プラズマ溶射法で作製されたタングステン/銅複合コーティング皮膜の熱的・電気的特性

伊藤 義康¹ 安藤 秀泰² 須山 章子² 新藤 尊彦²

¹株式会社東芝電力・産業システム技術開発センター(横浜)

²株式会社東芝電力・産業システム技術開発センター(川崎)

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 12 (2001), pp. 1108-1112

© 2001 The Japan Institute of Metals

Thermal and Electrical Properties of Tungsten/Copper Coatings Produced by Plasma Spraying

Yoshiyasu Itoh¹, Hideyasu Andoh², Shoko Suyama² and Takahiko Shindoh²

¹Power and Industrial System R & D Center, Toshiba Corporation, Yokohama 230-0045

²Power and Industrial System R & D Center, Toshiba Corporation, Kawasaki 210-0862

Tungsten/copper coatings were developed by using plasma spraying for electric arc resistant coatings. However, the thermal and electrical properties of thermal sprayed coatings were not clarified. Two kinds of free-standing tungsten/copper coatings, which were sprayed by an atmospheric plasma spraying (APS) and a low pressure plasma spraying (LPPS), were machined from the thick coatings. The thermal conductivity, electric resistivity and specific heat were measured at room temperature. The experimental results suggested that the volume fraction of tungsten or copper, porosity and oxide content had important effects on the thermal and electrical properties. Namely, the high thermal conductivity and the low electric resistivity could be obtained from the tungsten/copper coatings sprayed by LPPS process, because of the low porosity and the low oxide content.

(Received August 7, 2001; Accepted October 24, 2001)

Keywords: tungsten/copper composites, electric arc resistant coating, atmospheric plasma spraying, low pressure plasma spraying, electric resistivity, specific heat, thermal conductivity

1. 緒 言

耐弧成分であるタングステン(W)と導電成分である銅(Cu)を複合化した材料は、電力機器の開閉装置用接点やプラズマ電極、放電加工用電極などに幅広く使われている。これは、高温のアーク発生を伴う通電部品においてはアークによる損耗、すなわちアークエロージョンが比較的少ない材料であることが望ましいためである。このタングステン/銅複合材料の製造には、粉末焼結法とタングステン焼結体に銅を溶浸する焼結溶浸法とが使われている。最近では、緻密化を目的にコバルトやニッケル添加による液相焼結^{1,2)}の研究も行われている。著者らは、焼結溶浸法によりタングステン/銅の傾斜組成プロセスを開発³⁾し、耐アーク損傷特性を明らかにしてきた⁴⁾。アーク放電によって生じるタングステン/銅複合材料表面の損耗(アークエロージョン)に関しては、タングステン粒径の影響^{5,6)}、タングステン/銅比率の影響⁷⁾、SF₆絶縁ガス雰囲気の影響⁸⁾など多くの研究が継続的に行われている。著者らは前報⁹⁾において、大型部品や複雑形状部品の耐アーク特性向上を念頭に置き、プラズマ溶射法によるタングステン/銅複合コーティング皮膜の機械的特性、すなわちヤング率、ポアソン比、曲げ強度特性について検討した。しかし、熱的・電気的特性に関しては十分な評価を行っ

ていない。

以上より、本研究ではプラズマ溶射法により形成されたタングステン/銅複合コーティング皮膜を対象とし、その熱的・電気的特性の評価、すなわち熱伝導率、比熱容量、電気抵抗率を明らかにすることを目的とした。さらに、得られた材料定数を基に、タングステン/銅複合コーティング皮膜の耐アーク特性についても考察を加えた。

2. 実 験

2.1 供試材料と溶射条件

実験に供した皮膜原料は、前報⁹⁾と同じ純度 99.94%で平均粒径 32.5 μm のタングステン粉末と、純度 99.9%で平均粒径 55 μm の銅粉末である。実験ではタングステンのみ、銅のみの皮膜を形成するとともに、タングステン粉末と銅粉末を事前に混合して、プラズマ溶射を行うことによりタングステン/銅複合コーティング皮膜を形成した。すなわち、タングステン粉末と銅粉末の混合比率を数種類変化させた試験を事前に実施し、断面組織観察からタングステンの体積含有率が 40%, 60%, 80%となるように混合比率を設定した。

無酸素銅基材(200 mm × 300 mm × t20 mm)を有機溶剤で脱脂した後、プラスト処理で粗面化した面にプラズマ溶射で皮膜を形成した。大気中プラズマ溶射(APS)皮膜試験片

