MA 法による金属/セラミックス複合粉末のプラズマ溶射*

福本 昌宏**, 八重樫範明***, 島貫 誠****, 梅本 実*****, 岡根 功**

Plasma Spraying of Metal-Ceramic Composite Powders Produced by MA Method*

by Masahiro Fukumoto**, Noriaki Yaegashi***, Makoto Shimanuki****,
Minoru Umemoto***** and Isao Okane**

High performance metal matrix composite coatings could be fabricated by using the highly mixed metal-ceramic composite powders. In this study, composite powders both of Cu-Al₂O₃ system and of Cu-AlN system were produced by mechanical alloying (MA) method. The composite coating were made by plasma spraying of these pre-composite powders. To compare with these composite coatings, conventional coatings were made by using the conventional Cu and Al₂O₃ powder. The quality of the coatings obtained were evaluated by abrasion wear test and the electric properties were also investigated.

The main results of this study are summarized as follows,

- (1) In the case of spraying of MA powders, the separation of the ceramics from the metal occurred due to the relative difference of specific gravity between them. Nonetheless, the sprayed coating made with MA pre-composite powders had finer microstructure and higher wear resistance than made with conventional powders.
- (2) The electric resistivity values of the coatings made with MA powders did not scatter largely compared with those of the conventional coatings because of the homogeneous structures. Therefore, it was found that high-quality composite coatings with fine and homogeneous structure can be obtained using MA powders.

Key Words: Composite powder, Mechanical alloying, Plasma spraying, Metal-ceramic composite coating, Abrasion wear property, Electric resistivity

1. 緒 言

近年、金属とセラミックスの複合溶射皮膜は、金属の持つ延性・靱性とセラミックスの持つ耐熱性や高強度等との相乗効果が期待されることより、熱応力緩和のための傾斜機能材料の基本要素等¹⁾への幅広い応用が期待されている。一般に複合溶射皮膜は、10~50 μm 程度の粒径を有する金属及びセラミックス混合粉末を同時に溶射することにより作成されるが、この場合の複合皮膜には、1)巨視的には均一な複合材であるが、微視的には金属/セラミックスの不連続性が残る、2)両材料の混合割合を正確に制御することが困難である、3)積層粒子間に気孔が存在するために、素材との密着力、粒子間の結合力が低い、等の問題が残る。これらの問題のうちで1)及び3)を改善するには、皮膜組織の微細化が一つの重要な方向であると考えられ、溶射粉末に微粉を用いることが望ましい。しかし、現存の粉末送給技術には送給可能粉末粒径に下限があり、従って皮膜組織の微細化にも限界がある。

これを解決するために、金属/セラミックス複合粉の活用等²⁾が種々研究開発されているが、未だ緒についたばかりである。

本研究では、金属/セラミックス複合粉末を作成する手法として、メカニカルアロイング(MA)法に着目した。同法によれば、金属とセラミックスを μm オーダーあるいはそれ以下に均一混合することが可能であり、同複合粉末をプラズマ溶射することにより、従来にない微細組織を有する金属/セラミックス複合皮膜の作成ができるものと期待される。

2. 供試材及び実験方法

2.1 供試粉末材料

複合粉末の作成に用いた金属とセラミックス材料の種類、硬さ及び各粉末材料の粒径を Table 1 に示す。金属材料は硬さの異なるものを、またセラミックス材料は粒径の異なるものをそれぞれ選定した。

2.2 実験方法

2.2.1 MA による金属・セラミックス系複合粉末の作成

金属・セラミックス複合粉末作成のための適正 MA 条件を選定するために、種々の金属とセラミックスの組み合わせについて Table 2 に示す条件の下に MA 処理を行った。これには回転式ボールミルを用いた。容器へのボールの充填量は、容器にボールを完全に満たした時の半分とし、また粉末量はボール重量の 2% とした。金属とセラミックスの配合比は、本研究を通じて 1:1 の体積比とした。容器の適正回転速度は、容器内でのボー

*原稿受付 平成3年3月19日 平成2年秋季全国大会で発表

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

***学 生 員 豊橋技科大学 Student Member, Toyohashi Univ. of Technology

****正 員 ソニーマグネトロダクツ Member, SONY Magnet Products

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

Table 1 The size and hardness of metal and ceramic powders used.

