

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 8 日現在

機関番号：34406

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656543

研究課題名(和文)超音速プラズマジェットによる材料表面の低温処理の研究

研究課題名(英文)Research on Low-Temperature Material Processings Using Supersonic Plasma Jets

研究代表者

田原 弘一 (Tahara, Hirokazu)

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号：20207210

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：数Torrの低圧環境で超音速プラズマジェットを噴射させると、プラズマ内部の化学反応が凍結し、化学非平衡・温度非平衡状態の非常に活性な状態が実現できる。この高速プラズマ流を用いると、活性なプラズマ状態を下流域の基板まで維持することが可能である。これまで低圧環境下で作動ガスに窒素、窒素・水素混合ガス、アンモニアを用いた超音速プラズマジェットの診断測定、それを用いた窒化処理を行ってきた。低い基板温度、短い処理時間で良好な窒化特性が得られた。本研究では、この極度の熱力学的非平衡状態にある超音速プラズマジェットを溶射に用いた。窒化チタンの反応性溶射を行い膜質を調べ、本溶射方法の有用性を検証した。

研究成果の概要(英文)：In low-pressure plasma spraying, a plasma jet generator with a supersonic expansion nozzle is useful for spraycoating hard and large-area films adhering strongly to substrates. In the expansion nozzle, the pressure and the electron density drastically decrease downstream, and therefore the plasma is in thermodynamical nonequilibrium state. In this study, titanium nitride reactive spraying was carried out under a low-pressure environment using a DC arc plasma jet generator. Titanium powders were injected using a hollow cathode with argon gas, and the plasma gas was nitrogen or nitrogen and hydrogen mixture. Microstructure and properties of the coatings were examined using SEM and XRD. A dense and high-quality TiN coating with a Vickers hardness of 2000 was formed at a low substrate temperature of 700 °C with a low input power of 5.3 kW. All results showed that the supersonic plasma jet in thermodynamical and chemical nonequilibrium state had high potentials for reactive spraying.

研究分野：電気推進

科研費の分科・細目：総合工学・航空宇宙工学

キーワード：プラズマジェット 超音速 熱力学的非平衡 材料加工 表面処理 低温処理 溶射

1. 研究開始当初の背景

直流アークプラズマジェット発生装置は、簡単な構造で容易に高温・高密度・高速プラズマ流を発生させることができるので、航空宇宙工学分野では空力加熱用高エンタルピー流源や宇宙航行用推進機に、材料加工学の分野では古くから溶射・溶接用熱プラズマ源に利用されてきた。一般に、直流プラズマジェットの作動条件はガス種とその流量、放電電流によって決定され、それらは使用目的によって経験的に定められてきた。今日、直流プラズマジェットの応用範囲が広がり、機能性の高い材料の製作加工を行うためには、発生プラズマの状態を十分把握し、それらと外部作動パラメータの関係を明確にしておく必要がある。

これまで我々は汎用な作動ガス・窒素を用いて超音速プラズマジェットの診断測定、それを用いた表面窒化処理、溶射処理を行ってきたが、窒化用ガスに窒素・水素混合ガスやアンモニアを用いることが非常に有益であることがわかってきた。

さらに、数 Torr の低圧環境で超音速プラズマジェットを噴射させると、プラズマ内部の化学反応が凍結し、化学非平衡・温度非平衡状態の非常に活性化状態が実現できる。この高速プラズマ流を用いると、活性化プラズマ状態を下流域の基板まで維持することが可能であることがわかってきた。

しかしながら、これらのガスの解離・電離反応は複雑であり、そのプラズマ状態はほとんどわかっていないのが現状である。特に、基材近傍のプラズマ状態は基材の影響を直接受け、その物理量特性が大きく変化し、それらの特性と基材の熱特性、表面窒化特性、溶射特性の関係は不明である。

2. 研究の目的

数 Torr の低圧環境で超音速プラズマジェットを噴射させると、プラズマ内部の化学反応が凍結し、化学非平衡・温度非平衡状態の非常に活性化状態が実現できる。この高速プラズマ流を用いると、活性化プラズマ状態を下流域の基板まで維持することが可能である。これまで低圧環境下で作動ガスに窒素、窒素・水素混合ガス、アンモニアを用いた超音速プラズマジェットの診断測定、それを用いた窒化処理を行ってきた。低い基板温度、短い処理時間で良好な窒化特性が得られた。