は、メテコ製 7MC ガンを用いて電圧 65 V、電流 500 A、作動ガス Ar+H₂(それぞれの流量は 30 l/min と 5 l/min)、予熱なし、溶射距離 100 mm の条件で形成した厚さ 3 mm 程度の皮膜から機械加工により切り出して作製した。同様に、減圧プラズマ溶射(LPPS)皮膜試験片は Plasma Technik A2000 VPS System を用い電圧 59 V、電流 700 A、作動ガス Ar+H₂(それぞれの流量は 25 l/min と 9 l/min)、Ar 雰囲気 18 kPa、予熱なし、溶射距離 300 mm の条件で形成した厚さ 3 mm 程度の皮膜から機械加工により切り出して作製した。溶射条件は、タングステン粉末、銅粉末、タングステンと銅の混合粉末、いずれの場合についても同一条件とした。

2.2 熱的・電気的特性の評価

プラズマ溶射皮膜の断面組織は、試験片を鏡面研磨した後、走査型電子顕微鏡による観察を行った。皮膜表面の 50 から 100 μm の範囲を除き、皮膜組織に明瞭な差は認められないことから、皮膜試験片の作製は皮膜表面から 500 μm 以上離れた位置から採取した。また、水銀圧入法を用いてプラズマ溶射皮膜の全気孔体積を測定し、皮膜の気孔率を求めた。特に、酸化物生成の顕著な大気中プラズマ溶射皮膜については、各試料 1 g について赤外線吸収法で酸素含有量を測定した。測定は金属材料の酸素定量方法通則(JIS Z-2613)に準拠して実施した。プラズマ溶射皮膜の熱伝導率と比熱容量は、皮膜から機械加工により切り出した直径 20 mm $\times$ 2 mm の試験片を用いてレーザフラッシュ法により、室温で測定を実施した。測定はファインセラミックスのレーザフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率試験方法(JIS R-1611)に準拠して実施した。また、電気抵抗率はプラズマ溶射皮膜から切り出した 35 mm $\times$ 2 mm $\times$ 1 mm の試験片を用いて、四端子法により室温で測定を実施した。測定は非鉄金属材料の体積抵抗率および導電率測定方法(JIS H-0505)に準拠して実施した。

3. 実験結果および考察

3.1 タングステン/銅複合皮膜の熱的・電気的特性

3.1.1 皮膜の微視的構造と密度

プラズマ溶射法により形成された皮膜の断面組織を、大気中プラズマ溶射(APS)皮膜と減圧プラズマ溶射(LPPS)皮膜について Fig. 1 に示す。それぞれ走査型電子顕微鏡による組成像を示しており、白色領域はタングステン、黒灰色領域は銅、黒色領域は気孔、あるいはタングステンか銅の酸化物である。写真から、タングステン/銅複合皮膜には溶射皮膜特有の積層模様が認められる。また、大気中プラズマ溶射皮膜と比べると、減圧プラズマ溶射皮膜は緻密になる傾向を示す。水銀圧入法で測定した気孔率⁹⁾は、大気中プラズマ溶射皮膜の場合は 10~15% で、組成の影響は顕著ではない。一方、酸化物形成が少ない減圧プラズマ溶射皮膜の気孔率は全体に低く、高融点のタングステン含有率が高くなるほど、気孔率も 1~6% と高くなる傾向を示した。Fig. 2 には、大気中プラズマ溶射皮膜に含まれる酸素量の測定結果を示す。減圧プラズマ溶射法とは異なり、大気中プラズマ溶射法では大

Fig. 1 Microstructures of cross-section for thermal sprayed tungsten/copper coatings observed by SEM (composition image).

Fig. 2 Effect of volume fraction of tungsten on the oxygen content in atmospheric plasma sprayed coatings.

気中で金属粉末を熔融して基材に吹きつけるプロセスであることから、その皮膜中には酸化物が含まれることが知られている。図から明らかなように、タングステン/銅複合皮膜に含まれる酸素量は 0.5~0.7 mass% 程度であり、タングステンの体積含有率の影響は顕著ではない。

酸化物の影響を無視して、タングステン、銅、タングステン/銅複合皮膜の密度に水銀圧入法で測定した気孔率^{9,10)}を掛けることで得られた皮膜の密度を Fig. 3 に示す。ただし、タングステンの密度は 19.3 Mg/m³、銅の密度は 8.93

Fig. 3 Effect of volume fraction of tungsten on the density of plasma sprayed tungsten/copper coatings.

