「溶接技術」平成 8 年 5 月号別刷

減圧プラズマ溶射法の特徴と応用

中田　一博

1996年 5 月

大阪大学 溶接工学研究所

溶射技術の進歩と発展

特集

減圧プラズマ溶射法の特徴と応用

中田　一博*

1 はじめに

プラズマ溶射ではプラズマガスにはAr, Heなどの不活性ガスとH_2との混合ガスがおもに用いられるが，一般的に行われている大気中でのプラズマ溶射(Atomospheric Pressure Plasma Spraying, APPS) では，プラズマジェット中には周囲から空気が多量に巻き込まれる。

図1[1]はこの様子を示したものであり，プラズマガンからわずか25mm程度大気中に放出されるだけでプラズマジェット中には約50%もの空気が混入してくる。100mmでは実に約90%が空気になってしまう。

このため，大気中プラズマ溶射では溶射中にプラズマジェット中で溶融した粒子が酸化（もしくは窒化）され，組織が変質しやすい。したがって，チタン(Ti)，アルミニウム(Al)などの活性金属粉末や同様に活性なイットリウム(Y)などを合金元素に含むMCrAlY粉末などでは，これらが酸化されることにより本来目的とした皮膜機能が十分には発揮されにくくなる。また，皮膜内での粒子間結合力の低下や気孔の増加，さらに基材表面もこのような酸化性のプラズマフレームで加熱されるために酸化の影響を受けやすく，皮膜／基材間の密着性の低下をまねきやすい。

*ナカタ　カズヒロ／大阪大学溶接工学研究所

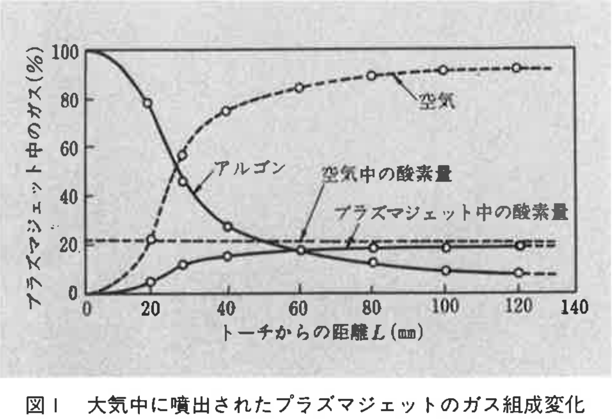
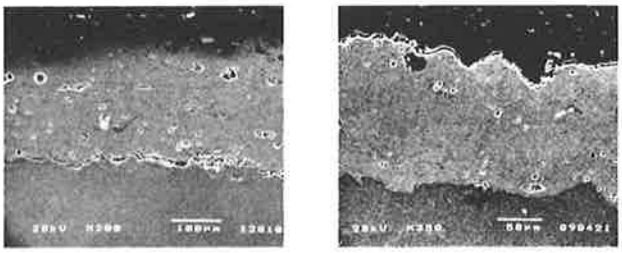


図1　大気中に噴出されたプラズマジェットのガス組成変化



(a) 大気中プラズマ溶射　(b) 減圧プラズマ溶射

写真1　Al合金表面に形成したAl17Si15Fe溶射皮膜の断面組織（中田ら）

このような大気中でのプラズマジェットへの空気の巻き込みを防止するために，可変雰囲気チャンバ内の不活性ガス雰囲気中で，かつ約2.7～40kPa (20～300Torr) の減圧下で行うのが，一般に呼ばれているところの減圧プラズマ溶射法(Low Pressure Plasma Spraying, LPPS) である。

写真1(a)および(b)は著者らがAl合金の耐摩耗性の改善を目的としてAl合金表面に形成した溶射皮膜断面組織を示している。皮膜硬さはいずれもHV500～550と母材の約10倍の高い値である。大気中プラズマ溶射では皮膜／母材界面において顕著なはく離割れが認められるが，減圧プラズマ溶射皮膜ではこのような割れは認められず，母材との密着性は良好であり，明らかに減圧プラズマ溶射の効果が認められている。

2 減圧下のプラズマジェットの特徴

プラズマジェットへの空気の巻き込み防止のためにはチャンバ内で不活性ガス雰囲気中で溶射を行えばよいわけであるが，さらに減圧にすることによりどのような効果が現れるのであろうか。