本研究では、この極度の熱力学的非平衡状態にある超音速プラズマジェットを材料加工、特に溶射に用いた。窒化チタンの反応性溶射を行い膜質を調べ、本溶射方法の有用性を検証した。

3. 研究の方法

本研究で用いた 10kW 級直流アークプラズマジェット発生装置の概略図を図 1 に示す。プラズマジェット装置は銅製の陽極と 2%酸化トリウム入りタングステン製の陰極及び

両電極を絶縁するテフロンとボロンナイトライド製の絶縁材から構成されており、陽極と陰極支持部が水冷されている。末広がりノズル陽極には光学測定用スリットが設けられている。

プラズマ診断実験と表面窒化実験では作動ガスとして窒素・水素混合ガス及びアンモニアを用い、推進剤質量流量は 0.21g/s とした。また、窒素・水素混合ガスは組成を N_2+nH_2 とし、n を 0 (窒素のみ)、1.0, 2.0, 3.0 (アンモニア模擬) と変化させた。放電電流は 150A に固定した。プラズマジェット装置作動中の減圧タンク内の圧力は 34 から 210Pa であった。

溶射を行う場合、チタンパウダーは陰極先端の穴から供給される (パウダー供給速度 0.16g/min, パウダー直径 45 μ m 以下, アルゴンキャリアガス流量 5 slm)。溶射実験では作動ガスとしてアルゴンと窒素の混合ガスを用い、アルゴンガス流量は 30 slm, 窒素ガス流量は 15, 20slm とした。放電電流は 80 から 120A である。プラズマジェット装置作動中の減圧タンク内の圧力は 3Torr 程度に維持された。基板には SUS304 を用い、溶射距離は 100mm、溶射時間は 2 分である。溶射中、基板の温度は最大 700 K まで上昇した。

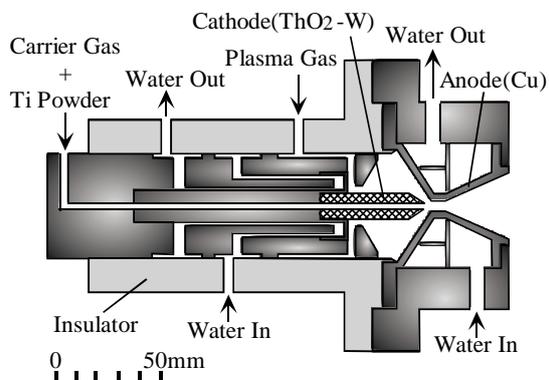


図 1 プラズマジェット装置の断面図

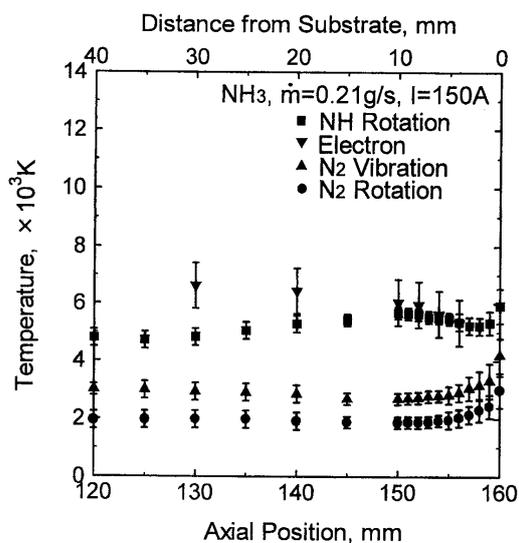
4. 研究成果

(1) プラズマジェット装置内部のプラズマ状態：作動ガスはノズルスロート内で 10000K 程度まで高温に加熱された後 (ほとんど温度平衡状態)、末広がりノズル内で超音速膨張により、その温度は急激に低下した。窒素分子の回転温度と水素原子の電子励起特性温度はノズル出口でそれぞれ 1000-1500K、4000K 程度まで減少した。しかしながら、NHラジカルの回転温度の低下は小さく、ノズル出口で 8000K 程度であった。ノズル内では極度に熱力学的非平衡状態にあることが予想される。また、電子密度はスロート内では $10^{16}cm^{-3}$ のオーダーで高密度であるが、ノズル内では激減し $10^{14}cm^{-3}$ 程度になった。

