**連載
講義****プラズマ利用技術の基礎 (II)****熱プラズマとその応用***

児 島 慶 享**

Fundamentals of Plasma Processing**Thermal Plasma Process and it's Application***

by Yoshitaka Kojima**

キーワード：熱プラズマ，高周波プラズマ，直流プラズマ，プラズマ溶射，減圧雰囲気中溶射，耐食コーティング，遮熱コーティング，ガスタービン

1. 緒 言

プラズマを応用した材料合成，コーティングは現在盛んに行なわれており，これらのプロセスに用いられるプラズマは，電子の温度が数万度と高く，気体温度が数百度の「非平衡プラズマ」と，電子と気体の温度がほぼ平衡し，その温度が数千度の「熱プラズマ」とがある。「非平衡プラズマ」は低圧気中放電で形成される。放電による「非平衡プラズマ」は半導体分野でイオンプレーティング，スパッタリング法などがドライプロセスとして多用されている。また化学蒸着 (Chemical Vapor Deposition: CVD) と組み合わせたプラズマ CVD は TiC や TiN などの化合物のコーティング方法として注目され，工具等の硬質被覆の形成分野等にも利用されている。一方，本報で述べる「熱プラズマ」の特徴は，1) プラズマ全体が高温で熱容量が大きく，被処理品をすばやく加熱できる，2) 活性種の生成が容易であり，化学反応の速度を促進する，3) プラズマの作動ガスの種類

を変えることにより，雰囲気を選べる等がある¹⁾。このような特徴を有する「熱プラズマ」は，材料合成，溶接，切断，溶射等の種々の分野に応用されている。本報では，このような「熱プラズマ」を用いた材料合成，溶射について説明する。特に，溶射についてはその特長および応用例について詳しく述べる

2. 熱プラズマ応用プロセス

熱プラズマ応用プロセスに用いられるプラズマ発生部は直流プラズマトーチと高周波プラズマトーチがある。図 1 は直流プラズマトーチの原理を示す。水冷された陽極と陰極との間でアーク放電を発生させ，作動ガス (例えば Ar, N₂, He) を用い熱プラズマを形成し，陽極ノズルからプラズマジェットを吹き出させる。図 2 はプラズマジェットの温度，及び速度分野の計算値を示す²⁾。図 3a), b) はこのようなプラズマジェットを用いたプラズマ溶射の概略を示す。図 3a) ではプラズマトーチの内部の陰極 (W) と陽極 (Cu) の間でアーク放電を生じさせるものである。得られた高温，高速のプラズマジェット中に金属，セラミックス等の粉末を投入し，プラズマジェッ

*原稿受付 平成 3 年 2 月 25 日

** (株)日立製作所日立研究所 Hitachi Research Lab. Hitachi, Ltd.

図1 直流プラズマトーチの原理

図2 直流プラズマジェットの温度及び速度分布

図3 直流プラズマによる皮膜形成 a), b)

図4 高周波プラズマトーチの原理

ト中で粉末を加熱・溶融させ、被処理品である基材表面に吹き付け皮膜を得る。この場合、プラズマジェットから基材への入熱は少なく、例えばプラスチック製基材への溶射も可能である。図3b)ではプラズマトーチを陰極とし、被処理品を陽極としてその間でアーク放電を生じせしめ、作動ガスによってプラズマを形成する。この方法でもプラズマ中に金属、金属とセラミックの複合粉末を投入し、プラズマ中で加熱、溶融させ、基材表面に皮膜を形成する。しかし、この方法は、図3a)のプラズマ溶射と異なり、プラズマから基材への入熱が大きく、基材或いは皮膜の表面を一部溶融させながら皮膜を形成する。従って、この方法は肉盛の一種であり、PTA

図5 高周波プラズマ内の温度及び速度分布

(Plasma Transfer Arc)法と呼ばれている。しかしPTAでは通常肉盛に比べ、基材或いは皮膜の溶け込みが少なくすることができ、基材との希釈部が少なくすることができる。