(1)　プラズマジェットの形状

写真 2 (a), (b)および(c)は雰囲気圧力をそれぞれ101 kPa(760Torr), 26.6kPa(200Torr), および2.7kPa(20 Torr), と変化させたときのプラズマジェットの形状変化を示している[2]。雰囲気圧力の低下とともにプラズマジェットは太く, かつ長く伸びる。

この時のプラズマジェットの中心軸(Z)上における流速および温度をAPPS(101kPa)とLPPS(4kPa)と比較してシミュレーションされた結果を図 2 および図 3 に示す[3]。

(2) プラズマジェットの流速

減圧チャンバ内にプラズマジェットが噴出されると, 体積膨張により, ジェット流は加速され図 2 に示すようにLPPSではAPPSよりも, かなり高速になる。これは粒子の運動エネルギーの増大をもたらし, 粒子間結合力や母材との密着性を向上させる。

(3) プラズマジェットの温度

プラズマジェットの断熱的膨張による冷却効果により, プラズマジェットの温度は低下する。図 3 より, ノズル出口近傍での中心部の温度は相当に低下するが, その一方, 距離に対する温度低下の割合は小さい。プラズマジェットが太く伸長することからも加熱領域は広くなることが分かる。

以上のことから, 母材との密着性を向上させるためには圧力を低くし, プラズマジェットの流速を高めればよいことになる。しかしその一方, プラズマ温度が低下するために, 高融点材料の溶射では粒子加熱が十分に行われるように適当な圧力や, プラズマ出力また溶射粒子径を選択する必要がある。

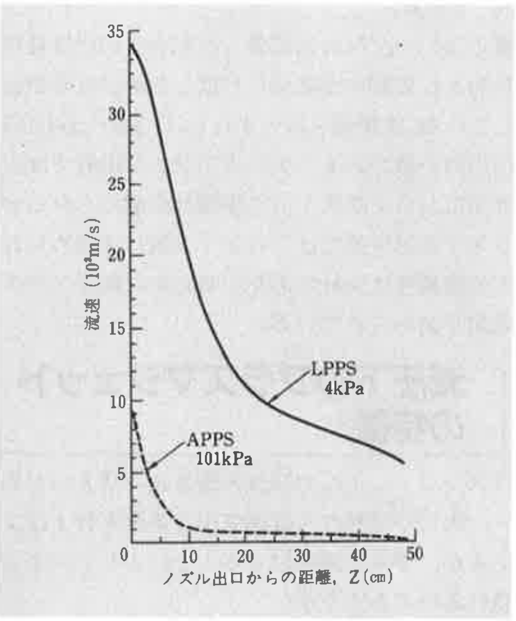


図 2 プラズマジェットの中心軸上における流速変化

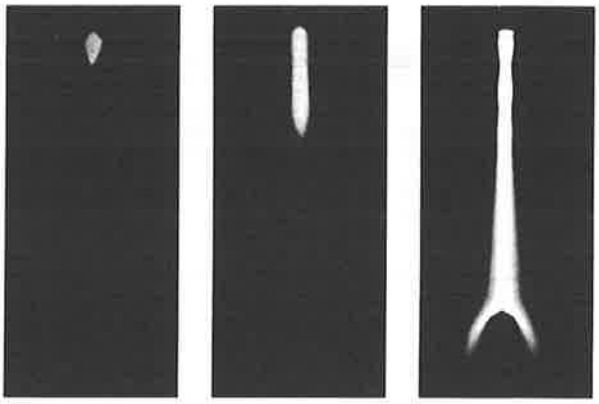


写真 2 雰囲気圧力によるプラズマジェットの形状変化(武田)

3 減圧プラズマ溶射装置

減圧プラズマ溶射装置の構成は大気中プラズマ溶射装置に, 可変雰囲気チャンバと排気システムを加えたものであり, 基本的には図 4 (次ページ) に示すようになっている[4]。

(1) プラズマ発生電源
(2) 溶射粉体材料供給系
(3) プラズマガス供給系
(4) 冷却水系
(5) 真空排気系
(6) ガン駆動系
(7) 被溶射物駆動系
(8) 移行アーク電源

