反応性 RF プラズマ溶射による金属基材上への窒化アルミニウム皮膜の作製*

福本昌宏**, 中村 元***, 山田基宏***, 安井利明**, 高橋小弥太****

Fabrication of Aluminum Nitride Coating onto metal substrate by Reactive RF Plasma Spraying

by FUKUMOTO Masahiro**, NAKAMURA Hajime***, YAMADA Motohiro***,
YASUI Toshiaki** and TAKAHASHI Koyata****

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 RF plasma spray process. However, most of the coatings peeled off due to the difference of thermal expansion coefficient between AlN and carbon steel. It might be possible to prevent peeling of AlN coatings with 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 RF 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 of the coatings with formation of Al layer between carbon steel substrate and AlN layer on the surface of the coatings.

Key Words: Aluminum nitride, Reactive RF plasma spraying, AlN coating, Nitriding

1. 緒 言

窒化アルミニウム(AlN)は、高い熱伝導性(320W/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¹⁻⁷⁾。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⁷⁻¹⁰⁾、大型製品の作製は極めて困難である。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上への Al/AlN 複合皮膜の作製が可能であることを明らかにした¹¹⁻¹³⁾。Al/AlN 複合皮膜は皮膜中の窒化物含有量の増加に伴い、皮膜と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。この熱膨張係数の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 層を皮膜と基材間に形成し、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¹⁴⁾。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 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、Fig.1(b)に示すアルミナ(Al_2O_3)製で長さ 250mm の耐熱チューブをプラズマの影響が小さい溶射距離 270mm の位置に設置し、チャンバー内下部(溶射距離 520mm)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した。

実験条件を Table 1 に示す。プラズマガスとして Ar と N_2 混合ガスを使用した。Ar に対する N_2 比率を変化させることにより窒化反応を制御した。また、ガス流量の変化に伴い電流及び電圧を調整し、RF 入力電力を 3kW 一定として実験を行った。溶射用粉末には市販の純 Al 粉末(平均粒径 $3\mu\text{m}$)を用いた。基材には、15mm×15mm×5mm 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

*原稿受付 平成 17 年 5 月 30 日

**正 員 豊橋技術科学大学 Member, Toyohashi Univ. of Technology

***学生員 豊橋技術科学大学(院) Student Member, Toyohashi Univ. of Tech., Graduate student

**** 東ソー(株) Tosoh Co. Ltd

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system. (a) RF plasma spray apparatus, (b) particle collector.

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 線回折による相の同定、走査型電子顕微鏡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。堆積後の窒化反応を調べるために、Al 皮膜(膜厚 100 μ m)を施した基材を RF 熱プラズマ溶射装置内に設置し、溶射粒子を投入しないで 10 分間のプラズマ窒化を行い、その皮膜を評価した。また、飛行中の窒化反応は、基材位置に Fig. 1(b)に示した粒子捕集装置を用いて 10 分間粒子捕集し、得られた粒子について評価を行った。共に、プラズマガス中の窒素流量を 0.1~4.0 l/min まで変化させた。

Fig. 2 に窒素流量 1.0 l/min 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、窒化反応が起きていることを確認した。しかし、窒素流量 1.0 l/min 未満では、窒化反応を確認できなかった。したがって、粒子は窒素流量 1.0 l/min 以上の条件で皮膜形成後にも窒化することが分かった。

Table 1 Experimental conditions

RF power	3.0 kW
Plasma gas flow rate	Ar: 10 l/min N ₂ : 0 – 4.0 l/min
Carrier gas flow rate	Ar: 3.0 l/min
Chamber pressure	9.5 kPa
Spraying Distance	180 mm
Spraying time	10 min

Fig. 2 XRD pattern of the nitride coating. (N₂ 1l/min)

Fig. 3 XRD pattern of the collected particle. (N₂ : 0.5l/min)

粒子捕集実験では、窒素流量 0.5 l/min 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。

窒素流量 0.5 l/min 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、窒素流量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 0.5 l/min 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、窒素流量 0.5 l/min 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。AlN は融点をもたずに分解することから、飛行中に窒化反応を起こし、AlN を形成した粒子はチューブ内部に堆積することなく捕集もしくは分解され、チューブ内へは固着しない。これに対し、未反応の Al 液滴は

チューブ内に堆積し、固着したと考えられる。

これらの実験結果から、粒子が飛行中に窒化するために必要な窒素流量は 0.5 l/min 以上であり、基材上で窒化物を形成するために必要な窒素流量は 1.0 l/min 以上であるとの知見が得られた。