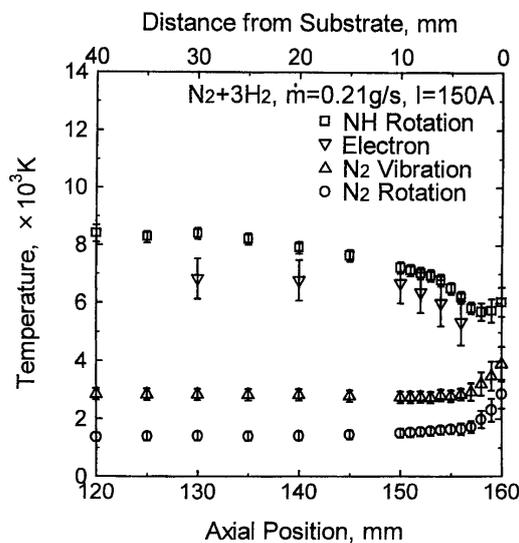
(2) 噴出プラズマ流の状態：噴出プルーム部ではスペクトル強度が激減し、水素原子の電子励起特性温度はノズル出口から 20mm 以上下流では見積もることができなかった。その

温度はノズル出口近傍で流れ方向にやや減少した。窒素分子の回転温度と振動温度は両ガス共にノズルから噴出直後からほぼ一定となった。NH ラジカルの回転温度は両ガス共にノズル近傍では約 8000-9000K でほぼ一定で高い値を維持していたが、アンモニアを用いた場合は下流 50mm 付近から低下した。以上のように NH ラジカルの回転温度はガスの種類によりその特性が大きく異なったが、その原因はプラズマ密度の違いによるものと考えられる。また、NH のような極性分子は水素分子との衝突によるクエンチングがかなり起こることが知られており、本プラズマジェットの場合もその特性時間を見積もると、このクエンチング衝突が無視できないことが推測される。

(3) プラズマ・基材表面温度、窒化特性：チタン基材がノズル出口から下流 160mm の位置に置かれた。噴出プルーム部で測定された窒素分子の回転温度と振動温度、NH ラジカル