図4は高周波プラズマトーチの原理を示す¹⁾。Cu等の高周波誘導コイルで発生させたプラズマ中にガスを導入し、図5に示したようなプラズマを得る²⁾。このような高周波プラズマは図6に示すように、プ

図 6 高周波プラズマによる石英ファイバー素材の合成

図 7 ハイブリット CVD プラズマトーチの概要

図 8 減圧雰囲気中プラズマ溶射装置の概要

ラズマ中に原料粉末、或いは原料ガスを導入して化合物の合成に利用される。この方法の特徴としては高周波コイルでプラズマを形成し、Cu や W 等の電極を用いないためプラズマ中に電極材料の混入が無いことがあげられる。従って、Cu や W の不純物の混入の無い高周波プラズマ法は例えば不純物の混入をきらう石英ファイバーの合成に応用されている⁴⁾。又、種々に機能性材料の合成も試みられており、図 7 に示すような高周波プラズマと直流プラズマを組み合わせたハイブリット化トーチで通常の合成法では作製が困難な C-BN の合成も検討されている⁵⁾。

3. プラズマ溶射、及びその応用

溶射装置は前述のようにプラズマ発生電源から直流方式と高周波方式とに大別される。現在、溶射では直流方式が工業的に数多く利用されている。直流方式の溶射装置の基本構成を図 8⁶⁾に示す。この装置は減圧雰囲気中溶射 (Low Pressure Plasma Spray: LPPS 或いは Vacuum Plasma Spray: VPS) 装置である。装置はプラズマトーチ、電源、制御装置、粉末供給装置等から成り、LPPS ではチャンバー、排気装置等が必要となる。この方法では、チャンバー内を 10^{-2} Torr まで排気した後、プラズマジェットを発生させ、溶射中は排気量を調整することにより 100~600Torr の減圧保護雰囲気中で溶射する。大気中で行なうプラズマ溶射に比べその特徴は、1) プラズマジェット中への空気の混入が防止できる。2) プラズマジェットの高温領域の拡大。3) プラズマ

図 9 Al-30%Si 合金の断面組織

ジェット的高速化等があげられる。このような特徴を有する減圧雰囲気中溶射では非酸化性保護雰囲気中で溶射できるため、酸化され易い金属、或いは酸化され易い元素を含む合金の溶射中の酸化を防止することができ、酸化物スケール等を含まない緻密な皮膜が得られる。又、溶射は数 μm から数十 μm の溶射粉末を加熱、熔融させ、基材の表面に衝突させるものであり、通常の溶解した合金材に比べ粉末粒子は急冷凝固される。その結果、析出物、結晶粒の微細化の効果が期待できる。更に、プラズマジェットの化学反応性に富んだ性質を利用した溶射も可能になる。このような効果により、従来の製造法では得られなかった新しい特性を有した皮膜、材料を得ることができる。また、セラミックス、或いはセラミックスと金属との複合体粉末を用いることも可能である。皮膜の厚さは数十 μm から数mmまで可能であり、その用途としては耐食、耐熱、耐摩耗で代表される表面処理分野、或いは、電気特性、触媒特性等の利用分野にも応用される。

図9はAl-高Si系材料の溶射皮膜の断面組織と溶射材である粉末、及び比較材として作製した溶製材の断面組織を示す⁶⁾。Al-Si系材料はAl-11%Siの組成で共晶合金となり、Si含有量が30%の過共晶合金では通常の溶製材では大きな初晶Si(数百 μm)が晶出する。このような大きな初晶Siを有する合金では、摩耗部品に用いた場合、Si晶が脱落し、かじり等の現象が生じ耐摩耗性を低下させる。しかし、溶射皮膜では急冷凝固作用により、約4 μm の非常に微細なSi晶が均一に分散した組織で、結晶粒の大きさも5~10 μm と細くなる。このようなAl-高Si合金皮膜は、硬質相であるSi晶が微細均一に分散した状態であるためSi晶の脱落が生じず非常に耐摩耗性に優れたものとなる。

