溶射アルミニウム層と銅基材との反応拡散*

蒲 地 一 嘉** 沖 幸 男**
合 田 進** 植 野 軍 二***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 10 (1988), pp. 995-998

Reaction Diffusion between Thermal Sprayed Aluminium and Copper Substrate

Kazuyoshi Kamachi**, Sachio Oki**, Susumu Gohda**
and Gunji Ueno***

Thermal spraying method is one of the industrial processes to improve wear resistive, heat resistive and corrosion resistive properties of the surfaces of metals and alloys. In spite of widely spread applications of the method, any study of the cohesivity of thermal sprayed layer with substrate from a standpoint of the basic cohesive mechanism has not been carried out. The cohesivity is expected to be enhanced by mutual diffusion between coated material and substrate. In this paper, reaction diffusion between thermal sprayed aluminium and copper substrate is reported. 99.9% aluminium was thermal sprayed on commercial copper plates by the wire arc spraying method. The aluminium coated specimens were heat treated at 873 K for 3.6 ks in a muffle furnace under the atmosphere. Micro-structure, Vickers hardness, X-ray diffraction patterns of the cross sections of the specimens were examined and the distributions of aluminium and copper were analysed by EPMA. It was proved that reaction diffusion occurred between the thermal sprayed aluminium layer and the copper substrate and the intermetallic compounds of Al-Cu were formed. The thickness of the alloy layer formed by the heat treatment at 823 K for 3.6 ks was about 140 μm and the maximum hardness of the alloy layer was about 700 H_v .

(Received April 11, 1988)

Keywords: thermal sprayed coating, reaction diffusion, aluminium, copper, intermetallic compounds

I. 緒 言

金属表面を改質して耐食性、耐摩耗性あるいは耐熱性などの機能を付与する方法については、古くから研究され、耐食目的のメッキ、耐摩耗性向上のためのクロライジング、クロマイジングなど多くの方法が実用されてきた。近年、溶射法が表面被覆法として脚光を浴びてきたが、その理由の一つは、金属、合金およびセラミックスを大型構造物ないしは形状複雑な機器構造物に比較的容易に工業的に被覆できる点にある。

しかしながら、溶射皮膜と基材との密着性に関しては、学術的基礎研究が充分でないため、その信頼性に疑問がもたれる点もある⁽¹⁾⁽²⁾。著者らは、この点について、溶射部材に拡散処理を施して皮膜と基材との界面近傍が合金化すれば密着性が向上すると考えて一連の研究を実施している。

現在までの研究の結果、溶射皮膜と基材とに種々の素材を用いた場合、それらの多くの組合せにおいて充分拡散が起る実証を得たので、逐次報告する予定である。

本論文では、このうち Cu 基材に Al を溶射したのち、拡散処理した場合についての結果を報告する。すなわち、Cu 板に Al を溶射し、873 K で 3.6 ks の大気中での熱処理を施すことによっておおよそ 140 μm におよぶ Al-Cu の合金層が形成され、この合金層の硬さは、 H_v 700 に達した。

II. 実 験 方 法

基材は、市販の電解銅板(純度 99.7%, 板厚 3 mm)であり、20 mm×50 mm に切断して使用した。

基材表面にショットブラストをした後、Al(純度 99.9%, 線径 ϕ 1.6 mm)をワイヤーアーク溶射によって 300~500

** 近畿大学理工学部(Faculty of Science and Technology, Kinki University, Higashiosaka)

*** カンメタエンジニアリング株式会社(Kanmeta Engineering Ltd., Tondabayashi, Osaka Pref.)

* 1987 年 10 月日本金属学会熊本大会に一部発表; 溶射皮膜と基材との間の拡散に関する研究(第 1 報)

μm 被覆した。ショットブラストは、アルミナ・アランダム # 24 グリッドを用い、空気圧 500 kPa で行い、溶射条件は、35 V, 150 A, 溶射距離 150 mm であった。