Mg/m^3 とし¹¹⁾, 複合皮膜の密度はタングステン密度と銅密度の体積比率和として求めた. このようにして得られた複合皮膜の密度は気孔率などの影響は受けるものの, タングステン含有率の影響が主体となり, タングステン体積含有率が高くなるほど高い値を示した. また, タングステンと銅の体積比率に関係なく, 大気中プラズマ溶射皮膜の密度は減圧プラズマ溶射皮膜の密度よりも $1\sim 2 \text{ Mg}/\text{m}^3$ 程度低くなる傾向を示したが, 大気中プラズマ溶射皮膜には酸化物が含まれており実際の密度はさらに低い値となる.

3.1.2 熱伝導率と比熱容量

Fig. 4 には, タングステン/銅複合皮膜の室温における熱伝導率の測定結果を示す. 銅の減圧プラズマ溶射皮膜の熱伝導率は $368 \text{ W}/\text{mK}$ と高い値を示した. これは気孔率が 0.7% と低く⁹⁾, 酸化物の形成も少ないためと考えられ, 純銅の熱伝導率 $394 \text{ W}/\text{mK}$ ¹¹⁾ の 93% の値である. しかし, タングステン/銅複合皮膜の熱伝導率は, タングステンの体積含有率が増加するとともに, ほぼ直線的に低下する傾向を示した. タングステンが 100% の減圧プラズマ溶射皮膜の熱伝導率は $66.4 \text{ W}/\text{mK}$ であったが, これは主に気孔率が 6.7% と高く⁹⁾ なるためと考えられ, 純タングステンの熱伝導率 $167 \text{ W}/\text{mK}$ ¹¹⁾ に比べると約 40% の低い値である.

一方, 大気中プラズマ溶射皮膜の熱伝導率においては, タングステンの体積含有率による影響は顕著でなく, $40\sim 55 \text{ W}/\text{mK}$ と低い値を示した. すなわち, 銅の大気中プラズマ溶射皮膜の熱伝導率は $39.0 \text{ W}/\text{mK}$ で, 純銅の 9.9% に相当する低い値を示した. 同様に, タングステンの大気中プラズマ溶射皮膜の熱伝導率も $12.7 \text{ W}/\text{mK}$ と, 純タングステンの 8% に相当する低い値を示した. 皮膜の熱伝導率が低い理由は, 大気中プラズマ溶射皮膜の気孔率が $10\sim 14\%$ と高いことから, 皮膜に含まれる酸素量も多く, いわゆる酸化物の影響と考えられる.

Fig. 5 には, 室温における比熱容量の測定結果を示す. タングステン/銅複合皮膜の比熱容量は, タングステンの体積含有率が増すほど低下する傾向を示した. タングステンの体

Fig. 4 Effect of volume fraction of tungsten on the thermal conductivity of plasma sprayed tungsten/copper coatings.

Fig. 5 Effect of volume fraction of tungsten on the specific heat of plasma sprayed tungsten/copper coatings.

積含有率 0% , すなわち純銅のプラズマ溶射皮膜において若干の差が認められるものの, 減圧プラズマ溶射皮膜と大気中プラズマ溶射皮膜の比熱容量には顕著な差は認められなかった. 純銅の比熱容量は $385 \text{ J}/\text{kg}\cdot\text{m}$, 純タングステンの比熱容量は $134 \text{ J}/\text{kg}\cdot\text{m}$ である¹¹⁾ が, 図からは減圧プラズマ溶射皮膜, 大気中プラズマ溶射皮膜ともに, 比熱容量に関しては線形複合則により, ほぼ予測が可能である.

3.1.3 電気抵抗率

Fig. 6 には, 室温における電気抵抗率の測定結果を示す. ただし, 図の縦軸はタングステン/銅複合皮膜の電気抵抗を室温における純銅の電気抵抗率 $1.724 \times 10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$ ¹¹⁾ で割り, 導電率 (IACS%) として表示している. 室温における純タングステンの電気抵抗率は $5.40 \times 10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$ であるので¹¹⁾, 導電率としては 31.9% になる. 純銅の減圧プラズマ溶射皮膜の導電率は 70.8% と高い値を示したが, これは気孔率, 酸化物の形成ともに少ないためと考えられる. また, タングステン/銅複合皮膜の導電率は, タングステンの体積

Fig. 6 Effect of volume fraction of tungsten on the electric conductivity of plasma sprayed tungsten/copper coatings.