Material	Metal			Ceramic		
	Cu	Ti	NiCrAlY	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	AlN
Size(μm)	-75	10-44	10-44	0.5	10-44	0.05
Hv	102	160	251	1300	2000	1200

Table 2 Milling conditions.

Grinding vials	SUS304, 1.7 l
Ball pestle	SUS304, 9.6 mm φ
Vol. ratio of balls to vial	50 %
Ball : Powder	50 : 1 wt %
Metal : Ceramic	1 : 1 vol %
Rotation speed	95 rpm
Process control agent	Methanol
Atmosphere	Ar

Table 3 Plasma spraying conditions.

Sprayed material	Cu/Al ₂ O ₃ MA powder
Working gas	Ar: 15 l/min, 0.15 MPa
Powder carrier gas	Ar: 4 l/min, 0.1-0.15 MPa
Powder feed rate	1-2 g/min
Power	450 A, 32 V
Spray distance	100 mm
Atmosphere	Ar, 200 torr
Substrate	Cu

Table 4 Wear test conditions.

Rotational disk	SKS-II (Hv 730)
Friction distance (m)	100
Friction velocity (m/sec)	3.62
Final load (N)	21, 63, 126

ルにかかる遠心力と重力との関係より求めた。ボール及びポット壁への原料粉末の固着を防ぐため、粉末量の5 wt %のメチルアルコールをミリング助剤として添加した。なお、ミリング中の粉末の酸化を防止するため、容器内をAr雰囲気としてMA処理を行った。任意のMA時間ごとに微量の粉末を採取し、MA処理時間に伴う粉末の内部組織及び形状変化を調べた。

2.2.2 MA 複合粉末の溶射

MA 複合粉末のプラズマ溶射を行った。溶射粉末は、Cu-Al₂O₃ 及び Cu-AlN 系複合粉末である。これら粉末は溶射前に280 mesh のふるいにかけて53 μm 以下にした。なお、本実験で得たボールミル後の複合粉末は、ごく微量の極端な凝集粉を除き、ほとんどが53 μm 以下の粒度を示した。素材は50×50×6 mm のCu板とし、溶射前に、グリットブラストによる粗面化及びアセトンによる表面脱脂洗浄を行った。減圧チャンバー内にて、Table 3 に示す条件のもとで皮膜厚さ約1 mm になるようにプラズマ溶射を行った。また、MA 複合粉末の溶射皮膜と比較するために、通常サイズのCu (<75 μm) と Al₂O₃ (10~44 μm) 粉末を用い、これらをプラズマジェット直前にて混合し同時に溶射する従来法としての溶射皮膜も作成した。従来法による溶射皮膜作成のための溶射条件は、基本的には前述のTable 3 に従ったが、作動ガスにHe (10 l/min, 0.15 MPa) を加え、また粉末送給ガスをAr (5 l/min, 0.1~0.15 MPa) とし、さらに出力を20 kW とした。

2.2.3 皮膜性能評価

得られた溶射皮膜について、微小硬度計による硬さ測定と大越式迅速摩耗試験機による乾式重摩耗試験を行った。摩耗試験条件をTable 4 に示すが、試験手順の詳細は既報³⁾と同一である。摩擦距離は、試片と回転円板との焼き付きを防止するために100 m とした。Cu-Al₂O₃ 及び Cu-AlN MA 粉末の溶射皮膜材、ならびに従来法により作製したCu-Al₂O₃ 皮膜について、直流四端子法による電気抵抗測定を行った。このため、各皮膜試料から幅5 mm、長さ10~15 mm、厚さ1 mm の直方体試片を4ヶずつ切り出し、電気抵抗測定に供した。得られた電気抵抗