溶射被覆した試料を、マッフル炉を用い大気中で 673 K, 773 K, および 873 K で、3.6 ks 熱処理し、熱処理後の試料は空冷した。

これらの試験片について、断面の光学顕微鏡組織を観察し、マイクロビッカース硬さ分布 (荷重 0.49 N) を測定すると共に、EPMA により合金元素濃度分布を測定した。また、皮膜表面から 20~30 μm ずつ順次研削除去しながら X 線回折 (管電圧 35 kV, 管電流 20 mA, CoK_α 線) を行い、回折図形の変化を観察し、拡散層を構成する化合物相を同定した。

III. 実験結果および考察

熱処理した試料の断面組織を観察した結果、673 K での熱処理においては、溶射皮膜と基材との界面には顕著な変化は認められなかった。熱処理温度が 773 K の場合、その界面にまばらに化合物相が見られるのみであるが、873

K での熱処理では、拡散が進行して界面付近に層状の化合物がほぼ均等な厚さに形成された。

Fig.1(a) に示すのは、873 K で 3.6 ks 熱処理した試料の断面の顕微鏡組織である。Fig.1(b) は、そのビッカース硬さ分布を示している。横軸の “0” 点は熱処理前の溶射皮膜と基材との界面[†]である。界面より右の溶射皮膜中には多くの気孔がみられる。また、左の基材側には、合金層が形成されており、この層の厚さは、3.6 ks の熱処理でおよそ 140 μm に達する。この合金層は、顕微鏡組織の上から三層にわかれている。

溶射皮膜の平均硬さは、およそ H_V 350 程度であるが、ばらつきが大きい。これは、皮膜が多孔質構造になっているためと考えられる。しかし、拡散処理前の皮膜の硬さが H_V 40 前後であるのに比べ、拡散処理の後に H_V 350 という高い値を示すのは、皮膜が不連続な多孔質 (密度は、Al 溶射皮膜で真密度の約 92% である) の Al に Cu が拡散し

Fig.1 Microstructure of diffused layers of Al into Cu substrate (a), and distribution of Vickers hardness across the alloy layers (b).

Fig.2 Intensities of characteristic X-rays of Cu and Al across the diffused layers of Al into Cu substrate (a), and schematic illustration of intermetallic compounds in the alloy layers (b).

[†] なお、この界面の位置を知るため、Al 溶射に先立って拡散バリアとしてアルミナを基材の一部に溶射し、その後 Al を溶射した試料の熱処理前後の組織を観察したところ、層状の化合物相が界面から Cu 基材側に向かって成長していることが確かめられた。

たためで、興味深い。Cu 基材への Al の拡散によって生じた Cu-Al の金属間化合物層のうち、界面より約 60 μm までの第 1 層 (Fig.1(a) I) は、平均硬さが約 H_v 460 であるが、第 2, 3 層 (Fig.1(a) II, III) では約 H_v 700 を示す。焼鈍双晶の見られる Cu 基材の硬さは、 H_v 70 前後と、通常の値である。

EPMA による線分析によって測定した合金元素の濃度分布を、Fig.2 に示す。皮膜中の分析線に大きな不連続変動があるのは、皮膜に気孔が存在するためと考えられる。合金層の第 1 層における Cu と Al との原子分率は、Al : Cu=35 : 65 であり、Fig.4 に示した X 線回折図形からも明らかに θ (Al_2Cu) 相が形成されていると考えられる。この第 1 層と皮膜は同一成分となっており、皮膜中への Cu の拡散が著しいことを示している。第 2 層、第 3 層の原子分率はそれぞれ Al : Cu=59 : 41, Al : Cu=69 : 31 である。Cu-Al 2 元系状態図⁽⁴⁾を Fig.3 に示したが、この系において存在が予想される相は、Table 1 に示したとおり、(Al), θ (Al_2Cu), η_2 (AlCu), ζ_2 ($\text{Al}_9\text{Cu}_{12}$), $\delta^\dagger$, γ_1 (Al_4Cu_9), α_2 (AlCu_4) および (Cu) である。したがって、前述の組成から考えて、溶射皮膜および第 1 層では θ (Al_2Cu) 相が形成されており、また、第 2 層は ζ_2 ($\text{Al}_9\text{Cu}_{12}$) 相、第 3 層は γ_1 (Al_4Cu_9) 相からなると考えられる。しかしながら、Fig.2 から明らかに、分析線には多くのステップが認められ、この合金層がさらに多くの相から構成されていることが推定される。これらの合金層を構成する相を同定するため、溶射皮膜を表面から順次研削除去しながら X 線回折を行った結果を Fig.4 に示す。なお、相の同定にあたって、それぞれの相の結晶構造および格子定数は Table 1 に示したものをを用いた⁽⁴⁾⁽⁵⁾。溶射皮膜