図10は $\text{N}_2\text{-H}_2$ プラズマを用い、Tiを溶射した皮膜の断面組織を示す⁷⁾。皮膜は内部欠陥の無い緻密な組織で、かつ、TiとTi窒化物が層状に積層した構造である。図10中Aで示す部分がTi、Bで示

す部分が主にTi窒化物からなる。このような厚さが5~10 μm のTiとTi窒化物の相が積層した組織は $\text{N}_2\text{-H}_2$ プラズマの窒素の活性種の反応性を利用して形成したものである。すなわち、溶射中の粒子あるいは溶射皮膜の一部が窒素と反応してTi窒化物になったと考えられる。このような耐食性に優れたTiと硬さが大きいTi窒化物の複合組織から成る皮膜は耐食、耐摩耗に優れた特性を示す。

以上のように溶射の急冷凝固作用、或いはプラズマの化学反応性を利用することにより、析出物、結晶粒の微細化、金属と化合物との複合材の形成が可能になり、通常の溶製材では得られない特性を有した新材料の開発ができる。また、溶射速度は1~10kg/hと高速であるため、数十mmの厚膜を溶射した後、基材を除去し皮膜のみを部材として用いる方法も可能である。この場合、基材は通常の casting 法の中子に相当し、複雑な形状の中子(例えばAl製)に溶射し、その後中子除去(例えばNaOH水溶液中でのAl溶出)を行なう溶射 casting (Spray Casting)⁸⁾も可能である。

次に、プラズマ溶射の応用例として代表的なものであるガスタービンについて述べる。航空機、或いは発電用のガスタービンは効率向上のため燃焼ガス温度が年々高くなってきている。このような高温化に対して、耐熱部品に高温耐食性、或いは遮熱性を付与するコーティングが必須となっている。例えばタービンの動翼(Ni基耐熱合金製)の高温耐食被覆では、拡散を利用したAlパック処理から、物理蒸着法(Physical Vapor Deposition: PVD)によるMCrAlY(MはCo又はNi)合金被覆、更に減圧雰囲気中溶射によるMCrAlY合金被覆へと推移し、その寿命も長くなってきている^{9,10)}。

図11はCoNiCrAlY合金皮膜の高温腐食試験の結果を示す。大気中溶射による合金皮膜では、皮膜が空孔等の欠陥を含むものであるため、高温腐食試験より、皮膜の内部、或いは基材の表面も高温腐食により損傷している。一方、緻密な皮膜が得られる

図10 TiN/Ti 複合皮膜の断面組織

図 11 MCrAlY 合金皮膜の高温腐食試験結果

図 12 遮熱コーティングの構成及び断面組織

試験条件: 1100°C, 100h,

C: セラミック層, B: 結合層

50 μm

図 13 高温酸化試験前後の遮熱コーティングの断面組織

減圧雰囲気中溶射では、合金皮膜もほとんど損傷なく、基材も健全である。このような高温耐食性に優れた合金皮膜は、図8に示した多軸移動制御機構を有した減圧雰囲気中溶射装置を用いることにより、複雑な形状のタービン動翼の表面に均一にコーティングすることができる。