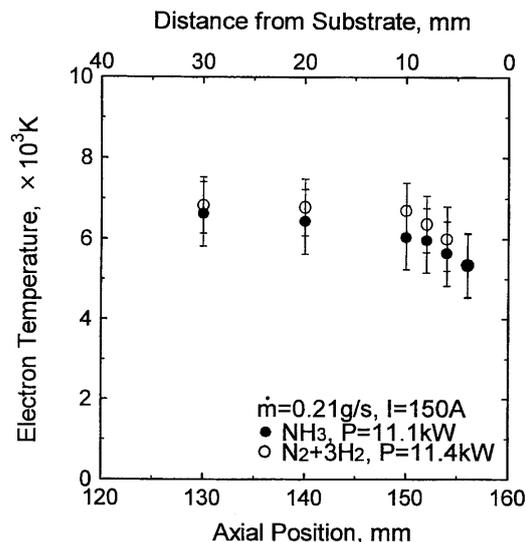


(a) アンモニアガス

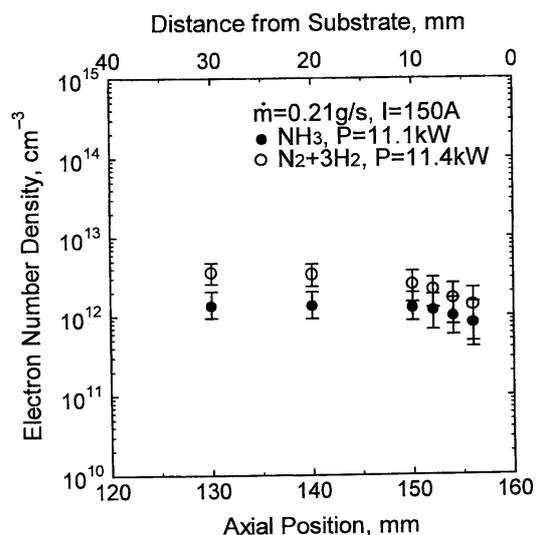


(b) 窒素ガス

図2 プラズマ温度分布



(a) アンモニアガス



(b) 窒素ガス

図3 電子数密度分布

の回転温度、水素原子の電子励起特性温度、プラズマ中の自由電子の温度と数密度を図2と図3に示す。

すべての温度は流れに沿って150mm程度までは基材の無い場合とほとんど変わらないが、150mmから基材までの間で激変する。NH ラジカルの回転温度と電子温度は共にこの区間で下流方向に低下するが、前者は基材直前で少し大きくなる。窒素分子の回転温度と振動温度は基材近傍で増加する。こうして、これら温度の差が基材に近づくにつれて小さくなっていく。これは、基材の存在によりプラズマ流の速度が遅くなり密度が大きくなるため、頻繁な粒子間衝突によってエネルギー緩和が進行するためと考えられる。いわゆる流れの淀み状態に近づき、温度平衡状態に向かうためである。基材直前(基材から上流3mmの位置)の電子温度と電子数密度の径方向分布をそれぞれ図4と図5に示す。

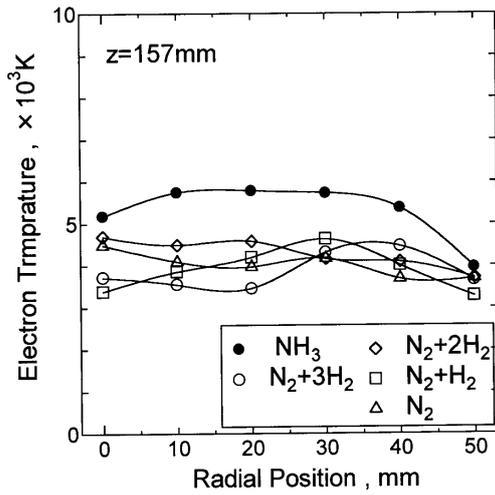


図4 基材直前の電子温度分布

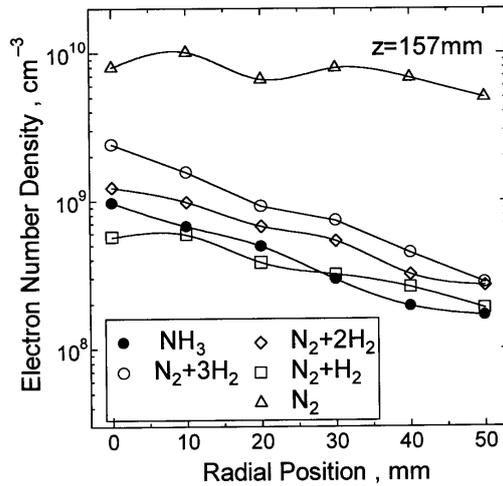


図5 基材直前の電子数密度分布

電子温度はガスの種類に関わらず、径方向の変化は少ない。アンモニアの電子温度が他のガスのそれらに比べて高い。窒素のみの場合、電子密度が最も大きくなり、径方向にほぼ一定である。これは、窒素のみの場合、減圧タンク内の圧力が最も小さく、イオン・電子の再結合反応が抑制されるためと推測される。すなわち、窒素のみのプラズマ流は径方向外側に大きく広がり、高電離状態で径方向には比較的一様なプラズマが形成されると思われる。窒素・水素混合ガスとアンモニアの場合、タンク内の圧力が高く電子密度は窒素のみの場合より小さいが、混合ガスでは水素の混合比の増加と共に（タンク圧力の上昇と共に）電子密度は大きくなる。すなわち、混合ガスの場合はタンク圧力の上昇に伴い、投入電力の増加と熱ピンチ効果により電子密度が上昇すると推定される。アンモニアの電子密度が最も小さく、アンモニア模擬ガス ($n=3.0$) のそれに比べて3分の1程度である。これはアンモニアでは重いイオン (NH_2^+ , NH_3^+ など) の再結合反応が激しく起こる