このうち, 移行アーク電源はオプションとして装備されており, 溶射ガンと被溶射物との間に移行型アークを発生させ, これにより被溶射物の予熱や表面クリーニングを行うためのものである。

4 減圧プラズマ溶射の特徴

減圧プラズマ溶射法およびこれにより得られる皮膜の一般的な特徴は次のようになる[4]。

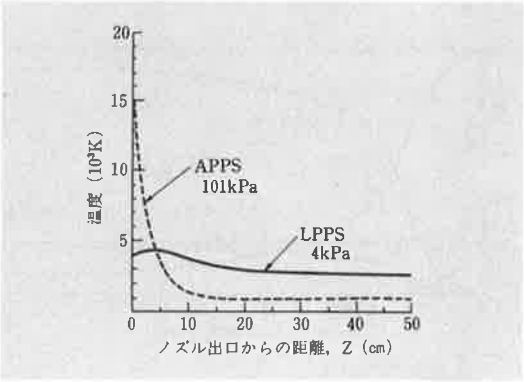


図 3 プラズマジェットの中心軸上における温度変化

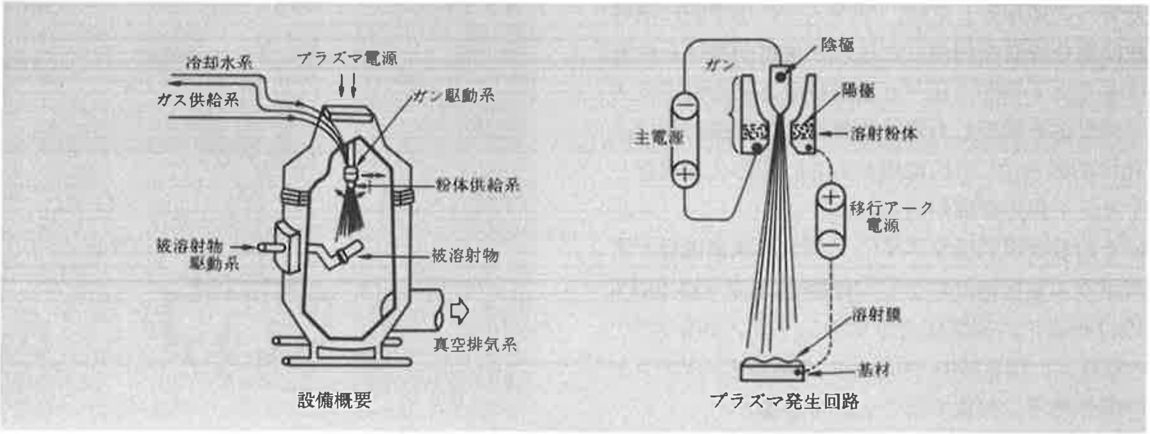


図4　減圧プラズマ溶射装置の構成例（武田）

(1)　大気ガスの巻き込みが防止され，空隙率の低い緻密な皮膜が得られる。このため皮膜の強度，耐食性が向上する。

(2)　非酸化性雰囲気で溶射を行うことができるので，活性金属でも酸化物を形成せず，正常な皮膜が得られる。炭化物材料でも脱炭が起こらず，出発材料と皮膜との間の組成変化が少ない。

(3)　溶射中の母材，皮膜の温度管理が容易にできるので，残留応力低減が可能である。割れやはく離のない厚い皮膜が得られる。

(4)　母材と溶射ガンとの間に形成される移行型プラズマアークを用い，脱脂，酸化膜除去，粗面化などの予備処理を真空容器内で行い，そのまま溶射皮膜形成過程に移行できる。このため，密着性に優れた皮膜が得られる。

(5)　溶射雰囲気に反応性ガスを使用することにより溶射材料とガスとの反応生成物からなる皮膜を形成できる。例えば，窒素ガスを含む雰囲気中でのチタンの溶射により，チタン窒化物を含む複合皮膜ができる[5)]。