3.2 溶射粒子偏平挙動

前項の実験から、溶射粒子は飛行中にも窒化することがわかった。本項では窒化した飛行粒子が基材堆積時に起こす偏平挙動について調査した¹⁵⁻¹⁷⁾。

Fig. 4 に窒素流量 0.5 l/min の条件にて鏡面仕上げした基材上に捕集した粒子外観を示す。この条件では粒子はディスク状に堆積していた。3-1 項の実験から窒素流量 0.5 l/min の条件で、粒子は窒化するという結果が得られたが、本項では溶射距離を 180mm と短くしており、また溶射時間も 2s と短いため、粒子は溶融 Al の状態で堆積したと考えられる。すなわち、粒子捕集実験においては最低部に到達するまでの粒子飛行時間が長く、アルミニウムの窒化反応は発熱反応^{18,19)}であることから粒子が飛行中に十分窒化した状態で捕集されるのに対し、粒子扁平では基材衝突時に溶融粒子が急冷凝固するため、窒化反応がその時点で終了し、粒子表面の一部に窒化物を含んだ溶融 Al の状態で堆積したと考えられる。

Fig. 5 に窒素流量 4.0 l/min の条件にて捕集した堆積直後の粒子を示す。外殻が割れ、内部の融液が流出した状態での粒子扁平が認められた。この結果も前と同様の理由で、溶射距離、溶射時間が共に短いため、完全な粒子の窒化が起らなかったものと考えられる。しかし、図から割れた外殻のようなものが確認されている。これは、飛行中に完全に粒子が窒化しなかったものの、表面のみが窒化し硬化した AlN 外殻が衝突時に破碎されると同時に、内部の未反応の Al が流出したため図のような状態になったと考えられる。

3-1 項の結果から、プラズマガス中の窒素流量が 0.5 l/min 以上ならば粒子は飛行中に窒化し、1.0 l/min 以上の条件では堆積後にも窒化反応が起こることが分かった。また、粒子扁平挙動の結果もまとめると以下のように皮膜形成が進行すると推測される。

- 1) 溶射粒子は飛行中に溶融
- 2) 溶射粒子表面が部分的に窒化
- 3) 溶射粒子表面が全て窒化
- 4) 基材衝突時に AlN の外殻が破碎し未反応 Al が流出
- 5) 窒化反応時の熱により堆積後の AlN が成長
- 6) 溶射粒子が堆積することで皮膜内部に AlN 分散相を形成
- 7) 全ての堆積 Al が窒化し、AlN 皮膜を形成

以上の機構による Al/AlN 複合皮膜の形成過程を模式図として Fig. 6 に示す。

Fig. 4 SEM image of the particles. (N₂ : 0.5 l/min)

Fig. 5 SEM image of the particles. (N₂ : 4 l/min)

Fig. 6 Nitride process of flight particle.

3.3 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流量 0.5~1.0 l/min 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、プラズマ中の窒素流量を溶射時間の経過とともに増加させて実験を行った。窒素流量増加方法を Fig. 7 に示す。図中の実験条件①,②,③は窒素流量を直線的に、④,⑤,⑥では窒素流量を段階的に増加させて実験を行った。皮膜の堆積速度は両条件共に 30~50 μm/min 程度であり、いずれも基材裏面を冷却台により冷却した条件で行った。

実験条件①の条件で作製した皮膜の断面組織を Fig. 8 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. 7 Increase method of N_2 ratio in plasma gas.

Fig. 8 Cross section microstructure of the coating. (Experiment ①: Peeled after spraying)

Fig. 9 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。この原因として、アルミニウムの窒化反応は発熱反応であり、皮膜表面で起こった窒化反応が、燃焼合成²⁰⁾と同様の過程で基材界面まで至ったものであると考えられる。

一方、実験条件④、⑤、⑥のように、窒素流量を段階的に増加し、漸変組成となるように作製された皮膜は全て剥離が生じなかった。しかし、⑥のように窒素流量が低い条件では、皮膜表面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のように窒素流量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を Fig. 10 に X 線回折結果を Fig. 11 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。皮膜表面は CVD など気相合成法で作製された皮膜によく観察される柱状構造が見られる。これは基材上での窒化反応に伴う結晶成長によるものであると考えられる。また、組成は Al と AlN の複合組織であることがわかった。窒素流量 0 l/min 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. 12 に実験条件④にて作製した皮膜の断面の硬さ試験結果を示す。硬さ試験結果から皮膜は二層に分かれている

Fig. 9 XRD pattern of the coating. (Experiment ①: Back surface of peeled coating)

Fig. 10 Cross section microstructure of the coating. (Experiment ④)

Fig. 11 XRD pattern of the coating. (Experiment ④)

Fig. 12 Relation between distance from surface and hardness.

