メカノフュージョンプロセスにより作製した Ni-Al 複合粉と そのプラズマ溶射皮膜の性質

馬越 幹男^{☆1}, 伊藤 普^{☆1}, 中村 良三^{☆1}
横山 藤平^{☆2}, 浦山 清^{☆2}, 加藤 正史^{☆2}

^{☆1} 久留米工業高等専門学校材料工学科, 〒830 久留米市小森野町1232.

^{☆2} ホソカワミクロン(株)粉体工学研究所, 〒573 枚方市招提田近1-9.

Properties of the Ni-Al Composite Powders Prepared by the Mechanofusion Process and their Plasma Sprayed Coatings

Mikio Umakoshi^{☆1}, Hiroshi Ito^{☆1}, Ryoza Nakamura^{☆1}
Tohei Yokoyama^{☆2}, Kiyoshi Urayama^{☆2} and Masashi Kato^{☆2}

^{☆1} Dept. of Materials Science & Metallurgical Engineering, Kurume National College of Technology, 1232 Komorino-machi, Kurume 830.

^{☆2} Micromeritics Laboratory, Hosokawa Micron Corp., 9-1 Shoudai Tajika, Hirakata 573.

Received September 3, 1992

The Ni-5%Al and -20%Al composite powders were prepared by the mechanofusion process and were plasma sprayed on mild steel substrates in air. The properties of the powders and the sprayed coatings were examined, and were compared with those of several commercial powders and their coatings. The fine Al particles adhered well to the Ni core particles, but did not homogeneously coat them while mechanofusing. The mechanofused powders were found to differ from the commercial products regarding morphology and microstructure. The intermetallic compounds were not formed in the coatings in any case of air plasma spraying because of partial oxidation of the components in the powders and short reaction time for forming aluminides. The microstructure, hardness, adhesion strength and abrasive wear resistance of the coatings, which were plasma sprayed with the mechanofused powders, were almost the same as those of the coatings obtained by using the commercial powders.

1 緒 言

メカノフュージョン(以下, MFと記す.) プロセスは異なる物質の粉体にある種の機械的エネルギーを与えて, 粒子表面のメカノケミカルな変化により粒子間に強固な表面融合を起こさせ, 新しい物性を持った微粒子複合新素材を創造する技術であると言われている¹⁾. すでにこの方法は医薬品, 化粧品, 食品, 触媒およびトナー等の複合粉の製造に広く利用されており, 粉末冶金の分野でもSUS304/Si₃N₄系²⁾, Ti/B系³⁾あるいはCu/Al₂O₃系⁴⁻⁶⁾の本方法による複合粉の作製に関する研究が報告されている. このう

ち, Ti/B系複合粉は溶射材料としての用途開発を旨としており, この複合粉をプラズマ溶射すればTiB₂皮膜が生成されることがわかっている³⁾. また本プロセスは乾式の簡便な方法であるため, コスト的にも有利である.

そこで本研究では, セラミックやサーメット溶射の下地用あるいは肉盛補修用の溶射材料であるNi-Al系複合粉をMFプロセスによって作製し, 複合粉およびその大気中におけるプラズマ溶射皮膜の性質について調査した. また, 得られた結果を製造履歴の異なる市販の複合粉の場合と比較, 検討した.

2 試料および実験方法

試料には平均粒径 $40\mu\text{m}$ 、純度99.9%の還元ニッケル粉および平均粒径 $3\mu\text{m}$ 、純度99.9%のアトマイズしたアルミニウム粉を用いた。配合比はAl 5%または20%とした。

MFプロセスにはオンギル(圧縮摩砕式ミル, ホソカワミクロン製)を用いるが, その装置の概略をFig. 1に示す。本装置は内径200 mm, 高さ70 mmのチャンバー, インナーピースおよびスクレーパーより構成され, 約2000 mlの容量がある。固定されたインナーピースと高速で回転するチャンバーを通過する粒子層に剪断応力と圧縮応力が強く作用することにより, 粉末が複合化される。処理条件はチャンバー回転数:200-800 rpm, 処理時間:90 min, 雰囲気:Arガスまたは真空(圧力 $9 \times 10^{-3}\text{Pa}$), および処理量:約500 gとした。処理中に最大80 Kの温度上昇があった。得られた複合粉の性質は外観・断面のSEM観察, X線回折(Cu K α), Ar気流中でのTG-DTA分析などにより調べた。

プラズマ溶射は大気中で行い, 厚さ約0.2 mmの皮膜を形成した。その溶射条件をTable 1に示す。基材には表面をグリッド・ブラストした軟鋼板(SS-41, $3 \times 40 \times 50\text{ mm}$)を使用した。溶射皮膜の性質は, 断面組織のSEM観察, X線回折, マイクロビッカース硬さ測定, 密着強度測定(薄膜密着強度測定システム セバスチャンIV型)およびアブレシブ摩耗試験⁷⁾(スガ式平面摩耗試験機, 相手材:SiCペーパー # 320, 荷重29.4 N)により評価した。

Fig. 1 Apparatus used for the mechanofusion process.

