

機関番号：13904

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760583

研究課題名（和文）

反応性プラズマ溶射法による高品位窒化アルミニウム皮膜創製技術の確立

研究課題名（英文）

Development of Reactive Plasma Spray Process for Fabrication of High Quality Aluminum Nitride Coating

研究代表者

山田 基宏 (YAMADA MOTOHIRO)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00432295

研究成果の概要（和文）：絶縁セラミックス材料でありながら、高い熱伝導率を持つ窒化アルミニウム(AIN)は有用であるが、難加工材料であり、厚い層として形成する有効な手段は未だない。本研究ではアルミニウムおよびアルミナ粉末材料を窒素/水素プラズマ中で溶融させるとともに反応させる反応性プラズマ溶射により、AINを主成分とする皮膜の作製に至った。また、形成された皮膜が主に立方晶構造であったことから、同じ構造を持つ酸窒化物を経ての反応過程であることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Aluminum nitride (AlN) possesses high thermal conductivity with dielectric property. AlN is very useful in several applications though it hasn't been developed a thick coating process. In this research, AlN coating was successfully fabricated by reactive plasma spray using nitrogen/hydrogen plasma for the reaction of feedstock aluminum or alumina powders. The crystal of the AlN coating was cubic structure which is similar to aluminum oxynitride. It became clear that the nitriding process of feedstock powder is through oxynitride phase during flight in the plasma.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：セラミックス成膜

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：プラズマ溶射、窒化アルミニウム、窒化反応、コーティング

1. 研究開始当初の背景

数～数十マイクロサイズの粒子を膜創製の基本単位とすることから、高い成膜速度や膜厚形成能を特長とする表面改質技術分野が存在する。本技術は、特に数十マイクロ以上の厚膜創製に好適であり、原子を基本単位

とし数マイクロ以下の薄膜を創製する気相合成法(CVD、PVD等)とは異なる独自の領域を担う。典型例としては、タービンプレード用遮熱皮膜、いわゆる Thermal Barrier Coating (TBC) が挙げられ、薄膜技術では困難な構造あるいは機能特性を厚膜として創

出可能なことから、実用上なくてはならない存在となっている。この技術分野の中心プロセスが溶射 Thermal Spray 法であり、各種産業分野での厚膜創製における基幹技術として、重要な役割を果たしている。ただし溶射法は、基本的に材料粒子を燃焼炎や熱プラズマなどの熱源により熔融状態にまで加熱し、その熔融粒子を部材表面に吹き付けることで成膜を行うことから、原材料の熔融は必要不可欠である。そのため、安定した液相状態を持たず高温分解する窒化アルミニウム (AlN) などの材料成膜は、従来の溶射法では原理上不可能である。

その改善を意図し、熔融助剤としてバインダー材料を用いた溶射も行われているが、本質的な改善策とはなっていない。一方、熱プラズマの反応性を利用し、最終的に反応生成物を皮膜として形成する反応性プラズマ溶射法が考案された。本技術による AlN 部材形成は極めて画期的かつ本質的な改革であり、その利点を最大限に活用することで、既存の焼結部材を代替する、省コスト、高生産性の造形・部材創製プロセスとしての可能性も秘める。ただし、未反応相を残存せず、反応生成物のみからなる膜形成事例は皆無であり、プラズマ中における反応の制御化などの基礎的な取組みにより、その基盤確立が急務である。

2. 研究の目的

反応性プラズマ溶射法による窒化アルミニウム (AlN) 皮膜創製を実プロセスとして確立する上で不可欠な、窒素プラズマ中での金属アルミニウム粒子の窒化反応挙動について、その詳細を徹底解明すると共に、独自提案の反応助剤 (塩化アンモニウム: NH_4Cl) を駆使しその対策を樹立する。

皮膜中への残存金属成分を除外するため、原料粉末にセラミックスであるアルミナ粒子を用い、窒素/水素プラズマ中での還元反応挙動および還元反応助剤 (NH_4Cl) を用いた技術確立。