含有率が増加するとともに、両プラズマ溶射ともに低下する傾向を示した。タングステンの体積含有率が 100% の減圧プラズマ溶射皮膜の導電率は 20.4% であったが、これは気孔率の影響と考えられる。一方、大気中プラズマ溶射皮膜の導電率は、タングステンの体積含有率が増すほど若干低下する傾向にあり、導電率に優れた銅を含有しなくなると急激に低下する傾向を示した。すなわち、純銅の大気中プラズマ溶射皮膜の導電率は 33.0% と低い値を示し、タングステンの大気中プラズマ溶射皮膜の導電率も 1.65% と著しく低い値を示した。これらの結果は、減圧プラズマ溶射皮膜に比べて、大気中プラズマ溶射皮膜の気孔率と酸化物含有量が高いためと考えられる。

3.2 タングステン/銅複合皮膜の耐アーク性

著者らは、アーク放電による電極材料表面の損傷が、陰極点でのクレタ形成によるものであることを明らかにした。さらに、局所アークによるクレタ形成が非定常熱伝導により支配されると考えて導出した熱伝導パラメータ $cp(T_m - T_0)$ を用いて、アーク損傷が定量的に評価できることを明らかにした^{4,12)}。以下では、この熱伝導パラメータに基づいて、タングステン/銅複合コーティング皮膜の耐アーク性について考察を加える。

初期温度 T_0 の半無限体表面の一点に熱量 Q の瞬間点熱源が与えられた時、最高温度が材料の融点 T_m に達する距離 r_m 、すなわちクレタ半径は次式で表される¹²⁾。

$$r_m = 27.2Q / [cp(T_m - T_0)] \quad (1)$$

式(1)から明らかなように材料の比熱 c 、密度 ρ 、初期温度 T_0 、融点 T_m によってクレタ半径が評価でき、熱伝導パラメータ $cp(T_m - T_0)$ が大きい材料ほどアーク損傷が小さくなることが分かる。このような観点から、Fig. 7 には各種金属材料について熱伝導パラメータ $cp(T_m - T_0)$ と電気抵抗率の関係を示す。アーク発生を伴う通電部品においては、耐アーク性に優れるとともに、電気抵抗率が低いことが望まれる。

Fig. 7 Relationships between thermal conduction parameter, $cp(T_m - T_i)$ and electric resistivity for various metals.

Fig. 8 Effect of volume fraction of tungsten on the thermal conduction parameter, $cp(T_m - T_i)$ of plasma sprayed tungsten/copper coatings.

しかし、図から明らかなように電気抵抗率が低い銀、銅、アルミニウムは耐アーク性が低く、耐アーク性に優れるタングステン、銀、銅、アルミニウムよりも電気抵抗率が高い。つまり、耐アーク性と導電性とは単一材料では両立困難な機能であることが分かる。このため、耐アーク性をタングステン、導電性を銅で機能分担したタングステン/銅複合材料が、アーク発生を伴う通電部品においても有効と従来から考えられてきたのである。

Fig. 8 には、Fig. 3 に示した密度 ρ と Fig. 5 に示した比熱容量 c 、初期温度として室温 $T_0 = 293$ K、見掛けの融点 T_m を用いて、タングステン/銅複合皮膜の熱伝導パラメータ $cp(T_m - T_0)$ を算出した結果を示す。タングステン/銅複合皮膜の見掛けの融点 T_m に関して詳細は後述するが、タングステンの融点と銅の融点の体積比率和として算出した。ただし、タングステンの融点は 3653 K、銅の融点は 1356 K とした¹¹⁾。図から明らかなように、熱伝導パラメータ $cp(T_m - T_0)$ は、大気中プラズマ溶射皮膜に比べて減圧プラズマ溶射皮膜の方が高くなる傾向を示した。また、両プラズマ溶射皮

Fig. 9 Relationships between thermal conduction parameter, $cp(T_m - T_0)$ and electric resistivity for plasma sprayed tungsten/copper coatings.

膜ともに、タングステン体積含有率が高くなるほど ρ と $(T_m - T_0)$ が大きくなる傾向から熱伝導パラメータは高くなる。また、タングステン体積含有率が高くなるほど c は低くなる傾向から、熱伝導パラメータはタングステン体積含有率 80% 付近で最大値を示し、タングステンの体積含有率 100% では若干低下する。従来のタングステン/銅複合材料のアーキ損耗試験において、 SF_6 ガス中ではタングステン体積含有率 64%⁵⁾、 H_2/He ガス中ではタングステン体積含有率 60%⁶⁾、大気中ではタングステン体積含有率 90%⁵⁾ における損耗が最小とする結果が報告されている。このようにアーキ損耗は試験雰囲気やタングステン粒径によっても異なる^{5,6)} が、タングステン体積含有率 100% よりも少し銅を含む方が耐アーキ性は優れている点が注目される。ところで、相互に固溶しないタングステンと銅から構成される皮膜について、見掛けの融点 T_m の物理的な意味は必ずしも明確ではない。しかし、アーキングにより銅が溶融しても、高融点であるタングステンの存在割合が多いほど、見掛け上の材料損耗は低減することが知られていることから、アーキ損耗挙動の詳細観察により耐アーキ損耗モデルの有効性についても検討を加えていく必要がある。

以上の結果から、Fig. 9 にはプラズマ溶射法により形成されたタングステン/銅複合皮膜の熱伝導パラメータ $cp(T_m - T_0)$ と、電気抵抗率との関係をまとめて示す。図中には、純タングステンと純銅に関する値を併せて示す。図から、減圧プラズマ溶射法により形成されたタングステン/銅複合皮膜の特性は、純タングステンと純銅の間の特性を有することが分かる。Fig. 7 と比較することで明らかであるが、従来の材料では対応できない領域の特性を示す材料である。一方、大気中プラズマ溶射法により形成されたタングステン/銅複合皮膜の特性は、減圧プラズマ溶射皮膜よりも高電気抵抗率側にプロットされており、通電材料としては好ましくない。

4. 結 論

(1) タングステン/銅複合コーティング皮膜の密度は、タングステンの体積含有率が高くなるほど高い値を示した。また、減圧プラズマ溶射皮膜の密度は、大気中プラズマ溶射皮膜の密度よりも $1 \sim 2 \text{ Mg/m}^2$ 程度高くなる傾向を示した。

(2) 銅の減圧プラズマ溶射皮膜の熱伝導率は 368 W/mK と高い値を示し、タングステン/銅複合コーティング皮膜の熱伝導率は、タングステンの体積含有率が増加するとともに、ほぼ直線的に低下する傾向を示した。大気中プラズマ溶射皮膜の熱伝導率は、タングステンの体積含有率による影響は顕著でなく $40 \sim 55 \text{ W/mK}$ と低い値を示した。

(3) タングステン/銅複合コーティング皮膜の比熱容量は、タングステンの体積含有率が増すほど低下する傾向を示した。減圧プラズマ溶射皮膜と大気中プラズマ溶射皮膜の比熱容量には顕著な差は認められない。

(4) 銅の減圧プラズマ溶射皮膜の導電率は 79.8% と高い値を示し、タングステン/銅複合皮膜の導電率はタングステンの体積含有率が増加するとともに、導電率は低下する傾向を示した。減圧プラズマ溶射皮膜に比べ、大気中プラズマ溶射皮膜の導電率は低目となる傾向を示した。特に、銅の大気中プラズマ溶射皮膜の導電率は 33.0% と低い値を示した。

(5) タングステン/銅複合皮膜の熱伝導パラメータ $cp(T_m - T_0)$ は、大気中プラズマ溶射皮膜に比べて減圧プラズマ溶射皮膜の方が高くなる傾向を示す。また、大気中プラズマ溶射皮膜、減圧プラズマ溶射皮膜ともに、タングステンの体積含有率が高くなるほど大きくなる傾向を示し、タングステンの体積含有率 80% 程度で最大値を示した。

文 献

- 1) I. H. Moon and J. S. Lee: Powder Metallurgy. **22**(1979) 5-7.
- 2) S. K. Joo, S. W. Lee and T. W. IHN: Metall. Mater. Trans. **25A**(1979) 1575-1578.
- 3) Y. Itoh, M. Takahashi and H. Takano: Fusion Eng. and Design. **31**(1996) 279-289.
- 4) Y. Itoh, M. Saitoh, M. Takahashi and Y. Ishiwata: J. High Temp. Soc. Japan. **21**(1995) 104-111.
- 5) G. H. Gessinger and K. N. Melton: Powder Metallurgy Int. **9**(1977) 67-72.
- 6) T. Bregel, W. K. Vogt, R. Michal and K. E. Saeger: IEEE Trans. Comp., Hyb. Manuf. Tech. **14**(1991) 8-13.
- 7) K. Hori, M. Ohtsuka and M. Hara: Trans. IEE. **116B**(1996) 314-321.
- 8) W. S. Wang and K. S. Hwang: Metall. Mater. Trans. **29A**(1998) 1509-1516.
- 9) Y. Itoh, H. Andoh, S. Suyama and T. Shindoh: J. Japan Inst. Metals. **65**(2001) 929-934.
- 10) Y. Itoh, H. Andoh and S. Suyama: J. Soc. Mat. Sci. Japan. **49**(2000) 51-55.
- 11) Japan Inst. Metals: Metal databooks. pp. 10-14.
- 12) Y. Itoh, Y. Ishiwata and M. Tezuka: J. Soc. High Temp. Japan. **22**(1996) 129-136.