Table 1 Condition of plasma spraying.

Voltage (V)	Current (A)	Primary gas(l/min)		Spray distance (mm)
		Ar	H ₂	
70	500	72	2.9	150

Table 2 Characteristics of commercial Ni-Al composite powders.

	Chemical composition	Particle size (μm)	Characteristic
A B C	Ni-5%Al	fine(10-53) coarse(44-105) coarse(46-107)	agglomerated resin bonded atomized
D E	Ni-20%Al	fine(10-53) coarse(53-90)	agglomerated clad
F	Ni	fine(10-53)	reduced

比較のため, 5種類の市販の複合粉およびニッケル粉についても同様の実験を行った。これらの概略をTable 2に示す。なお各粉末の特徴は, 前述の粉末の調査より推定したものである。

3 実験結果および考察

3-1 Ni-Al 複合粉の性質

Arガス雰囲気中でMF処理した複合粉の外観を原料粉とともにPhoto. 1に示す。5%Al複合粉の場合, Ni粒子の表面にAl粒子が附着して, 原料粉に比べ多少丸みを帯びていることがわかる。一方20%Al複合粉では, Alの体積割合が45%と多くなり, 粒子がさらに丸く滑らかになっている。しかし, Alを多くするとAl粒子が凝着しチャンバー内壁やインナーピースに付着したため, Al原料粉の添加は3回に分割して行った。また, 粒径は両組成とも比較よく揃っていた。なお, 加賀ら⁴⁻⁶⁾はCu/Al₂O₃系複合粉の複合化に及ぼす雰囲気の影響について詳細に検討し, 酸素分圧が低い方が複合化に好ましいことを明らかにしたが, Ni-Al系複合粉ではArガス中でも真空中でも形状に差はなく, 後述の溶射皮膜の性質にも大きな相違は認められなかった。これはどちらの雰囲気でも酸素分圧がほぼ等しいためと考えられる。そのため以下の記述は, 特に断らない限りArガス雰囲気中でMF処理したものについてである。

次に, 5%Al複合粉の断面組織を市販品とともにPhoto. 2に示す。MF粉ではNi粒子のくぼみにAl粒子が附着しているが, Ni粒子はAlで完全に被覆されていないことがわかる。市販品AおよびBはともに造粒したものである。このうち, 市販品BにはTG-DTA分析より約3%の結合剤が添加されているようであるが, 樹脂に埋め込む際に結合剤が溶出しAl粒子が凝縮しているため, 写真にはAl粒子は見られない。また, 市販品Cは不規則な形状の均一な固溶体であり, アトマイズされたものと考えられる。これら複合粉の平均粒径, タップ密度, 安息角および流動性指数をホソカ

Photo. 1 Appearances of raw powders(Ni and Al) and Ni-Al composite powders prepared by the mechanofusion process.

Photo. 2 Microstructures of Ni-5%Al composite powders. (MF:powder prepared by the mechanofusion process, A, B and C:commercial powders)

Photo. 3 Microstructures of Ni-20%Al composite powders.(MF:powder prepared by the mechanofusion process, D, E:commercial powders)

Table 3 Physcal properties of Ni-5%Al composite powders.

Powder	Mean particle size (μm)	Tapped density (g/cm^3)	Angle of repose(deg.)	Index of fluidity
MF(Ar)	43.3	4.44	37	75
A	41.8	3.92	34	82
B	—	4.01	33	91
C	71.3	3.33	38	73

ワミクロン製パウダーテスターなどにより測定し、その結果をTable 3 に示した。

Photo. 3に示した 20%AlのMF複合粉の断面組織に見られるようにMF粉は大別してNi粒子がAlでよく覆われたもの、Ni粒子のくぼみにAlが付着したものおよびAl粒子だけが凝着したものから構成されている。また粒子表面は平滑で、原料のAl粒子同士は融合している。T. Yokoyamaら⁸⁾およびJ. Chenら⁹⁾は Ni-Al (モル比 約 1:1) 複合粉をMFプロセスによって作製し、原料粉の粒径、粒径比などの

物理的性質と処理時間、チャンバー回転数などのMF処理の操作条件をコントロールすることによって、ラメラ状のもの、表面被覆したものおよび微細粒子同士が凝着したものが得られることを報告している。本研究で作製した複合粉は表面被覆したものであり、Ni粒子とAl粒子の密着性は良好であるが、被覆の均一性に関してはまだ十分とは言えず原料の選択やMF処理の操作条件についてさらに検討する必要がある。なお、Photo. 3には市販品の断面組織も示したが、市販品Dは造粒されたもの、また市販品Eは高圧水素還元法により作製されたものと思われる。特に市販品EはAl粒子がNiで一様に被覆されていることがわかる。