Fig.3 Phase diagram of the binary Cu-Al system⁽⁴⁾.

† δ 相について、

P.Villars and L.D.Calvert: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* vol.2, ASM, (1985), 942 に $\text{Al}_x\text{Cu}_{(1-x)}$, $x = 0.315 \sim 0.353$ の記載があるが充分明らかでない。

Table 1 Crystal structures and lattice parameters of phases formed in the alloy layer⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

Phase	Composition/ at%Cu	Crystal structure	Lattice parameter/ nm or deg.
(Al)	0 - 2.48	fcc	$a = 0.40496$
θ Al_2Cu	31.9-33.0	Tetragonal	$a = 0.6063$ $c = 0.4872$
η_2 AlCu	49.8-52.3	Monoclinic	$a = 1.2066$ $b = 0.4105$ $c = 0.6913$ $\beta = 55.04$
ζ_2 $\text{Al}_9\text{Cu}_{12}$	55.2-56.3	Monoclinic	$a = 0.707$ $b = 0.408$ $c = 1.002$ $\beta = 90.63$
δ	59.3-61.9	Rhombohedral	$a = 0.86899$ $\alpha = 89.79$
γ_1 Al_4Cu_9	62.5-69	Cubic	$a = 0.87068$
α_2 AlCu_4	76.5-78	Cubic	$a = 0.626$
(Cu)	80.3-100	fcc	$a = 0.3615$

Fig.4 X-ray diffraction patterns in the diffusion zone; (1) thermal sprayed surface, (2) sub-surface after removing to a depth of about 490 μm from the 1st surface by grinding. (3), (4), (5), (6) and (7) are those after removing to depths of about 550, 590, 610, 630 and 640 μm , respectively. (7) corresponds to the Cu substrate.

表面における X 線回折図形 (Fig.4(1)) においても、Al の回折線は認められず、 θ (Al_2Cu) 相の回折ピークのみであった。さらに、表面から 490 μm 程度の厚さにわたる溶射皮膜においてこの θ 相の回折ピークが優勢であった。この厚さは溶射皮膜全厚に相当する。このことは、基材の Cu が溶射皮膜全体にわたって拡散浸透し、 θ 相を形成していることを意味し、前述の硬さ分布ならびに EPMA 分析の結果からの推論を裏付けるものである。また、皮膜表面より 490 μm の位置における界面の付近で η_2 (AlCu) 相の回折ピークが認められ、第 1 層と第 2 層の界面に相当する

550 μm の位置では, η_2 相のピークが支配的となると共に $\zeta_2(\text{Al}_9\text{Cu}_{12})$ 相の回折ピークも現れた. さらに, 590 μm から 610 μm の位置では δ および $\gamma_1(\text{Al}_4\text{Cu}_9)$ 相の回折線が現れる. ここで, この両相の回折線は互いにほぼ重なり合っているが, $2\theta = 91^\circ$ 付近の回折ピークが2つに分かれている点, および $2\theta = 52^\circ$ 付近の回折ピークが順次低角側にシフトしていることから, δ と γ_1 の両相が生じていることは明らかである. すなわち, $\delta(411)$ および $\gamma_1(411)$ の回折角はそれぞれ 51.9° および 51.7° であり, この低角側へのピークシフトは深さ方向に向かって δ と γ_1 相が順次形成されていることに対応するものである. 合金層と基材との界面に相当する 610 μm から 630 μm の位置では, δ , γ_1 相および基材の Cu の回折ピークの他に $\beta_1(\text{AlCu}_4)$ 相の回折線が認められる. この β_1 相は, 準安定相であり, 高温相 $\beta(\text{AlCu}_3)$ 相を急冷することによって生じるとされているが⁽⁶⁾, このような拡散過程の非平衡な状態が本研究で用いた空冷試料においても生じていると考えられる. なお, X 線回折の結果からは $\alpha_2(\text{AlCu}_4)$ 相の生成は認められなかった.