粒子付着・積層機構を精査し、緻密な組織からなる AlN 皮膜・造形を可能とするプロセス制御性の確立、高度化を目指す。

3. 研究の方法

本研究では反応性の高い熱プラズマを熱源として用い、プラズマガスとして材料の窒化反応に好適な窒素と水素を用いているが、溶射プロセスにおける数ミリ秒での完全なる窒化膜形成は極めて困難といえる。そこで、窒化反応助剤として塩化アンモニウム (NH_4Cl) 粉末を、直接窒化法の場合はアルミニウム原料粉末に、還元窒化法の場合はアルミナ原料粉末にそれぞれ添加することで反応性の向上を狙った。

反応性の向上に対するアプローチを行う一方、粉末材料を用いる溶射法による反応では未反応部分の皮膜中への残存は不可避免である。金属アルミニウムを原材料に用いた場合、残存金属成分が皮膜の絶縁性、耐食性等の特性を低下させることになる。そこで、原材料にセラミックス材料であるアルミナを用い、窒素/水素プラズマによる還元窒化反応による AlN 皮膜形成の可能性を調査し、成膜条件の最適化を行うとともに、皮膜の相同定や、捕集粒子観察等による反応過程の調査を行った。

緻密な厚膜を形成するため、原料粉末粒径、成膜距離等のプロセス条件を選定し、得られる皮膜に対して特性評価を行うとともに、これらの因子がプラズマ中での窒化反応に与える影響を調査した。また、基材上への成膜のみならず、基材を設置せず、水中へ粒子を捕集し、その表面および断面組織を観察することで、プラズマ内飛行中粒子の窒化反応過程の解明を行った。

成膜および粒子捕集実験には市販のプラズマ溶射装置 (9MB, Sulzer Metco) を用いた。プロセス中に原料粉末の窒化反応が必要となることから、プラズマガスとしては一次ガスに窒素、二次ガスには水素を使用した。原料粉末には市販のアルミニウム粉末 (東洋アルミ, 3, 15, 30 μm) およびアルミナ粉末 (フジインコーポレーテッド, -45 μm +10 μm) を使用し、テクノサーブ (株) 製粉末供給装置によりプラズマ中へ供給した。基材にはブラスト処理を施した SS400 を使用した。皮膜の評価として走査型電子顕微鏡 (SEM) による組織観察、X線回折 (XRD) による相の同定、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) による反応生成物の調査を行った。また、窒化反応過程の調査として、溶射粒子速度・温度計測システム (DPV-2000) によるプラズマ内飛行中粒子の各条件における平均速度および温度の測定を行った。

4. 研究成果

大気中反応性プラズマ溶射法により、アルミニウム粉末を原料とした成膜を検討した。得られた結果の一例として、粒径 30 μm のアルミニウム粉末を原料として用い、成膜距離 150mm の条件で作製した皮膜の断面組織と X線回折による相同定結果を図 1 に示す。図より、厚さ 100 μm 程度の Al/AlN 複合皮膜が形成されていることがわかる。大気雰囲気中のプロセスであるにもかかわらず、窒素/水素プラズマにより、溶融、加速、反応させられた粒子は、ほとんど酸化することなく、優先的に窒素と反応して堆積することが示された。原料粉末粒径を小さくすることにより、窒化反応は促進されるが、同時に酸化物も皮膜中に多く形成される。この粉末粒径による

違いを調査するため、溶射粒子速度・温度計測システム(DPV-2000)によるプラズマ内飛行中の粒径 $30\mu\text{m}$ および $15\mu\text{m}$ のアルミニウム粉末の温度と速度を測定した。その結果、速度はいずれの粉末も変化なく、反応時間は同じといえる。一方、粒子温度に関しては、粒径の小さな粉末のほうが高く、飛行中の粒子温度が反応性に大きく関与していることが明らかになった。