X線回折によれば、MF粉ではNiとAlだけが同定され酸化物や金属間化合物は検出されなかった。市販品の場合も固溶体を形成している市販品Cを除きMF粉と同様の回折パターンが得られた。これらの結果は、SEMによる二次電子像およびNi, Alの特性X線像の観察結果によっても確認された。

これら複合粉の加熱に伴う変化を知るために, Ar気流中, 昇温速度10 k/minで1273 KまでTG-DTA分析を行った. MF処理した5%Al複合粉は約773 Kより若干重量増加が始まったが, これはTG-DTA分析後のX線回折結果と熱力学的考察より大部分Alの酸化に伴うものと考えられた. Alの融点付近では, Alの溶融による吸熱ピークと金属間化合物の生成によると思われる小さな発熱ピークが観測された. 同様な熱的变化は, 市販品AおよびBにも見られた. 均一な固溶体である市販品Cでは, MF粉よりも多少高温で酸化が見られるのみであった.

20%Al複合粉のDTA曲線をFig. 2に示す. 市販品DおよびEの場合, Alの融点直上に大きな発熱ピークが見られる. これは, X線回折より金属間化合物NiAlの生成に伴うものであることが判明した. MF粉ではNiAlの生成も確認されたが, その発熱ピークよりもAlの溶融による吸熱ピークの方が大きいので, 市販品に比べNi粒子とAl粒子の反応が十分進まなかったであろう. これも前述のNi粒子へのAlの不完全な被覆に起因していると考えられる. また, いずれの複合粉にも1123 K前後に小さな吸熱ピークが観測され, このピークは金属間化合物の生成に関与していると思われるが, 本研究では明らかにできなかった. なお, TG-DTA分析後粉末ではNiAl以外の金属間化合物 Ni_2Al_3 や Ni_3Al が生成していた場合もX線回折より認められた.

Fig. 2 Differential thermal curves of Ni-20%Al composite powders under an argon atmosphere.

3-2 プラズマ溶射皮膜の性質

溶射皮膜の生成相や断面組織は5%Al, 20%Alとも類似していたが, 20%Alの方が溶射に伴う相変化などが明瞭に現れたので, ここではおもに20%Al皮膜について述べる.

MF処理した20%Al複合粉, そのTG-DTA分析後粉末およびその溶射皮膜のX線回折図形をFig. 3に示す. これよりTG-DTA分析後粉末ではAlのピークが消失し金属間化合物が生成しているが, 溶射皮膜にはまだAlのピークが残っており金属間化合物の生成は認められない. この溶射皮膜の断面組織をPhoto. 4に示す. Ni層(白っぽい部分)とAl層(灰色の部分)がラメラ状に並び, NiとAlが共存する相は見られないのでX線回折の結果と同様に金属間化合物の生成はなかったと判断される. 一般にNi-Al複合粉は金属間化合物の生成に伴う発熱反応を利用した自己結合性があると言われているが⁽¹⁾, 本結果は大気中プラズマ溶射の場合には必ずしもそうではないことを示している. すでにS. Sampathら⁽¹⁾も同様の結果を報告しており, 減圧中プラズマ溶射皮膜と比較して大気中の場合には構成成分の部分的な酸化のため金属間化合物の生成が抑制されることを指摘している. しかし, Fig. 3より明らかなようにTG-DTA分析後粉末では多少酸化があっても金属間化合物が生成していることから, 大気中プラズマ溶射ではプラズマガンの出口温度が一百度以上の高温でも反応するためには溶射粒子の滞留時間が短すぎることもその原因であると考えられる. なお, X線回折結果および断面組織は市販品の場合も

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Ni-20%Al MF powder, its powder after heating up to 1273 K and plasma sprayed coating.

Photo. 4 Cross section of a plasma sprayed Ni-20%Al coating.

ほぼ同じであった。

得られた溶射皮膜のマイクロビッカース硬さおよび密着強度の値を、まとめてTable 4 に示す。比較のため同表には純Niの溶射皮膜についても示した。なお、各々の値は10回の測定の前平均値である。

Ni皮膜の硬さは引き抜き加工したNiバルク材よりも多少低い、Ni-Al 皮膜の方がさらに若干低いことがわかる。このことも、溶射時に金属間化合物が生成しなかったことを間接的に支持していると思われる。またMF溶射皮膜と市販品の溶射皮膜にも有為な差はなかった。

一方密着強度を測定すると、破断はほとんど皮膜-基材間ではなく皮膜内部で生じた。硬さと同様にMF溶射皮膜と市販品の溶射皮膜の密着強度に大きな差はないことがわかる。市販品Eと純Niの溶射皮膜の値が多少低いのは、溶射の際Niの方が酸化され皮膜周囲の密着性が低下したためであろう。実際に市販品Eと純Ni皮膜のX線回折ではNiOが同定された。したがって確認はないが、いずれの複合皮

Table 4 Microhardness and adhesion strength of plasma sprayed Ni-Al coatings.

