) による相の同定、走査型電子顕微鏡 (SEM) による断面組織の観察、およびマイクロビッカース硬さ試験機による皮膜断面硬度の測定によって行った。

3. 実験結果

3.1 窒化反応の基礎検討

窒化反応を能動的に制御するため、溶射粒子のプラズマ内飛行中、および基材堆積後の窒化反応の進行を明らかにする基礎実験を行った。プラズマガス中の窒素比率は 1~10% まで変化させた。堆積後の窒化反応は、窒素プラズマ内に Al 皮膜 (膜厚 100 μm) を施した基材を設置しプラズマ窒化することで評価した。また、飛行中の窒化反応は、溶射粒子をプラズマから十分距離を置いた位置にて 10 分間粒子捕集し、得られた粒子について評価を行った。

Fig. 2 に窒素比率 10% の条件でプラズマ窒化を行った皮膜の X 線回折結果を示す。皮膜は AlN のみのピークを示しており、窒化反応が起こっていることが確認された。窒素比率 1% から 1% 刻みで 10% まで変化させたが 10% で初めて窒化反応が起こった。したがって、粒子は窒素比率 10% 以上の条件で皮膜形成後にも窒化することが分かった。

粒子捕集実験では、5% 未満の条件において、粒子は耐熱チューブの内部に固着し捕集することはできなかった。固着物を分析した結果 Al の状態で固着していることが分かった。

窒素比率 5% 以上の条件では、一部の粒子は耐熱チューブ内に固着するが、粒子を捕集することができた。また、窒素比率を増加させることにより、Al のチューブ内への固着は減少することがわかった。**Fig. 3** に窒素比率 5% の条件で捕集した粒子の X 線回折結果を示す。ピークは AlN のみで、捕集した粒子は全て窒化していることが分かった。また、窒素比率 5% 以上の条件での捕集粒子に対しても X 線回折を行ったところ、同様に全ての粒子が窒化していることが確認された。

これらの実験結果から、窒素比率が 5% 以上の条件では、飛行中に粒子が窒化し、10% 以上の条件では、堆積後

Fig. 2 XRD pattern of the nitride coating. (N₂ ratio in plasma gas: 10%)

Fig. 3 XRD pattern of the collected particle. (N₂ ratio in plasma gas: 5%)

Fig. 4 Increase method of N₂ ratio in plasma gas. (a) linearly (b) stair step

に全ての粒子が窒化するとの知見が得られた。

3.2 基材界面付近に Al 層を有する AlN 皮膜の作製

溶射粒子の窒化反応の基礎実験からプラズマガス中の窒素比率が 5~10% の間にて窒化反応を制御可能であることが分かった。そこで基材界面は Al、表面層は AlN の組成となる皮膜を作製するために、プラズマ中の窒素比率を溶射時間の経過とともに上昇させて実験を行った。その上昇方法を **Fig. 4** に示す。図中の実験条件①, ②, ③は窒素比率を直線的に上昇, ④, ⑤, ⑥では窒素比率を段階的に上昇させて実験を行った。

実験条件①の条件で作製した皮膜の断面組織写真を **Fig. 5** に示す。図の中央にある亀裂は溶射後に基材が冷却する過程において生じたものである。②, ③も同様に剥離が生じた。**Fig. 6** に剥離した皮膜の基材界面側の X 線回折結果を示す。組成は AlN のみで構成されており Al は確認されなかった。この結果から、窒化反応が基材界面部にまで到達し、傾斜組成とならなかったため、剥離が生じたと考えられる。

一方、実験条件④, ⑤, ⑥のように、窒素比率を段階的に増加する条件では、作製された皮膜は全て剥離が生じなかった。しかし、⑥のように窒素比率が低い条件では、皮膜表面

Fig. 5 Cross section microstructure of the coating. (Experiment ①: Peeled after spraying)

Fig. 6 XRD pattern of the coating. (Experiment ①: Back surface of peeled coating)

Fig. 7 Cross section microstructure of the coating. (Experiment ④)

は多孔質で少しの衝撃で崩れてしまう脆い状態であった。実験条件④、⑤のように窒素比率の高い条件で作製した皮膜は、比較的緻密で崩れることはなかった。

実験条件④にて作製した皮膜の断面組織写真を Fig. 7 に、X 線回折結果を Fig. 8 に示す。断面観察結果から、皮膜の剥離は生じず基材に密着していることが分かる。また、組成は Al と AlN の複合組織であることがわかった。窒素比率 0 % の条件にて溶射することにより、基材界面に Al 層を得ることができたため、剥離が抑制されたと考えられる。Fig. 9 に皮膜断面の硬さ試験結果を示す。硬さ試験結果から皮膜は

Fig. 8 XRD pattern of the coating. (Experiment ④)

Fig. 9 Relation between distance from surface and hardness.

二層に分かれていることが明らかとなった。皮膜表面付近の硬さは平均 514 (Hv) であることから AlN を主とした組織であり、基材界面付近は平均 45 (Hv) であることから、Al を主とした層であると考えられる。これらの結果から AlN を主とした表面層と Al を主とした中間層により形成された二層皮膜であることが分かった。これらの実験結果から、Al は皮膜と基材との結合材としての機能を果たしていることがわかった。

4. 結 言

1) 基礎実験から、溶射粒子は飛行中・堆積後ともに窒化反応が起こっていることが分かった。したがって、界面での Al 層を形成するためには窒素比率 0 % の条件が必要である。

2) プラズマガス中に窒素を導入すると、飛行中ならびに堆積後の窒化が重なり、AlN 化してしまう。そのために、Al から AlN へ傾斜的に組成が変化する皮膜形成はできなかったが、Al/AlN 二層膜の作製に成功した。この二層膜において十分な密着強度を有する皮膜を得ることができた。

〔文 献〕

- 1) 一ノ瀬 昇, 桑原秀行: ナイトライドセラミックス, 日刊工業新聞社, 東京, (1998).
- 2) M. Fukumoto, M. Yamada, T. Yasui and K. Takahashi: *Proc. ITSC 2004*, Osaka, Japan, 2004, CD.