ためと予想される。また、窒素のみを除くガスの電子密度は径方向に単調に減少し、半径50mmでは大きな差は見られない。

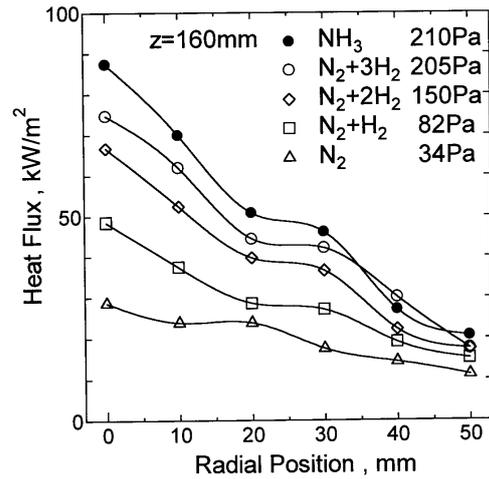
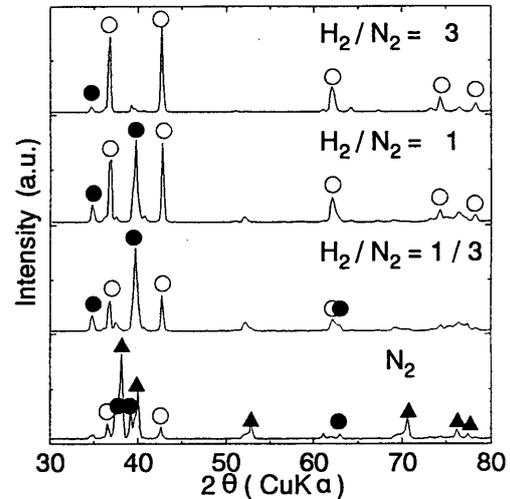
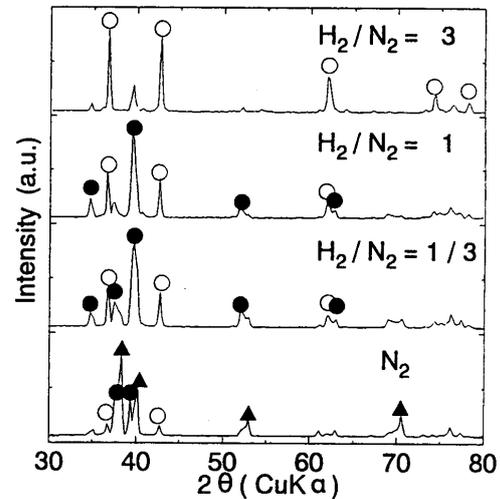


図6 熱流束の径方向分布



(a) 基板中央



(b) 基板中央から50mmの位置

図7 X線回折パターン

(○, ●, ▲:それぞれ TiN, Ti₂N, Ti)

基材への熱流束の径方向分布を図6に示す。すべてのガス種において、熱流束は径方向外側に単調に減少していく。アンモニアの熱流束が最も大きく、混合ガスでは水素混合比の増加と共にそれは大きくなる。窒素のみの場合、熱流束は最も小さい。しかしながら、半径 40mm 以上では熱流束はガス種に依存せずほぼ一定になる。以上の熱流束特性はタンク内の圧力特性に対応し、当然基材の温度も熱流束特性と同様の特性を示すと考えられる。しかしながら、窒素のみに比べて窒素・水素混合ガス、及びアンモニアの場合、図7に示すように径方向外側にも大きな、すなわち大面積(半径 50mm)の良質の窒化層が形成されており、本熱流束特性における半径 40mm 以上では熱流束(すなわち基材温度)はほとんどガス種に依存しないということに矛盾する。それゆえ、非熱的なプロセスによる窒化の促進が推測される。NH ラジカルによる窒化などが予想される。

(4) 溶射特性：典型的な溶射条件の場合の溶射皮膜の断面写真と XRD パターンを図8、図9にそれぞれ示す。非常に緻密な皮膜が形成されており、その組織は TiN が支配的であることがわかる。

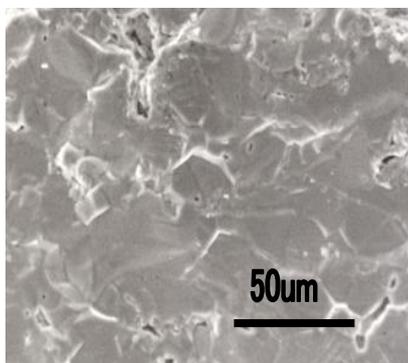


図8 溶射皮膜の表面写真

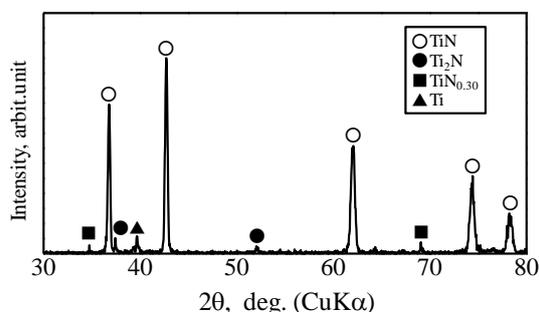


図9 溶射皮膜の X 線回折パターン

皮膜のビッカース硬度の特性を図10に示す。窒素ガスの流量と放電電流を変化させることにより、投入電力(放電電圧)が大きく変化する。最も硬い皮膜が投入電力最大の 5.3 kW のとき得られた。投入電力の増加により、基板温度の上昇とプラズマの活性状態が高められたためと推測される。

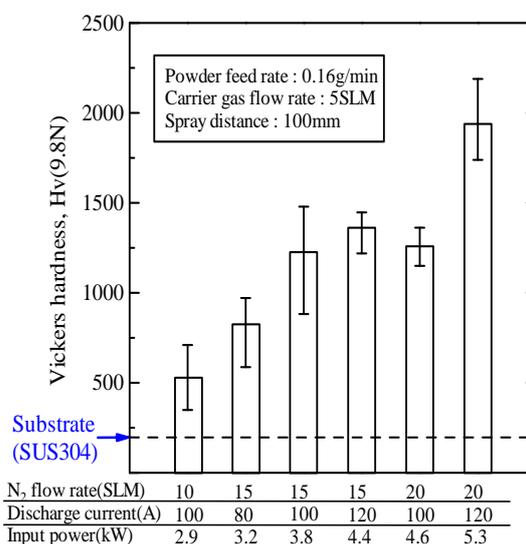


図10 ビッカース硬度特性

(5) まとめ：本研究では、窒素・水素混合ガス、アンモニアを用いた超音速プラズマジェットのプロプラズマ診断測定を行うと共に、下流にチタン基材を配置し、プラズマ流からの熱流束を測定した。これらの間の関係及び表面窒化特性との関係を検討した。さらにチタンパウダーと窒素ガスを用いた反応性溶射により窒化チタン膜の作製を試みた。得られた結果を以下に示す。

- ・末広がりノズル内部及び噴出プラズマの状態は極度の熱力学非平衡状態である。各種温度は異なる特性を示したが、特に NH ラジカルの回転温度が十分下流域まで高く維持されることは注目に値する。

- ・チタン基材近傍で各種温度の差は小さくなり、温度平衡状態に近づく。これは流れが基材によりせき止められるためである。

- ・チタン基材直前の電子温度は径方向にほぼ一様である。窒素のみの場合を除いて、電子密度と基材への熱流束は径方向外側に向かうに連れて低下していく。水素モル比が大きくなるに従って、これらは共に増加した。窒素のみの場合の電子密度が最も大きかったが、その熱流束は最も小さかった。アンモニアの場合の電子密度は窒素・水素混合ガスのそれらに比べて小さかったが、電子温度は最も大きかった。そして、熱流束も最大であった。

- ・表面窒化実験から、窒素・水素混合ガスを用いた場合、窒素のみの場合に比べて半径 50mm の箇所においても TiN 割合が多く硬い、良質の表面層が形成された。化学的に活性な NH ラジカルが窒化に寄与していると推定される。

- ・極度の熱力学的非平衡状態にある超音速プラズマジェットを反応性溶射に用いることにより、低い投入電力で、低温の基板に、良質の窒化チタン皮膜を形成することができた。これは、本プラズマジェットの活性状態が著しく高いためと推定される。本溶射方

法はこれまでの熱プラズマ溶射法に比べて優れた特徴を有すると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計10件)

- ① Norihide Koyama, Tomoya Suzuki, Taisuke Kubota and Hirokazu Tahara,” Research and Development of Steady-State Magnetoplasmadynamic Arcjet Thrusters with Permanent Magnets and Multi-Hollow Cathodes,” Frontier of Applied Plasma Technology, 査読有, Vol.6, No.2, 2013, pp.45-50.
- ② Daisuke Nakata, Kiyoshi Kinofuchi, Satoshi Hosoda, Masahiro Kinoshita, Hirokazu Tahara and Hitoshi Kuninaka, “ Development of Long-Life Lightweight Arcjets,” 33rd International Electric Propulsion Conference (33rd IEPC), George Washington University, Washington, D.C., USA, 査読有, 2013, IEPC-2013-292, pp.1-10.
- ③ Kazuma Matsumoto, Akira Iwakai, Fumihito Inoue, Hirokazu Tahara, Taiichi Nagata and Ideo Masuda, “ Performance Characteristics of Low-Power Arcjet Thrusters Using Low Toxicity Propellant HAN Decomposed Gas,” 33rd International Electric Propulsion Conference (33rd IEPC), George Washington University, Washington, D.C., USA, 査読有, 2013, IEPC-2013-095, pp.1-10.
- ④ Norihide Koyama, Tomoya Suzuki, Taisuke Kubota and Hirokazu Tahara,” Performance Characteristics of Steady-State MPD Thrusters with Permanent Magnets and Multi Hollow Cathodes for In-Space Propulsion,” 33rd International Electric Propulsion Conference (33rd IEPC), George Washington University, Washington, D.C., USA, 査読有, 2013, IEPC-2013-094, pp.1-10.
- ⑤ Tomoyuki Ikeda, Hirokazu Tahara and Yosuke Watanabe,” Performance Characteristics of Direct-Current Arcjet Thrusters Using Clean Propellant “Hydroxyl Ammonium Nitrate”,” Frontier of Applied Plasma Technology, 査読有, Vol.5, No.2, 2012, pp.73-78.
- ⑥ 池田知行, 藤田雄也, 松本和真, 杉村勇也, 田原弘一, 渡辺陽介, “ 低毒性推進剤を用いたアークジェットスラスタの基礎作動実験,” プラズマ応用科学, 査読有, Vol.20-1, 2012, pp.27-32.

[学会発表] (計10件)

- ①岩階章, 井上史博, 松本和真, 田原弘一, 長田泰一, 増田井出夫, 野川雄一郎「HAN系推進剤を用いた1-3kW級直流アークジェットスラスタの開発研究」平成25年度宇宙輸送シンポジウム, STCP-2013-070, 2014年1月17日, JAXA宇宙科学研究所(神奈川県相模原市)。
- ②井上史博, 岩階章, 松本和真, 田原弘一, 長田泰一, 増田井出夫, 野川雄一郎「グリーンプロペラントを用いた低電力アークジェットスラスタの性能特性」平成25年度宇宙輸送シンポジウム, STEP-2013-044, 2014年1月17日, JAXA宇宙科学研究所(神奈川県相模原市)。
- ③岩階章, 松本和真, 井上史博, 田原弘一, 長田泰一, 増田井出夫, 野川雄一郎「低電力直流アークジェットスラスタにおけるHAN系及び水推進剤の実用化」第57回宇宙科学技術連合講演会, 2B08, 2013年10月10日, 米子コンベンションセンター「ビッグシップ」(鳥取県米子市)。
- ④松本和真, 杉村勇也, 藤田雄也, 田原弘一, 長田泰一, 増田井出夫「HAN系推進剤を用いた低電力アークジェットスラスタシステムの開発研究」第53回航空原動機・宇宙推進講演会, JSASS-2013-0013, 2013年3月5日, 倉敷市芸文館(岡山県倉敷市)。
- ⑤藤田雄也, 松本和真, 杉村勇也, 田原弘一, 長田泰一, 増田井出夫「低毒性推進剤分解ガスを用いた低電力直流アークジェットスラスタの性能評価」第56回宇宙科学技術連合講演会, 3J02, 2012年11月20日, 別府国際コンベンションセンター(ビーコンプラザ)(大分県別府市)。

[その他]

ホームページ等

<http://www.oit.ac.jp/med/~tahara/jp/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田原 弘一 (TAHARA, Hirokazu)
大阪工業大学・工学部・教授
研究者番号：20207210

(2) 研究分担者

上辻 靖智 (UETSUJI, Yasutomo)
大阪工業大学・工学部・准教授
研究者番号：00340604