(6)　密閉容器内で溶射が行われるため，騒音・粉塵・紫外線などの作業環境上の問題が少ない。

その一方，次のような点が実用上の短所となっている。

(i)　被溶射物の寸法および一度に処理できる個数はチャンバ寸法の制約を受ける。

(ii)　バッチ式で，かつ真空排気工程を含むために連続処理ができない。

(iii)　高価な不活性ガスを多量に使用する。

(iv)　溶射装置が高価である。

(v)　したがって処理コストが高くなる。

(vi)　雰囲気圧力によりプラズマジェットの特性が大きく変化するために制御すべき溶射パラメータが多くなり，複雑となる。

5　実用例

すでに述べたように減圧プラズマ溶射は他の溶射法に比して高コストであり，このためその実用例は少ない。しかし，高品質の厚膜皮膜を得ることができるために発電用および航空機用タービン部品の製造および補修にはなくてはならない技術となっている。

図5は燃焼ガスに直接さらされるガスタービン動翼への溶射適用例を示す[6)]。耐高温酸化・耐食・エロージョン性の観点から減圧プラズマ溶射によるMCrAlY（MはCo, Niをさす）皮膜が適用されている。さらにMCrAlY皮膜を下地層として，この上に大気中プラズマ溶射により遮熱性に優れたジルコニアセラミックス皮膜を形成し，耐熱性を一段と高めることも検討されている。

6　新分野への応用

(1)　反応性溶射，CVD

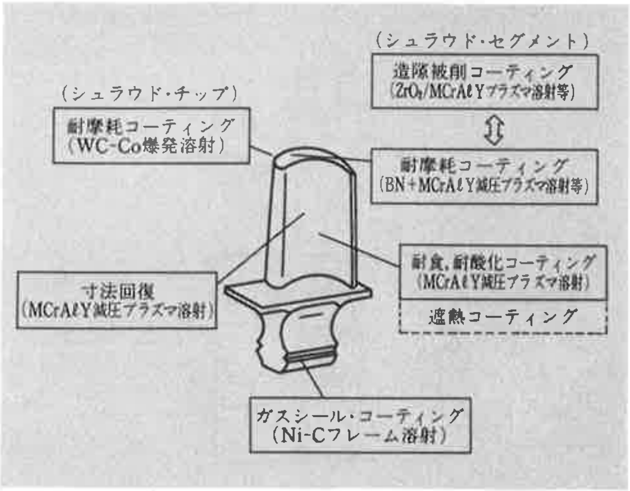


図5　ガスタービン動翼への溶射の適用（伊藤）

新規分野への応用としては，プラズマの化学的に活性で反応性に富む性質を利用した反応性溶射が挙げられる。これにはすでに4項(5)で述べた溶射粒子と反応性プラズマガスとの反応を利用した複合皮膜などの形成の他に，CVD（化学的蒸着法）への応用がある。その代表例としてダイヤモンド膜の形成がある。

図6はその装置模式図を示す[7]。メタンと水素混合ガスをプラズマガス兼反応ガスとして使用し，6.7～13.3kPa（50～100Torr）の雰囲気圧力下でのシリコンやモリブデンなどの基板上に厚さ200～900μmの多結晶ダイヤモンド膜を1時間の処理で形成することができる。

なお，メタンなどの活性ガスの種類によってはプラズマガンのタングステン電極の消耗が激しくなり，問題となる場合がある。このような場合には無電極放電である高周波(RF)プラズマ溶射が使用される。**図7**はチタン粉末の反応性溶射に用いられた装置の概略図を示す[8]。

(2) 急冷凝固効果の利用

減圧プラズマ溶射では気孔などの欠陥のない緻密な厚膜皮膜を作ることができ，かつ溶射時の急冷効果により通常の鋳造では形成不可能な微細組織を得ることができる。これらの特性を利用して数mm～10数mmの厚膜皮膜を作製し，これを新素材として利用することが検討されている。例えば超合金のCo-29Cr-6Al-1Yの溶射皮膜は結晶粒の著しい微細化により980℃以上で超塑性による著しい伸びを示し[9]，新しい超合金開発が期待されている。