ことが明らかとなった。皮膜表面付近の硬さは平均 514Hv 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 45Hv 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。Fig.10 において、これらの界面と見られる付近にクラック状のものが見られるが、これは Al と AlN の熱膨張係数の差によるものであると考えられる。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) プラズマガス中の窒素流量 0.5l/min 以上では、一部の溶射粒子は飛行中に窒化し、また窒素流量 1.0l/min 以上の条件では堆積後にも窒化することが分かった。
- 2) プラズマガス中の窒素流量を直線的に上昇させる方法では、基材界面まで窒化反応が及んでしまい、AlN 皮膜と基材界面付近に Al 層を形成することができなかったため、皮膜の剥離を抑制することはできなかった。
- 3) プラズマガス中の窒素流量を段階的に上昇させる方法で、AlN 皮膜と基材界面に Al 層をもつ、Al/AlN 二層膜の作製に成功した。この二層膜の形成によって皮膜の剥離を抑制し、金属基材上への皮膜形成を可能とした。

参考文献

- 1) H. O. Pierson: Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, (Noyes Publications, New Jersey, USA, 1996) pp. 237-239.
- 2) S. Gredelj, A. R. Gerson, S. Kumar and N. S. McIntyre: Plasma nitriding and in situ characterisation of aluminium, Applied Surface Science, 199 (2002) 234-247.
- 3) E. I. Meletis and S. Yan: Formation of aluminum nitride by intensified plasma ion nitriding, Journal of Vacuum Science and Technology A, 9-4 (1991) 2279-2284.
- 4) A. Miyazaki, Y. Nakamura and K. Oshima: Corrosion by plasma excited fluoride gases, Ceramics, 30-11 (1995) pp.999-1001. (in Japanese)
- 5) H. Fujimori, Y. Tamura, A. Harita, K. Ioku, M. Kakihana, M. Yoshimura and S. Goto: Corrosion Resistance of Aluminum Nitride as Semiconductor Equipment Parts Studied by Micro-Raman Spectroscopy, Journal of the Ceramic Society of Japan, 111-12 (2003) 935-938. (in Japanese)
- 6) W. Werdecker and F. Aldinger: Aluminum Nitride-An Alternative Ceramic Substrate for High Power Applications in Microcircuits, IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology, 7-4 (1984) 399-404.
- 7) Y. Kurokawa, K. Utsumi, H. Takamizawa, T. Kamata and S. Noguchi: AlN Substrates with High Thermal Conductivity, IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, 8-2 (1985) 247-252.
- 8) T. Shirakami, K. Urabe, H. Nakano, T. Meguro, K. Komeya and N. H. Kim: Microstructural Evolution during Sintering of Aluminum Nitride Ceramics Doped with Alumina and Yttria, Journal of American Ceramic Society, 84-3 (2001) 631-635.
- 9) K. Komeya and H. Inoue: The effect of particle size of AlN and composition on sintering with nitriding reaction of the system AlN-Al, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 17-3 (1970) 108-115.
- 10) S. Matsuo, K. Komeya and Y. Matsuki: Sintering in the system AlN-Al in nitrogen gas, Journal of the Ceramic Association Japan, 73-2 (1965) 82-86. (in Japanese)
- 11) M. Fukumoto, M. Yamada and T. Yasui: Fabrication of aluminum nitride coating by reactive RF plasma spray process, Proc. ITSC-2004, (2004.5) CD.
- 12) M. Yamada, H. Nakamura, M. Fukumoto, T. Yasui and K. Takahashi: Fabrication of Aluminum Nitride Coating by Reactive RF Plasma Spraying, Quarterly J. of The Japan Welding Society, 23-1 (2005), 143-149. (in Japanese)
- 13) H. Nakamura, M. Yamada, M. Fukumoto, T. Yasui and K. Takahashi: Fabrication of Aluminum Nitride Coating onto Carbon Steel Substrate by Reactive Plasma Spraying, Journal of Vacuum Society of Japan, 45-3 (2005) 223-225. (in Japanese)
- 14) J.C. Oliveira, A. Cavaleiro and M.T. Vieira: Influence of Al(Er) interlayer on the mechanical properties of AlN(Er) coatings, Surface and Coatings Technology, 152(2002) 466-470.
- 15) Y. Tsunekawa, M. Okumiya, T. Kobayashi, M. Okuda and M. Fukumoto: Chromium-nitride in situ composites with a compositional gradient formed by reactive DC plasma spraying, Journal of Thermal Spray Technology, 5-2 (1996) 139-144.
- 16) Y. Tsunekawa, M. Okumiya, M. Okuda and M. Fukumoto: Reaction of metal droplets during flight and on substrate in reactive low pressure DC plasma spraying, Proc. Eleventh International Conference on Surface Modification Technologies, (1997) 234-245.
- 17) Y. Tsunekawa, M. Hiromura and M. Okumiya: Nitride Formation in Synthesis of Titanium Aluminide Matrix Composite Coatings by Reactive RF Plasma Spraying, Journal of Thermal Spray Technology, 9-1 (2000) 83-89.
- 18) K. Komeya: Aluminum Nitride Ceramics – Historical Review and Future Trend, Ceramics, 26-8 (1991) 725-732 (in Japanese).
- 19) M. Yamada, T. Yasui, M. Fukumoto and K. Takahashi: Nitridation and Formation Process of Aluminum Nitride Coatings by Reactive RF Plasma Spraying, Thin Solid Films, to be published in 2006.
- 20) V. V. Zakorzhnevskii, I. P. Borovinskaya and N. V. Sachkova: Combustion Synthesis of Aluminum Nitride, Inorganic Materials, 38-11 (2002) 1131-1140.