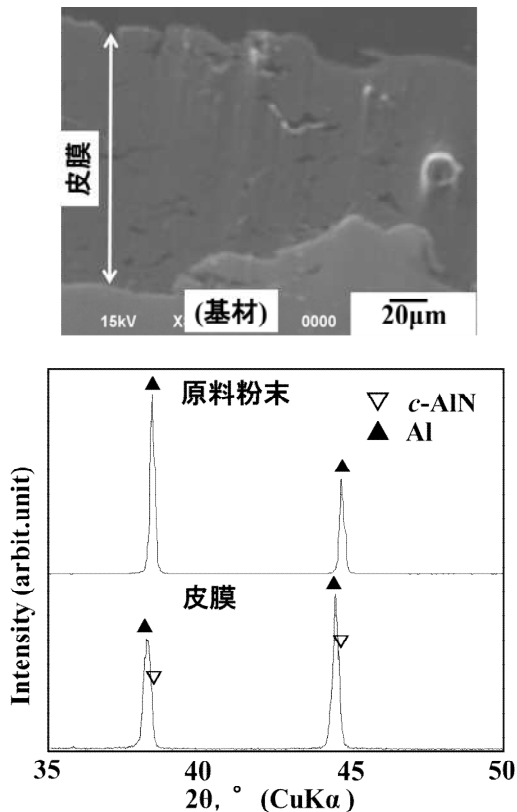


図1 溶射皮膜断面およびX線回折結果

原料粉末粒径を小さくすることにより、反応性の向上は可能となる。また、成膜距離を長くすることによっても、反応性の向上が可能であることを実験的に確認したが、いずれの場合においても、皮膜中のAlN生成量の増加に伴って皮膜厚さの減少という問題が生じた。そこで、反応助剤として塩化アンモニウム(NH_4Cl)を原料粉末に添加することによる反応性の向上を試みた。得られた結果の一例として、 NH_4Cl を2.5wt.%添加して作製した結果を図2に示す。図より、AlNを主相とする緻密な厚膜が形成されていることがわかる。このことから、本研究で提案した反応助剤の原料粉末への添加は、反応性プラズマ溶射法による窒化物形成において極めて有効であることが示された。ただし、今回の研究では最大40wt.%まで添加量を変化させて実験を行ったが、反応助剤添加量の増加に伴い、皮膜組織は多孔質化する傾向が見られた。そ