またAl合金鋳物ではSi量の増加とともに耐熱性，耐摩耗性が向上するが，Si量が約20％以上では初晶Siの粗大化のために著しく脆弱化する。一方，減圧プラズマ溶射で形成したAl-50％Si皮膜ではSi粒子径は数μmと微細に均一分散し，耐摩耗性に優れている[10]。このためAl基の軽量耐摩耗皮膜として注目される。さらに，減圧プラズマ溶射ではこのような厚膜形成によるバルク材の製造のみならず，ニャーネットシェイピングへの応用も検討されており，難加工材であるタングステンやモリブデン，複合材料などへの適用が図られている[11]。

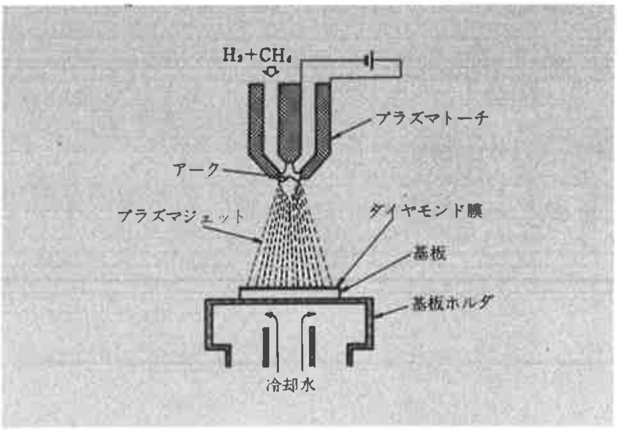


図6 直流(DC)プラズマジェットCVD法の概略図（栗原）

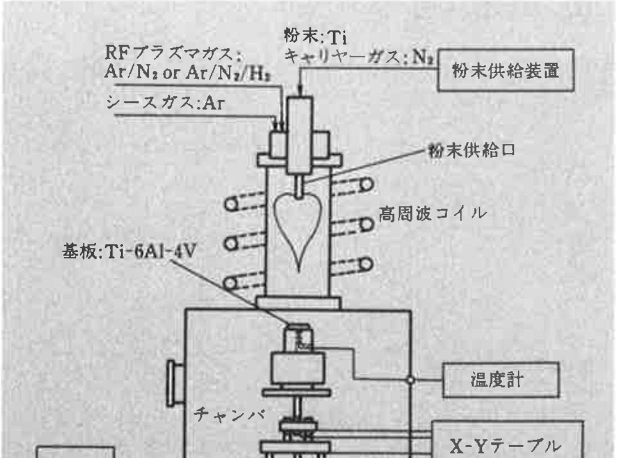


図7 高周波(RF)プラズマ溶射の構成例（福本）

7 おわりに

減圧プラズマ溶射は高コストゆえにその実用化は限定されたものになっているが，従来からの溶射の範疇にはおさまりきれない幾つもの優れた特性を有している。このため宇宙開発のような極限環境を対象とした高性能高付加価値製品への展開が期待される。

参考文献

1) A.Vardelle et. al：Plasma Chemistry and Processing, 2 (1982), 225.
2) 溶接学会編：溶接・接合便覧，丸善，(1990)，721，
3) K.Takeda, K.Hayashi, T.Ohashi：Proc. ISPC-7, (1985), 848.
4) (財)金属系材料研究開発センター編：アルミニウム合金の表面厚膜硬化技術，日刊工業新聞社，(1995)，213.
5) 明石，服部，松本編：光・プラズマプロセッシング，日刊工業新聞社，(1986)，364.
6) 伊藤，宮崎，粕谷：エネルギー機器への溶射の適用と研究開発の現状，高温学会誌，溶射特集号，18 (1992)，277.
7) 栗原，河原田，佐々木：DCプラズマジェットCVD法によるダイヤモンド合成，表面技術，42 (1991)，12，1199.
8) 福本：反応性プラズマ溶射による窒化物厚膜の作製，日本溶接協会表面改質技術研究委員会資料，SM-129-95 (1995).
9) R.W.Smith：Mechanical properites of low pressure plasma applied Co-Cr-Al-Y coating, Thin Solid Films, 84 (1981), 59.
10) 中田，後田：減圧プラズマ溶射によるAl合金表面へのAl基硬質皮膜の形成，溶接学会全国大会講演概要，57 (1995)，66.
11) K.Takeda, M.Ito, S.Takeuchi：Properties of coatings and applications of low pressure plasma spray, Pure & Appl. Chem., 62 (1990) 9, 1773.