値より抵抗率 $\rho = w t R / l$ を求めた。ここで、 w : 試料の幅、 t : 試料の厚さ、 R : 抵抗値、 l : 試料の長さである。

3. 実験結果及び考察

3.1 MA による金属・セラミックス複合粉末の作成

MA 法では、粉末に対し機械的な粉碎、接合のプロセスを繰り返すために、従来の溶解法では困難な金属・セラミックス粉末の組み合わせに対しても、均質で微細な組織が得られる^{4,5)}。本研究ではまず、金属・セラミックス複合粉末作成に対する出発材料の要件を調べた。Table 1 に示した三種類の金属粉末と微粒子のAl₂O₃ を360 ksMA した粉末の断面組織をFig. 1 に示す。同図より、光顕レベルでの十分な混合はCu の場合にのみ得られ、NiCrAlY ではNiCrAlY 中にセラミックスがほとんど混入されず、またTi では粉末中に純Ti が残存した。各金属材料の延性(室温における引張性質)は、NiCrAlY 25%、Ti 32%及びCu 50%であることより、セラミックスとの複合粉末の作成にあたり、金属には十分な延性が必要であると推察される。

次に、複合粉末作成に及ぼすセラミックス粒径の影響を調べるため、粒径が10~44, 1 及び0.05 μm の三種類のAl₂O₃ を用いてCu とのMA を行った。MA 処理時間に伴う粉末の組織及び形状変化の観察結果をFig. 2 に示す。Al₂O₃ 粒径が10~44 μm の場合はCu が粉碎されるだけで360 ks でもAl₂O₃ が単体で残存した。Al₂O₃ 粒径が1 μm の場合には18 ks でCu とAl₂O₃ が層状に重なったラメラ組織となり、360 ks ではCu とAl₂O₃ の見分けは付かないが、Al₂O₃、Cu 間の接合が弱いために研摩の際の脱落に起因すると思われる微小孔が点在している。0.05 μm を用いた場合は、18 ks でCu 層とCu/Al₂O₃ 混合層が重なりあったラメラ組織となり、MA 処理時

Fig. 1 Microstructure of MA powders.

Fig. 2 Effect of Al₂O₃ particle size on microstructure of Cu/Al₂O₃ MA composite powder. Fig. 3 Cross-section of Cu/Al₂O₃ MA powder.
(a) SEM (b) EPMA L.A. of Cu and Al

間の増加に伴い Cu と Al₂O₃ が均一に混合した複合粉末となる。Fig. 3 (a)に0.05 μm の粉末により得た複合粉末の SEM 組織及び同図(b)に(a)に示した粉末中央部拡大図及び線分析結果を示す。これより、Cu と Al₂O₃ が均一に混合されていることが確認された。以上の実験結果より、MA による金属・セラミックス複合粉末作製条件として、(1)金属は十分な延性を有すること、(2)セラミックス材料は細粒であること、等が明かとなった。

3.2 MA 粉末の溶射

3.2.1 Cu-Al₂O₃, Cu-AlNMA 粉末の溶射

前述の結果より、高延性金属と微細セラミックスとの

Fig. 4 Microstructure of sprayed Cu/Al₂O₃ coating.
(a) SEM (b) High magnification SEM
(c) EPMA F.A. of Cu (d) F.A. of Al

組み合わせとして Cu/Al₂O₃ 及び Cu/AlN 系を選び、両材料系における SEM レベルでの均一混合組織を有する MA 粉末を作成し、溶射に供した。Cu-AlN の場合には、皮膜中に未溶融の粉末が残存し、均一な組織が得られなかった。これは、AlN が分解性の難溶射材であること、また、本実験で設定した溶射条件が同系には不適性であったことによると考えられる。Cu-Al₂O₃ の場合に得られた皮膜の断面組織観察例を Fig. 4 (a), (b)に、また同皮膜の断面 EPMA 面分析結果を同図(c), (d)に示す。同図より、皮膜は極めて密な白と灰色の細かい層状組織を有していることが分かる。また層間の気孔もほとんど認められず、Cu-Al₂O₃ 系における MA は密な皮膜作製を可能とする一手段であることが分かった。面分析の結果、白い層は Cu 濃度の高い部分、灰色は Al 濃度の高い部分であることがわかった。即ち、MA ままの状態での Cu/Al₂O₃ 両材料の均一な混合組織は、プラズマ溶射に伴い分離する結果となった。このような両元表の分離の原因としては、材料間の比重差、溶融時のぬれ性等が考えられる。そこでまず、MA 粉末の溶射に伴う粉末中微細セラミックス粒子の溶融または分解の有無を明らかにするために、溶射前後での組成変化を X 線回折により調べた。Fig. 5 に Cu-AlN の MA 粉末と MA 粉末より作製した溶射皮膜の X 線回折結果を示す。同図より、両者間には有為差は認められないが、この結果からは AlN 粒子分解の有無は断定困難である。Cu-Al₂O₃ MA 粉末より作成した皮膜の X 線回折結果には、αAl₂O₃ のピークのみが認められた。一般に、αAl₂O₃ は溶射・皮膜化により γAl₂

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Cu/AlN MA powder and sprayed coating.

O_3 に変態することが知られている⁶⁾が、この場合にも Al_2O_3 が未溶融であるか否かの断定は困難である。従って、本実験において Al_2O_3 、AlN 粒子の溶融又は分解は現時点では断定し難いが、いずれにせよ溶融 Cu と AlN 及び Al_2O_3 間のぬれ性が分解に対する一因であると推定される。次に分離に対する他の原因、即ち金属とセラミックス間の比重差について調べた。

3.2.2 MA 複合粉末の溶射に伴う内部組織変化

一般にプラズマ溶射においては、粉末粒子に対しおよそ $10^5 \sim 10^6 \text{ m/s}^2$ もの加速度が加わると報告されている⁷⁾。従って、このような大きな加速度が本研究での金属/セラミックス複合粉末に作用した場合、両材料の比重差により分離が生じる可能性がある。そこで MA 粉を水中へ溶射し、溶射後の粉末内部組織を観察した。その際、電流、電圧及び粉末送給量は Table 3 に示す皮膜作成時と同一とし、ノズル先端から水面までの溶射距離は 300 mm とした。Fig. 6 に溶射後の Cu- Al_2O_3 MA 粉末の断面組織観察及び EPMA 線分析結果を示す。同図より、回収粉末はすべて球状を呈しており、十分に溶融した後に凝固したことがわかる。また、粉末断面は、先述した皮膜組織と同様に白と灰色の領域に二分されており、これらは EPMA 線分析結果より、それぞれ Cu 濃度の高い部分及び Al 濃度の高い部分であることが分かった。即ち、本複合粉末は溶射による溶融時点ですでに分離していたことが分かった。このような傾向は、Cu-AlN 系の場合にも同様に認められた。Cu と Al_2O_3 (または AlN) の比重は、それぞれ 8.96 と 3.98 (または 3.26) と大きく異なることより、これら MA 粉末粒子はプラズマジェット中で Cu が溶融し、両者の比重差により重い Cu が飛行方向

Fig. 6 SEM and EPMA analysis of sprayed Cu/ Al_2O_3 MA powder.

(a) cross section (b) EPMA L.A. of Cu and Al

Fig. 7 SEM and EPMA analysis of sprayed NiCrAlY/ ZrO_2 MA powder.

(a) cross section (b) EPMA L.A. of Ni and Zr

の後部に濃縮されたものと推定される。そこで、比較的比重差の小さい材料の組み合わせとして、新たに NiCrAlY (比重：7.51, 粒径：10~44 μm) と ZrO_2 (比重：6.27, 粒径：0.5 μm) を選び、MA 粉末を作成した。NiCrAlY と ZrO_2 の溶射による分離の有無を調べる目的で、上述と同様の方法で水中への溶射を試みた。溶射後の NiCrAlY- ZrO_2 粉末の断面 EPMA 分析結果を Fig. 7 に示す。同図より、本系においても、先述の場合と同様にセラミックスと金属間の分離が認められ、比重差による分離は極めて容易に起こることが分かった。以上の結果より、MA 法により作製した金属/セラミックス均一混合粉末は、溶融時の金属/セラミックス間のぬれ性及び両材料間の比重差と加速度の重畳作用等により溶射飛行中に容易に分離することが明らかになった。

3.2.3 MA 粉末と従来法による溶射皮膜の比較

Fig. 8 に MA 粉末により得た皮膜 (MA 粉末法) と通常サイズの粉末を用いた従来の溶射法 (従来法) による

Fig. 8 Microstructure of plasma sprayed coatings.

(a) coating of MA powder (b) coating of conventional size powders

Cu-Al₂O₃ 皮膜の断面組織観察例を示す。これより、従来法で得た皮膜中には積層粒子間に気孔の存在が認められるのに対し、MA 粉末法の皮膜は著しく微細な組織であり、また巨視的にもより均一であることが分かる。このような均一微細な皮膜組織は、種々の優れた特性を有することが期待される。特に本 Cu-Al₂O₃ 材料系においては、厳しい摩耗環境下での電気部品への応用等が考えられるので、次に、機械的特性及び電気的特性に関する性能評価を行った。

3.3 皮膜性能評価結果

3.3.1 皮膜の摺動摩耗特性

Cu-Al₂O₃ 系について、従来法による皮膜及び MA 粉による皮膜を作製し、乾式摺動摩耗試験を行った。なお比較のために Cu 溶解片及び Cu-AlNMA 粉からの皮膜についても同様の試験を行った。また摩耗試験に先立ち、これら各試料に対し硬さ試験を行った。その結果を Table 5 に示す。摩耗試験の結果を最終荷重と比摩耗量の関係として Fig. 9 に示す。これらの結果より、Cu-Al₂O₃ の MA 法による皮膜は Cu 溶解材や従来法による Cu-Al₂O₃ 皮膜よりも比摩耗量が小さく、優れた耐摩耗性を有することがわかった。これは、微細セラミックス組織が均一に分布しているためと考えられる。硬さ試験の結果からも MA 粉末から作製した皮膜が高い硬さを有しており、皮膜組織のち密さを表している。Cu-AlNMA 粉末より作製した皮膜については、耐摩耗性改善効果は認められなかった。これは、前述した様に、溶射条件が適正でなかったことに起因すると思われる。Fig. 10 に摩耗試験後の各試片表面観察結果を示す。摩耗試験結果と対

Table 5 Vickers hardness of sprayed coatings.

	Sprayed coating			
	Cu	Cu/Al ₂ O ₃	Cu/Al ₂ O ₃ made of MA	Cu/AlN made of MA
Surface	53	175	300	169
Section	55	237	337	216

Fig. 9 Wear resistant properties of sprayed coatings.

応させて考えると、Cu 溶解材の比摩耗量が最終荷重の増加に伴い減少しているのは、最終荷重126 Nでは試片表面が半溶融状態となり、すべりが生じたためと考えられる。従来法で作製した Cu-Al₂O₃ 皮膜には、焼き付き及び皮膜粒子の脱落が認められる。これは、同皮膜中の不均一な積層構造及び積層粒子間の低結合性に起因すると考えられる。これらに対して、Cu-Al₂O₃MA 粉末法による皮膜では、滑らかな摩耗痕を呈している。以上の結果より、Cu-Al₂O₃MA 複合粉末の皮膜化は、微細セラミックス層の均一分布及び皮膜粒子相互の高結合性により耐摩耗性改善効果を有することが分かった。

3.3.2 皮膜の電気抵抗特性

Cu-Al₂O₃、Cu-AlNMA 粉末の溶射皮膜及び従来法より作製した Cu-Al₂O₃ 溶射皮膜について、直流4端子法による電気抵抗測定を行い、抵抗率を求めた。Fig. 11 に各溶射皮膜の抵抗率を示す。従来法で作製した Cu-Al₂O₃ 皮膜の抵抗率はばらつきが大きいのに対し、MA 粉末法で作製した Cu-Al₂O₃ 皮膜の抵抗率は極めてばらつきが小さく、また値そのものも小さい。これは、MA 法で作製した Cu-Al₂O₃ 溶射皮膜の均一かつ微細な積層構造によるものと考えられる。以上の機械的及び電気的特性

Fig. 10 Appearance of specimen after wear test.

Fig. 11 Electric resistivity of sprayed coatings.

に関する性能評価結果より、本 Cu-Al₂O₃MA 複合粉末の溶射皮膜材は、厳しい摩耗環境下での電気部品等への適用において、高い信頼性を確保できるものと考えられる。

4. 結 言

本研究では、メカニカルアロイング(MA)法により Cu-Al₂O₃、Cu-AlN 系複合粉末を作製し、同粉末による溶射皮膜組織の微細化を試みた。得られた皮膜について種々の特性を評価し、以下の諸点を明らかにした。

- 1) MA による金属・セラミックス複合粉末作製条件として、金属は十分な延性を有すること、またセラミックスは細粒であることが必要である。
- 2) Cu-Al₂O₃ (又は AlN) の均一混合した MA 粉末をプラズマ溶射すると、粉末内部で Cu 濃度の高い部分と Cu-Al₂O₃ (又は AlN) 濃度の高い部分に分離する。これは、両者の間のぬれ性、ならびに両材料間の比重差と加速度の重量作用等に起因するものと考えられる。
- 3) Cu-Al₂O₃MA 粉末をプラズマ溶射することにより、Cu と Al₂O₃ の微細積層皮膜を得た。この組織は従来法で作製した皮膜組織よりも均一かつ微細であった。
- 4) Cu-Al₂O₃MA 粉末から作製した溶射皮膜は、Cu

溶解材及び従来法による皮膜よりも優れた耐摩耗性を有する。

- 5) Cu-Al₂O₃MA 粉末の活用により、従来法による皮膜よりも電気抵抗率のばらつきが小さな高信頼性の皮膜が作成可能である。

参 考 文 献

- 1) M. FUKUMOTO et al.: Fabrication of Functionally Gradient Plasma Sprayed Coating and Evaluation of Its Repeated Thermal Shock Resistance Properties, Proc. of 1st Int. Symp. on FGM (1990) 255.
- 2) 坂田: 機械的衝撃法による溶射用 Al-Y₂O₃ 複合球形粉体の作製, 日本金属学会誌, 52-9 (1988) 906.
- 3) 福本ら: 溶射皮膜の摩耗特性, 溶接学会論文集, 8-4 (1990) 450.
- 4) J.S. BENJAMIN et al.: Dispersion strengthened Aluminum Made by Mechanical Alloying, Met. Trans. A-8A (1977) 1301.
- 5) J.S. BENJAMIN et al.: Dispersion Strengthened Aluminum-4Pct Magnesium Alloying, Met. Trans., 12A (1981) 1827.
- 6) G.F. HURLEY et al.: Structure and Thermal Diffusivity of Plasma-Sprayed Al₂O₃, Ceramic Bul., 58-5 (1979) 509.
- 7) 蓮井: 溶射工学, 養賢堂 (1976), 109.

Ti-AgCu ろうによる AlN セラミックス接合部の組織及び接合機構*

岡村 久宣**, 篠原 英毅**, 舟本 孝雄**, 志田 朝彦***

Bonding Mechanism and Microstructure of Bonded Zone of AlN Ceramics with Ti-AgCu Brazing Metal*

by Hisanori Okamura**, Hideki Shinohara**, Takao Funamoto** and Tomohiko Shida***

Metallization and bonding of AlN ceramics were made using active brazing metal (Ti-AgCu). Active brazing metal used in metallization and bonding was in paste form prepared by adding Ti powder and organic solvent in to eutectic silver brazing metal powder.

Characterization and bonding mechanism of the bonded layer, and relation between the thickness of the reacted layer and bonding strength were studied.

The results of this study are as follows:

- (1) The microstructure of the bonded layer between AlN ceramics and Ti-AgCu brazing metal is found to be TiN layer of about 0.2 to 0.8 μ m in thickness at the AlN interface, a composite layer of TiC, AlCu as a middle layer and Ag-Cu alloy layer at the surface side.
- (2) Thickness of TiN layer did not change by the amount of Ti addition in silver brazing metal but the thickness of TiCu and AlCu layers are increased with increase of Ti addition in silver brazing metal. Activation energy of growth of TiN layer is found to be 20 kJ/mol.
- (3) When the amount of Ti addition is more than 15 mass%, the bonding strength is decreased and the bonded layer is broken. Because the thickness of brittle TiCu layer increases with the increase of the Ti content in silver brazing metal.

Key Words: AlN ceramics, Active brazing metal, Eutectic silver brazing metal, TiN, Activation energy

*原稿受付 平成3年4月18日 昭和63年度春季全国大会で論文発表講演

**正 員 日立製作所日立研究所 Member, Hitachi Research Laboratory Hitachi, Ltd.

***正 員 茨城大学工学部 Member, Faculty of Engineering, Ibaraki University