のため、反応助剤として NH_4Cl を添加する場合は5wt.%以下とする必要があることが明らかになった。

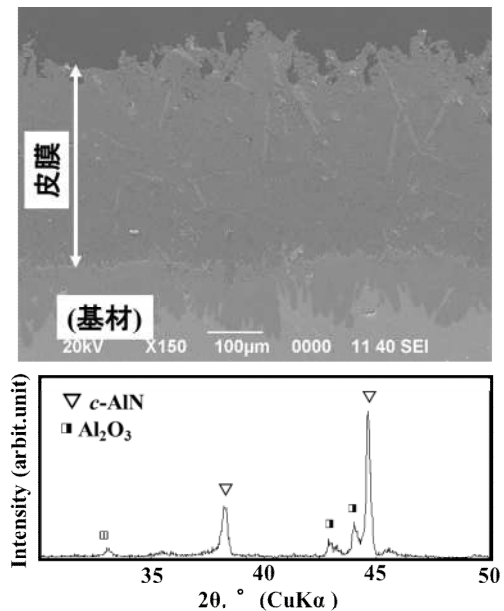


図2 反応助剤を用いて作製した皮膜の断面およびX線回折結果

反応助剤を用いることにより、AlNを主相とする皮膜の作製が可能であったが、通常AlNは安定相である六方晶(*h*-AlN)であるのに対し、本研究で得られる皮膜は不安定相である立方晶(*c*-AlN)であった。この理由として、得られた皮膜のいくつかから、酸化物である Al_2O_3 とともに酸窒化物(AlON)の形成が見られたことに注目し、以下のように考察した。これがプラズマ内飛行中のAl粒子の酸化および窒化反応により、 AlON が形成される。この AlON は立方晶である。この溶融粒子が基材衝突時に急冷凝固されることで、立方晶の構造を維持したまま窒化反応が促進し、最終的に*c*-AlN皮膜として得られたと考えられる。この*c*-AlNは*h*-AlNに比べ、より高い特性を持つと考えられているが、不安定相であることから、有効な作製手法は未だ提案されていない。本研究で用いた反応性プラズマ溶射法であれば、大気中プロセスであることと、構成単位が粉末粒子であることから、成膜速度が高く、バルク体の作製も可能である。そのため、本研究成果は、高い特性を持つ*c*-AlN皮膜を大気中で高速に作製可能な、新規製造プロセスとして極めて有効であることが見出された。

一方、反応助剤を用いることにより、プロセス中の反応性を向上させることには成功したが、金属アルミニウムを原料として用いた場合、作製皮膜から完全に残存金属を除去することは極めて困難である。得られる*c*-AlN皮膜は AlON という酸化の過程を経るこ

とから、原料粉末としてセラミックス材料であるアルミナ(Al_2O_3)を用いることで、皮膜の絶縁性および耐食性を維持し、還元窒化させることで、金属アルミニウムを原料とした場合と同様に ϵ -AlN 皮膜の作製が可能ではないかと考えた。アルミナ原料粉末を用いた反応性プラズマ溶射法により、各成膜距離で作製した皮膜断面組織を図 3 に、X線回折結果より求めた皮膜構成相分率を図 4 に示す。図より、成膜距離が長くなるとともに皮膜厚さの減少が見られる。その一方、皮膜中の窒化物含有量は増加していくことが示された。この結果から、アルミナを原料として用いても、 ϵ -AlN を主相とする皮膜の作製は可能であることが明らかになった。

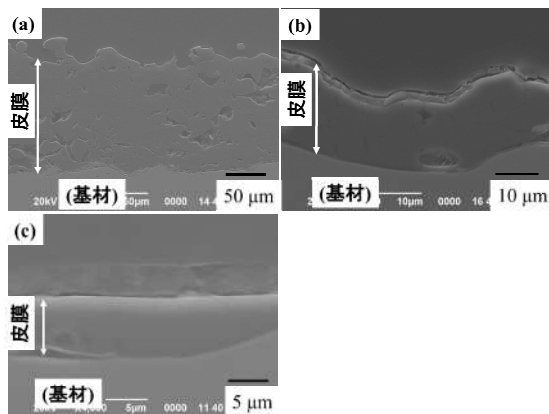


図 3 アルミナ原料を用いて作製した皮膜断面組織；成膜距離 (a) 100mm, (b) 150mm, (c) 200mm

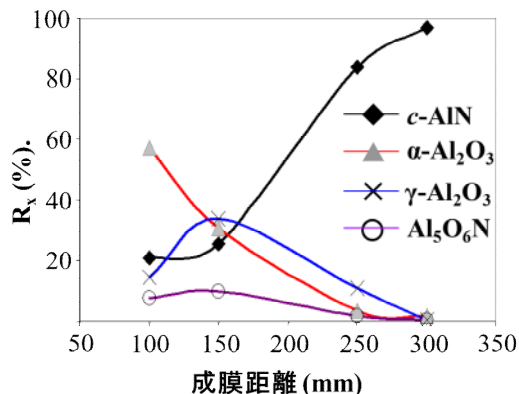


図 4 各成膜距離における皮膜構成相分率

本プロセスの制御において、原料粉末のプラズマ中での窒化反応過程は極めて重要になる。アルミナ粒子が基材に堆積する前の、プラズマ内飛行中の窒化反応過程を調査するため、基材を設置せず、溶射粒子を水中に捕集し、観察を行った。観察結果を図 5 に示す。図より、粉碎粉であったアルミナ粒子が、