Spray powder		Vicker's micro-hardness, Hv ₅₀	Adhesion strength(MPa)
Ni-5%Al	MF(Ar)	146	37.7
	MF(Vac.)	129	35.8
	A	144	39.5
Ni-20%Al	MF(Ar)	137	33.4
	D	130	33.2
	E	145	26.9
Ni	F	157	28.2

Fig. 4 Abrasive wear losses of plasma sprayed Ni-20%Al coatings against the number of friction cycle.

膜にも金属間化合物が見られないこと、複合粒子の外側がNiである市販品Eと純Niの溶射皮膜の密着強度が他の複合粉の溶射皮膜の密着強度よりも多少小さいこと、X線回折により市販品Eと純Ni皮膜ではNiOが同定されるがAlを含む複合皮膜ではNiOの生成は認められずAlの回折ピークが粉末の場合よりも相対的に低下していること、および熱力学的にNiよりもAlの方がはるかに酸化しやすいことを考慮すると、Ni-Al複合粉の中のAlは金属間化合物を生成するよりは酸素ゲッター的な役割を果たしていると推論できる。また、5%Al皮膜の方が20%Al皮膜の密着強度よりもやや大きいのはAlの酸化の程度の違いによるものと考えられる。

Fig. 4には20%Al溶射皮膜の耐アブレシブ摩耗性を示したが、この場合もMF粉と市販品の溶射皮膜にはほぼ同じ耐摩耗性があることが明らかである。また、5%Al溶射皮膜は20%Al溶射皮膜と同程度の耐摩耗性であった。

4 まとめ

MFプロセスにより溶射用Ni-5%Al および20%Al 複合粉を作製し、複合粉およびその大気中におけるプラズマ溶射皮膜の性質について調べた。また、得られた結果を市販の複合粉の場合と比較・検討し、以下の結論を得た。

(1) MF処理した複合粉では、微細なAl粒子が核のNi粒子とよく密着したが、Al粒子によるNi粒子の被覆は一律な厚さではなく不完全であった。

(2) Ni-Al 複合粉を大気中でプラズマ溶射すると, 金属間化合物の生成はなく自己結合性は認められなかった。その理由は, おもにAl成分の酸化と短い反応時間にあると考えられた。

(3) MF粉をプラズマ溶射した皮膜の生成相および断面組織は市販品の溶射皮膜とよく似ており, またこれらの硬さ, 密着強度および耐アブレシブ摩耗性も市販品の溶射皮膜とほぼ等しかった。したがって, 適切な原料の選択およびMF処理の操作条件によってNi-Al 複合粉を作製すれば, その複合粉を溶射材料として使用できると期待される。

謝 辞

プラズマ溶射皮膜を作製していただいたラサスティール株式会社取締役開発部長皆良田征夫氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) ホソカワミクロン(株) 粉体工学研究所: メカノフュージョン, 日刊工業新聞社, (1989) 14.
- 2) 丹野浩一, 浦山 清, 横山藤平: 粉体粉末冶金協会平成元年度春季大会講演概要集, (1989) 40.
- 3) 加藤周一郎, 金気昭一, 浦山 清, 伊ヶ崎文和: 溶射, 29(1992) 30.
- 4) 加賀 寿, 下野 功, 田谷嘉浩, 高村巧, 菅原智明, 片山 博: 粉体および粉末冶金, 37(1990) 995.
- 5) 加賀 寿, 田谷嘉浩, 下野 功, 片山 博: 粉体および粉末冶金, 39(1992) 546.
- 6) 加賀 寿, 田谷嘉浩, 片山 博, 濱口由和: 粉体および粉末冶金, 39(1992) 553.
- 7) H. Ito and R. Nakamura: Surface Eng., 4 (1988) 35.
- 8) T. Yokoyama, K. Urayama, M. Kato, H. Herman and Z. J. Chen: Proc. of Second World Congress Particle Tech., (1990) 591.
- 9) Z. J. Chen, H. Herman, R. Tiwari, C. C. Huang and R. Cohen: Proc. of Inter. Thermal Spray Conference, (1992) 355.
- 10) 日本溶射協会: 溶射ハンドブック, (株) 新技術開発センター, (1986) 196.
- 11) S. Sampath, G. A. Bancke, H. Herman and S. Rangaswamy: Surface Eng., 5 (1989) 293.