以上の結果を模式的に示すと, Fig.2(b) のようになる. すなわち, 基材の Cu が Al 溶射皮膜中へ拡散し θ 相を形成すると共に, Al も Cu 基材中に拡散し, その界面から順次 Cu 濃度の高い化合物が形成される. ここで, Cu-Al 2 元系状態図によると, 本研究における熱処理温度 873 K ではおおよそ 50 at% Cu 以下の領域, すなわち θ 相が形成されている領域においては液相が生成されていることになる. この領域は, 前述の顕微鏡組織における第1層および溶射皮膜に相当する. しかしながら, 熱処理後の皮膜においても, 熱処理前のものと同様, 溶射皮膜に特有な層状の粒子境界ならびに微細な気孔が認められる. このことは, これらの領域においても完全に液相とはならず固液共存状態で拡散反応が進行していったことを意味しており, Al 中, および θ 相中の Cu の拡散は, この温度では急速であり, かつ溶射 Al 層が薄いため急速に θ 相となり, 第2層, 第3層では Cu と θ 相の固相反応によって合金層が生成・成長していくものと考えられる.

Cu 基材に Al を拡散せしめると, 状態図に現れる θ , η_2 , ζ_2 , ... などの金属間化合物相が順に形成されることは

当然のことながら, 多孔質で多くの空洞を有するため不連続な, しかも堆積層である溶射皮膜中に Cu が深く拡散浸透し, また Cu 基材中に溶射皮膜の Al が拡散してこれらの化合物が順次相接して生成していることは興味深い. 以上, 溶射部材を熱処理することによって, 基材と皮膜と間に充分な相互拡散が起こることが明らかになったが, 溶射被覆を応用した本方法は, 拡散処理法として工業的にも有用なものであると考えられる.

IV. 結 言

Cu 基材に Al を溶射し, その後の熱処理による拡散挙動を検討した結果, 次のことが明らかになった.

- (1) 大気中での 823 K, 3.6 ks の加熱保持で 140 μm におよび合金層が形成された.
- (2) 基材の Cu が溶射皮膜中へ拡散浸透し, 皮膜全体にわたって $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相が形成されると共に, 皮膜の Al が基材中に拡散し, $\eta_2(\text{AlCu})$, $\zeta_2(\text{Al}_9\text{Cu}_{12})$, δ , $\gamma_1(\text{Al}_4\text{Cu}_9)$ および $\beta_1(\text{AlCu}_4)$ 相が順次層状に形成された.
- (3) この合金層における最高硬さは約 $H_v 700$ に達し, 溶射皮膜の硬さも $H_v 350$ に達した.

おわりに, 本研究にあたり溶射試料の作製にご協力いただいた(株)日本鑄造研究所 平戸義人氏, ならびに EPMA 分析にご協力いただいた大阪大学工学部 真島一彦博士に謝意を表する.

文 献

- (1) 長坂秀雄: 日本金属学会会報, 22(1983), 1021.
- (2) 日本溶射協会編: 溶射ハンドブック, 新技術開発センター, (1986), 7.
- (3) 文献(2), 390.
- (4) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, (1986), 103.
- (5) P. Villars and L. D. Calvert: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases vol.2*, ASM, (1985), 942.
- (6) H. Warlimont and M. Wilkens: *Z. Metallk.*, 55 (1964), 382.