プラズマ中で溶融したことにより球形状となり、その表面が反応により、顕著な結晶成長を始めている様子が確認できる。また、粒子断面観察結果より、粒子表層部と内部とで異なる組織であることがわかる。そのため、粒子はプラズマ内を飛行中に溶融され、表面から反応が促進していくことが明らかになった。

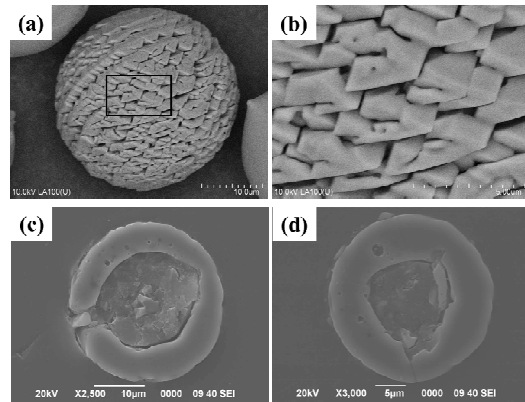


図 5 捕集粒子観察結果 (a) 捕集粒子外観, (b) 拡大図, (c) (d) 捕集粒子断面

本研究では、溶射装置としては市販のものを用い、材料の工夫とプロセス条件の最適化により、大気中での反応性プラズマ溶射法による AlN 皮膜作製の可能性を示した。特に高い特性を持つとされながら、不安定相であるために作製が困難であった ϵ -AlN を高速かつ大面積に形成可能であったことから、各種産業分野における絶縁・熱伝導部材への適用へむけた産業的価値のみならず、セラミックス材料研究分野への寄与も極めて大きいといえる。今回の研究により、粒子の反応過程がおおよそ明らかになってきたことから、さらに反応を制御することで、実用的な AlN 皮膜作製技術として確立することができるといえる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① M. Shahien, M. Yamada, T. Yasui, M. Fukumoto, Reactive atmospheric plasma spraying of AlN coating: Influence of aluminum feedstock particle size, Journal of Thermal Spray Technology, 査読有り, Vol. 20, No. 3, 2011, pp. 580-589.
- ② M. Shahien, M. Yamada, T. Yasui, M. Fukumoto, Influence of NH_4Cl powder addition for fabrication of aluminum nitride coating in reactive

atmospheric plasma spray process, Journal of Thermal Spray Technology, 査読有り, Vol.20, No.1-2, 2011, pp.205-212.

- ③ M. Yamada, M. Shahien, T. Yasui, M. Fukumoto, Reaction and nitridation of Al₂O₃ powder in reactive atmospheric plasma spraying, Proceedings of Processing and Fabrication of Advanced Materials XIX, 査読無し, 2011, pp.1452-1463.

[学会発表] (計 20 件)

- ① M. Yamada, M. Shahien, T. Yasui, M. Fukumoto, Reaction and nitridation of Al₂O₃ powder in reactive atmospheric plasma spraying, Processing and Fabrication of Advanced Materials XIX, 2011 年 1 月 17 日, The University of Auckland, New Zealand.
- ② M. Shahien, M. Yamada, T. Yasui, M. Fukumoto, Controlling of nitriding process on reactive plasma spraying of Al particles, 3rd International Congress on Ceramics, 2010 年 11 月 17 日, グランキューブ大阪.
- ③ 山田基宏, M. Shahien, 安井利明, 福本昌宏, アルミナ粉末を用いた大気中反応

性プラズマ溶射による窒化アルミニウム皮膜の作製, 日本溶射協会第91回全国講演大会, 2010 年 7 月 5 日, たかつガーデン, 大阪

[その他]

ホームページ等

<http://isf.me.tut.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 基宏 (YAMADA MOTOHIRO)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 00432295

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :