メカニカルアロイ粉末の RF プラズマ溶射による 金属間化合物基複合皮膜の作製*

福本 昌宏**, Maher I. Boulos***

Fabrication of Intermetallic Matrix Composite Coatings by RF Plasma Spraying of Mechanically Alloyed Powders*

by Masahiro Fukumoto** and Maher I. Boulos***

Highly mixed and bonded Ti-Al powders were made by mechanical alloying (MA) method, and these powders were plasma sprayed on the mild steel substrate under the reduced pressure conditions. Moreover, to fabricate the intermetallic matrix composite coatings, Ti-Al/Si₃N₄ MA pre-composite powders were made and plasma sprayed. Mo-Si system was also applied to make the intermetallic coating. The results obtained are summarized as follows;

- (1) The moderate MA powders, which have moderate powder size and highly mixed structure between two metal materials, could be prepared by selecting the moderate MA conditions.
- (2) Ti₃Al intermetallic coatings were made by just plasma spraying of MA powders without after heat treatment. Intermetallic matrix composite coatings were also made by the similar spray process. The Ti₃Al matrix composite coating had a Vickers hardness of about 1000.
- (3) The phase obtained by spraying of Mo-Si MA powder was fairly complicated. More detailed observation was required in this system.

Key Words: Mechanical alloying; Mechanically alloyed powder; Plasma spraying; Intermetallic compound; Ti₃Al; MoSi₂; Intermetallic matrix composite coating

1. 緒 言

高温条件下でのクリープ強度や比強度が高く、また優れた耐酸化性等の特長を有する金属間化合物が注目されている。これら金属間化合物は、このような長所を持つ反面、脆性的であるために、その実用化には適正な加工法の開発が不可欠である¹⁾。その中で、各種構造材料への同材料の皮膜形成は有効な加工法の一つと考えられる。熱容量及び成膜速度が大きいプラズマ溶射法は同材料の皮膜形成法として有効と考えられるが、従来行われてきたプラズマ溶射による金属間化合物皮膜作製に関する研究の多く²⁻⁴⁾は、原料金属の単純混合粉の溶射を基本とするために、皮膜組成制御の困難さおよび皮膜作製後熱処理の必要性等の問題を残している。

本研究は、メカニカルアロイ (MA) 粉⁵⁾を作製し、同粉末をプラズマ溶射することにより二種金属を拡散反応させ、目標組成の金属間化合物皮膜を後熱処理なしで作製することを目的とする。さらに、同 MA 粉末中に微細セラミックス粒を分散させた複合粉末を作製し、これを溶射することにより、耐摩耗性の向上等をもたらす高強度な金属間化合物基複合皮膜の作製を試みた。

2. 供試材料及び実験方法

本研究で注目した金属間化合物は、高比強度で、かつ優れた耐酸化性を有する Ti₃Al 及び耐酸化性に優れた高温下では延性材料である MoSi₂^{6,7)}である。MA 粉末の

作製に用いた各原料金属粉末の粒径および組成を Table 1 に示す。なお同表中には、粒子分散複合皮膜の作製に用いたセラミックス粉 (Si₃N₄) の諸元も併記した。これら原料粉末を目標化合物の組成比でボールミルポット (SUS304 製) に入れ、MA 処理を行った。処理中の金属粉末の酸化を抑制するために、MA はすべて Ar 中で行った。このため、ポットに所定の原料粉末及びメタノールを投入した後、“ロータリーポンプによる真空引き+Ar 注入”の操作を 3 回繰り返し、ポット内を十分に不活性雰囲気とした後に MA を開始した。Table 2 にメカニカルアロイ条件をまとめて示す。同表中のメタノール量は初期しこみ値である。なお本研究では、溶射に対

Table 1 Powder materials used

Ti	AMDRI #918	<75μm	99%
Al	METCO #54NS	45<, <90μm	99%
Mo	METCO #63NS	30<, <75μm	99%
Si	J.M.L. #13594C	<90μm	99.8%
Si ₃ N ₄	CERAC #S-1067	3<,<30μm	98%

Table 2 Mechanical alloying conditions

Grinding vial	Stainless Steel 3.65 l
Ball pestle	Steel 12.7 mm dia.
Volume ratio of balls to vial	33 %
Total weight of balls	5000 g
Ball : Powder	25 : 1 wt ratio
Rotation speed of vial	75 rpm
Process control agent	Methanol (2-4 wt%)
Atmosphere	Ar (1 2 6 kPa)

*原稿受付 平成 3 年 7 月 30 日 平成 3 年度春季全国大会で発表

**正 員 豊橋技科大 Member, Toyohashi Univ. of Technology

*** シェルブルック大 University of Sherbrooke

Table 3 RF plasma spraying conditions

Plasma gas flow rate	28.5 l/min Ar
Sheath gas flow rate	81.0 l/min Ar
	9.6 l/min H ₂
Carrier gas flow rate	5.0 l/min Ar
Plate power	30 kw
Powder feed rate	10, 20, 50 g/min
Spray distance from nozzle exit	25, 30 cm
Probe tip position from nozzle exit	70 mm
Atmosphere	33.3, 66.6 kPa Ar+H ₂
Substrate	Mild steel

する適正粒度および複合化状態をもたらす適正 MA 条件を明らかにするために、メタノール量及び MA 時間を種々変化させ、粉末回収率および粉末粒度を調べた。粉末粒度測定には、X線透過式粒度分布測定装置（島津製作所製：セディグラフ5000）を用いた。なお、粒度測定には2回以上のデータの比較による、測定値の再現性確認を行った。素材には軟鋼板（100×100×2 mm）を用い、表面をブラスト処理した後に溶射に供した。溶射は、プラズマ流速が低く、粉末の反応時間が長い高周波（以後 RF と称す）プラズマ溶射によった。溶射条件の詳細を Table 3 に示す。プラズマガス流量、プラズマ出力およびプラズマ中への粉末投入位置等はすべて Ti 粉末に対する適正值とした。

3. 実験結果および考察

3.1 適正 MA 条件の確立

Ti-Al 系粉末について、溶射に供するための適正粒度および適正混合状態をもたらす MA 条件を調べた。このため粉末に対するメタノールの重量比および MA 時間を種々変化させて、粉末の回収率および粉末粒度を調べた。また得られた粉末について断面組織観察を行った。初めに、メタノール量を変化させた。メタノール重量比が 5 wt % においては、20 hr のミリングの後に黒色に近い粉末が得られた。回収率は 95% であった。これを SEM 観察した結果、極めて微細な粉末が得られていることが分かった。一般にメタノールは異種金属間の接合を妨げる効果を有することが知られており⁸⁾、この場合にも粉末どうしが凝集しにくいために微粉形状になったものと思われる。メタノール量を 1 wt % にしたところ、逆に粉末どうしの凝集が進み、またボット及びボールへの付着が多く、回収率は 77% に減少した。そこでメタノール量を 2 wt % とした結果、回収率は 85-90% 程度に安定し、かつ粉末粒度も適度なものとなることが分かった。そこで次にメタノール量を 2 wt % に固定し、MA 時間を 2, 5, 20 及び 50 hr に変化させた。各 MA 時間の後に得られた粉末の断面組織観察結果を Fig. 1 に、また粒度分布測定結果を Fig. 2 に示す。Fig. 1 より、2 または 5 hr の MA では凝集粉末中に塊状の Ti 粉末が多く認められるのに対し、20 hr 以上の MA においては Ti と Al の微細なラメラ組織が形成されることが分かった。また Fig. 2 より、本 MA においては、粉末は MA 時間の増加に伴い凝集による粗大化および粉砕による微細化を繰り返す傾向が認められる。このような粉末粒度の変化傾向が一般的なものであるか否かは現時点では不明であるが、20 hr の

Fig. 1 Cross section of Ti-Al MA powders. (A) 2 hrs (B) 5 hrs (C) 20 hrs (D) 50 hrs

Fig. 2 Powder size distributions.

MA により平均粒径約 $25 \mu\text{m}$ の溶射に適した粉末粒径が得られることが分かった。以上の結果より、Ti-Al 系における適正粉末作成のための MA 条件として、粉末に対するメタノール量を 2 wt % に、また MA 時間を 20 hr と決定し、この一定条件の下に溶射に供する MA 粉末を作製した。なお、本条件下における MA 前後でのボール総重量の変化は約 $\pm 0.1 \text{ g}$ であったことより、粉末中への外部異種金属の混入は極めて微量であると判断された。

3.2 Ti-Al 系 MA 粉末の RF プラズマ溶射

以上により作製した Ti-Al 系 MA 粉末を、固定した素材上に RF プラズマ溶射した。同粉末に対する適正溶射条件を明らかにする目的で、皮膜形成に及ぼすチャンパー内圧力、溶射距離および粉末送給速度の影響を調べた。得られた皮膜について、溶射効率（素材上に堆積した皮膜の重量と供給した粉末総重量の比）の測定および断面組織観察を行った。溶射効率測定結果を Fig. 3 に示す。これより、本プラズマ出力条件下では、高圧力 (66.6 KPa) 低粉末送給速度条件を除き、ほぼ同程度の溶射効率、約 75–85% が得られることが分かった。66.6 KPa 低粉末送給速度条件下での低溶射効率の原因は、未溶融粉末が多いためではなく、粉末材料の気化損失量が多いため⁹⁾と推察される。これは高粉末送給速度条件下での効率が高いことより明らかである。これら皮膜の断面組織観察例を Fig. 4 に示す。これより、皮膜組織はやや緻密さに欠けるが、MA 粉末のラメラ組織は完全に消失し、十分に溶融した粉末粒子による均一な組織により構成されているのが分かる。皮膜硬さを測定した結果、平均ビッカース硬さは 653 であった。得られた皮膜を素材界面に平行な面で切断・研磨し、X 線回折による組成の同定を行った。その結果を Fig. 5 に示す。なお同図には比較のために MA のままの粉末に対する結果も併せて示した。この結果より、MA 粉末には原料粉の Ti 及び Al のピークのみが認められたのに対し、MA 粉末から作製した溶射皮膜は、完全に Ti_3Al 単相となっていることが明らかとなった。これまでに、機械混合粉²⁻⁴⁾または造粒粉¹⁰⁾等の溶射により金属間化合物皮膜作製が試みられているが、これらはいずれも形成皮膜組成が不均一で、溶射ま

Fig. 3 Relationship between deposition efficiency and some other parameters. (E_d : deposition efficiency, m_p : powder feed rate, P_a : chamber pressure)

Fig. 4 Cross section of the coating (etched). (500 torr, 50 g/min, 30 cm)

Fig. 5 X-ray diffraction patterns. (A) as MA powder (B) as sprayed coating

まで完全な金属間化合物組織を得るには至っていない。それは溶射中での異種金属間の十分な拡散反応が達成されないこと等に起因する。これに対し、本 MA 粉末は Fig. 6 にその微視組織を示すように、異種金属が極めて均一にラメラ状に近接し、かつ両金属の隣接状態が鍛接による強固な接合状態である特徴を有し、この両方の効果が相乗することにより、溶射中の短時間の間に十分な拡散反応が進行可能となったものと思われる。従って、異種金属間の拡散反応によりある特定の組成を有する合金または金属間化合物皮膜を作製するのにに対し、MA 粉末の活用は一有効手段になり得ると考える。

そこで次にこのような MA 粉末の溶射による金属間化合物皮膜作製法の応用として、Ti-Al/ Si_3N_4 系複合粉末を MA により作製し、溶射に供した。複合粉末作製時

Fig. 6 Microstructure of MA powder.

Fig. 7 Cross section of Ti-Al/Si₃N₄ pre-composite MA powder. (Vf=10%)

Fig. 8 Cross section of composite coating.

Fig. 9 X-ray diffraction pattern of composite coating.

の MA 条件は、これまでの Ti-Al 系のそれに準じたが、本系の場合はボール等への粉末の付着が多かったために、メタノール量を 5 wt% に増やした。この場合の粉末回収率は約 50% であった。得られた複合粉末の断面組織観察例を Fig. 7 に示す。同図より、Si₃N₄ 粒は Ti-Al ラメラ層間にほぼ均一に分散しており、本 MA 法はこのような粒子分散複合粉の作製に対しても有効であることが分かる。また Si₃N₄ 粒は初期粉末粒径が約 15 μm であったのに対し、同図中の粒径は約 2-3 μm に減少しており、MA 中に粉碎されたものと思われる。このような微細セラミック粒子の分散した Ti-Al/Si₃N₄ 複合粉を、上述の Ti-Al 系と同一の条件の下に RF プラズマ溶射を行った。その結果、Fig. 8 に示すような、平均硬さ約 1000 の高硬度の皮膜組織が得られた。作製皮膜の組成分析を行ったところ、Fig. 9 に示すように、皮膜内にはもとの分散粒子である Si₃N₄ に代わり Ti₃Si₃ および TiN 相等の存在が認められた。皮膜断面においてこれらの相を EPMA 分析により搜索したところ、マトリックス中に分散相として存在していることが確認された。このことは、溶射中にマトリックス (Ti-Al) と分散粒子 (Si₃N₄) 間の反応が起こったことを意味しており、今後は、マトリックス/分散粒子間の反応性の低い分散粒子材料を選定すべきである。また、これらの反応を起こしたのは比較的小粒径の分散粒子であったと考えられ、もとの分散粒子である Si₃N₄ は、粗大な粒子のみが皮膜中に認められた。このような粗大粒子は、凝固過程でのマトリックスとの濡れ性や熱膨張等の整合性の悪さに起因すると思われるマトリックスからの剥離を生じており、従って、分散粒子には、このようなマトリックスとの整合性も考慮した選定が必要と思われる。なお、Fig. 9 において、本皮膜組織には純 Ti 相の残存が認められた。この原因については、現時点では不明であり、今後の検討課題である。

3.3 Mo-Si 系 MA 粉末のプラズマ溶射

Mo-Si 系について、上述の Ti-Al 系と同様に MA 粉末の作製および RF プラズマ溶射を行った。メタノール量および MA 時間は Ti-Al 系における適正值とし、その他の MA 条件も Table 2 に示す Ti-Al 系のものと同一とした。MA 後に回収した粉末は黒色に近く、微細粒径であった。本材料系の Mo, Si はともに延性に乏しいために、得られた粉末断面組織は Ti-Al 系で得られたラメラ構造とは異なり微細粒子が凝集した構造を示した。粉末断面組織観察例を Fig. 10 (A) に示す。また粉末回収率は約 97% であり、粉末のボットやボールへの付着はほとんどなく、むしろ MA 後のボール総重量が約 0.6 g の減少を示した。これは回収粉末重量の約 0.3% に相当することより、粉末中への若干のボール成分の混入が懸念される。本 MA 粉末を固定した軟鋼素材上に、Table 3 に示す条件の下に RF プラズマ溶射した。得られた皮膜の断面 SEM 組織を Fig. 10 (B) に、また皮膜断面についての X 線回折結果を Fig. 11 に示す。これらの結果より、断面 SEM 組織には濃淡の異なる 3 相が存在し、また X 線回折結果として溶射のままの本皮膜には所望の MoSi₂ 相以外に Mo₅Si₃ および Mo₃Si 相等の存在が認められた。これら SEM 像での 3 相と X 線回折結果からの 3 相間の対応は未確認であるが、いずれにせよ Mo₅Si₃ および Mo₃Si の存在が認められたことは、MA での初期こみ値としての Mo/Si 値の溶射に伴う変化や、Mo-Si 間の

Fig. 10 Cross section of Mo-Si material system. (A) as MA powder (B) as sprayed coating

Fig. 11 X-ray diffraction pattern of as sprayed Mo-Si coating.

不十分な拡散反応性,さらには一度生成した MoSi_2 の熱分解等に起因する可能性が考えられることから,本材料系では,より適正な MA での混合比および溶射条件の選定が今後の課題である。

4. 結 言

本研究では, Ti-Al 系, Ti-Al/ Si_3N_4 系および Mo-Si 系材料について, MA 粉末の作成,ならびに同粉末の RF プラズマ溶射を行い,金属間化合物および金属間化合物

基複合皮膜の作製を試みた。その結果,以下のことを明らかにした。

- 1) 適正 MA 条件の選定により,溶射に供し得る適正な粒径および適正な混合割合の複合粉末作製が可能である。
- 2) 適正 MA 粉末の RF プラズマ溶射により,後熱処理なしで金属間化合物皮膜が作製された。またセラミックス粒子分散 MA 複合粉末のプラズマ溶射により,金属間化合物基複合皮膜の作製が可能である。
- 3) MA 複合粉末の溶射では,分散粒子とマトリックス間の反応性およびぬれ性を考慮した分散粒子の選定が重要である。
- 4) Mo-Si 系において溶射による金属間化合物皮膜作製を行う場合, MA における適正な混合割合および溶射条件の選定が必要である。

参 考 文 献

- 1) N.S. Stoloff ら, Innovative processing techniques for intermetallic matrix composites, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 194 (1990) 31-43.
- 2) 恒川好樹ら, 減圧プラズマ溶射による鉄アルミナイド金属間化合物の創製, 日本溶射協会第52回学術講演大会講演論文集(1990-11) 121-125.
- 3) S. Sampath ら, Plasma spray consolidation of Ni-Al intermetallics, Proc. 3rd NTSC (1990-5) 357-361.
- 4) V.M. Gusev ら, Feasibility of producing intermetallic compound coatings from mechanical mixtures by flame-spraying, Poroshkovaya metallurgiya, 8-272 (1985) 58-62.
- 5) M. Tokizane ら, Structure and high-temperature deformation behavior of Ti_3Al compact made from mechanically alloyed powder, Proc. Int. Symp. IMC (1991) 1015-1019.
- 6) D.E. Alman ら, Powder processing and mechanical properties of intermetallic matrix composites, Proc. Int. Symp. IMC (1991) 891-899.
- 7) P.J. Meschter, Thermodynamic stability of transition-metal silicide/refractory ceramic mixtures, The minerals, metals and materials society (1989) 103-109.
- 8) R. Lerf ら, Mechanical alloying of Al-Ti alloys, Mat. Sci. and Eng., A128 (1990) 119-127.
- 9) P. Proulx ら, Heating of powders in an r.f. Inductively coupled plasma under dense loading conditions, Plasma chem. and plasma proc. 7-1 (1987) 29-52.
- 10) 伊藤普ら, メカノフュージョンプロセスによる Ni-Al 複合粉末の溶射特性, 日本溶射協会第52回学術講演大会講演論文集(1990-11) 133-139.