また、ガスタービン用耐熱部品を対象としてNi基、Co基の耐熱合金が開発されているが、その耐熱温度は800~900°Cで、1000~1300°Cの燃焼ガス温度に対応できない。そこで、部品の温度を低減する方法として、空気による冷却とともにセラミックスによる遮熱が必須となる。図12はセラミックスによる遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating: TBC) の構成を示す。TBCは熱伝導率の小さいセラミックス (ZrO_2 系) を被覆したもので、セラミックス層の遮熱効果により部品の温度を低減できる。その効果は熱的条件によって異なるが、0.3mmの ZrO_2 系セラミックス層で50~150°Cが期待できる。このようなTBCの開発において、その耐久性の検討が重要になる。セラミックス層は4~8wt%の Y_2O_3 を含む部分安定化 ZnO_2 が耐熱衝撃性に優れる¹¹⁾。また、セラミックス層と基材との間に設ける結合層の高温耐食、耐酸化性もTBCの耐久性を大きく左右する。図13は高温酸化試験前後のTBCのセラミックス層と結合層との境界部の断面組織を示す¹²⁾。CoNiCrAlY合金から成る結合層を減圧雰囲気中溶射で作製したTBCでは、多孔質なセラミックス層を通じての酸化により境界部に Al_2O_3 が形成される。しかし、この Al_2O_3 が結合層の内部の酸化を防止するバリア層となるとともに、 ZrO_2 系セラミックス層と結合層との密着性を向上させる。その結果セラミックス層ははく離し難くなる。一方、結合層を大気中溶射で作製したTBCでは、多孔質なセラミックス層を通じての酸化により、結合層の酸化損傷が進行し、セラミックス層と結合層との密着力の低下を招き、境界部に空隙が生じてセラミックス層のはく離の原因となる。このように減圧雰囲気中溶射を用いることによりはく離し難い耐久性に優れたTBCを得ることができる。ガスタービン燃焼器に適用した結果、減圧雰囲気中溶射によるTBCは、その遮熱効果により部材の損傷を防止し、燃焼器の信頼性向上に寄与している。このように、プラズマ溶射はガスタービンで代表される高温部品に対して、高温耐食性、或いは遮熱特性を付与するコーティング方法として重要な技術となり、航空機エンジン、発電用

ガスタービン等の分野で数多く利用されている。

結 言

プラズマプロセスは「熱プラズマ」、或いは低圧気中放電で形成した「平衡プラズマ」のそれぞれの特徴を利用し、その応用範囲は半導体分野からエネルギー関連機器分野まで多岐にわたっている。特に「熱プラズマ」は、高周波、或いは直流プラズマのそれぞれの特徴を利用し各種の分野で応用されている。直流プラズマを用いたプラズマ溶射は減圧雰囲気中溶射の出現により大気中溶射では適用が困難であった分野まで応用がはかられている。本報では、このような熱プラズマ応用プロセスの概要と、その一例として減圧雰囲気中溶射について詳細に説明した。減圧雰囲気中溶射では、熱プラズマの反応性、或いは溶射の急冷凝固作用を利用した新材料開発の有効な手段となっている。また、従来の大気中溶射で作製した皮膜と異なり、酸化物スケール、空孔等の内部欠陥のない高品質の皮膜はガスタービン等の高温部品の高温耐食、遮熱コーティングに用いられており、減圧雰囲気中溶射技術は高温部品の信頼性向上、ガスタービン等の高効率化に大きく貢献している。一方、高周波プラズマでは、直流プラズマと組み合わせたハイブリット化によりダイヤモンド薄膜、立方晶BN等の新材料のコーティングの研究開発も行われており、熱プラズマ応用プロセスは今後盛々発展していくと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 明石, 服部, 松本: 光・プラズマプロセッシング 日刊工業新聞社 (1986)
- 2) A. Vardelle, M. Vardelle, P. Fauchais: Plasma Chem. and Plasma Processing 2 (1982) p255
- 3) T. Yoshida, K. Nakagawa, T. Harada, K. Akashi: Plasma Chem. and Plasma Processing 1 (1981) p113
- 4) J. R. Reboux: J. Fr. Electrothermie 5 (1985) p29
- 5) 村上, 永井, 色川, 吉田, 明石: 日本セラミックス協会学術論文誌 97, 1 (1989) p49
- 6) 児島, 目幡, 坂本, 大中: 日本溶射協会誌 24, 3 (1988) p21
- 7) N. Ashahi, Y. Kojima: 7th Int. Conf. on Vacuum Metallurgy (1982) p305
- 8) メルビン・ロバート・ジャクソン他: 特開昭 57-152459 (1982)
- 9) 永井: 防食技術, 34 (1985) p573
- 10) M. A. Gedwill: NASA TMX-67925 (1971)
- 11) 児島: 日本溶射協会学術講演大会講演論文集 (1984) p52
- 12) 児島, 大高, 大中: 高温学会誌 15, 5 (1989) p216