

# 瞬時焼結によるCrSi<sub>2</sub>および傾斜組成厚膜の試作

## Production of CrSi<sub>2</sub> and FGM Thick Coating by Instantaneous Sintering

近 藤 次 郎<sup>\*(1)</sup>  
Jiro KONDO

### 抄 録

セラミックス又は傾斜組成材の原料となる粗粉をハイブリッドプラズマ装置で蒸発、再析出により微粒化し、この微粒子を空気遮断状態でガス搬送後、基板上へ高速で吹き付けながら高温ガスにより瞬時的に焼結する新しいプロセスの開発について述べた。この方法では微粒子の優れた特性を有効に利用することができ、瞬時焼結において微粒子の粒成長は起こさず緻密化のみを進行させることができる。この結果、微細組織で緻密なセラミック厚膜を極めて短時間で製造することが可能である。又傾斜組成材の製造においては、組成変化に対応し焼結温度を順次変化させられるので、各部とも緻密に焼結することが可能である。

### Abstract

Nippon Steel Co., Ltd. has developed a new process in which coarse powders used as raw materials for ceramics and functionally gradient material are micronized to minute particles by vaporization/re-precipitation in a hybrid plasma system, the micronized particles are transported by gas under air free conditions, and finally they are sintered instantaneously by high temperature gas while spraying them at a high speed onto a base. This developed new method is capable of effectively utilizing the excellent properties of minute particles and making proceeding only in densification of the micronized particles without causing the particle growth of micronized particles during the instantaneous sintering. As a result, it is possible to manufacture the densificated ceramic thick layer with micronized structures in an extremely short time. Furthermore, during processes of manufacturing the functionally gradient material, since a sintering temperature can be varied sequentially depending on the composition changes, sintering for each portion of the material can be possible densely.

### 1. 結 言

高機能なセラミックスの厚膜もしくはバルクの開発には、その組織、組成を高度に制御する必要があるが、現在の一般的な方法である粉砕法、アトマイズ法等による原料粉体を用いた“混合-成形-焼結”プロセスでは高度な組織・組成制御は困難である。又、各種気相法により微粒子を合成し、これを利用するプロセスも盛んに研究されているが、微粒子を合成後空気中に取り出し成形、焼結を行うプロセスの研究が大部分である<sup>1)</sup>。この方法では、空気中での汚染やハンドリングの際に生じる微粒子の凝集等問題点が多く、清浄で分散状態にある生成微粒子の特性を生かしてはいない。さらに、セラミックスの一般的製法では小型品であっても焼結完了までに数日以上を必要とし、生産性が良いとは言えない。

これらの問題点を解決するために、本研究開発ではハイブリッドプラズマによる微粒子の製造、その成形と同時に瞬時的に焼結(逐次焼結)するプロセスの開発を行った。微粒子は製造後閉鎖系内を搬送し、基板上へ微粒子を高速で吹き付けて成形(衝突成形)し、かつ、その地点に高温Arガスを吹きつけ焼結される。図1に本開発

プロセスの全体図を示す。

本方法ではプラズマ気相中で生成した微粒子を汚染すること無く、その優れた焼結特性を十分に生かすことができる。このため、瞬時的な焼結が可能となり、焼結時間が短いために組織を微細に制御することも可能となる。さらに本方法では、原料となる粗粉をハイブリッドプラズマ中へ導入すると同時にセラミック厚膜が生成し始め、原料の粗粉導入終了とともに焼結が完了し、製造時間は非常に短い。

又、傾斜機能材の製造では、ハイブリッドプラズマに導入する原料粉末の組成を変化させながら、この組成変化に対応して焼結用の高温Arガスの温度を変化させることができる。このことを利用し、焼結温度が異なる傾斜組成材料において緻密に焼結した厚膜を得ることも試みた。

本報告では、まずハイブリッドプラズマ装置による微粒子の製造について述べ、次に微粒子の吹き付け、瞬時焼結による厚膜製造について述べる。最後に、試作した傾斜組成材に触れる。

<sup>\*(1)</sup> 先端技術研究所 未来領域研究部 主任研究員  
神奈川県川崎市中原区井田3-35-1 ☎211-0035 ☎(044)797-1297

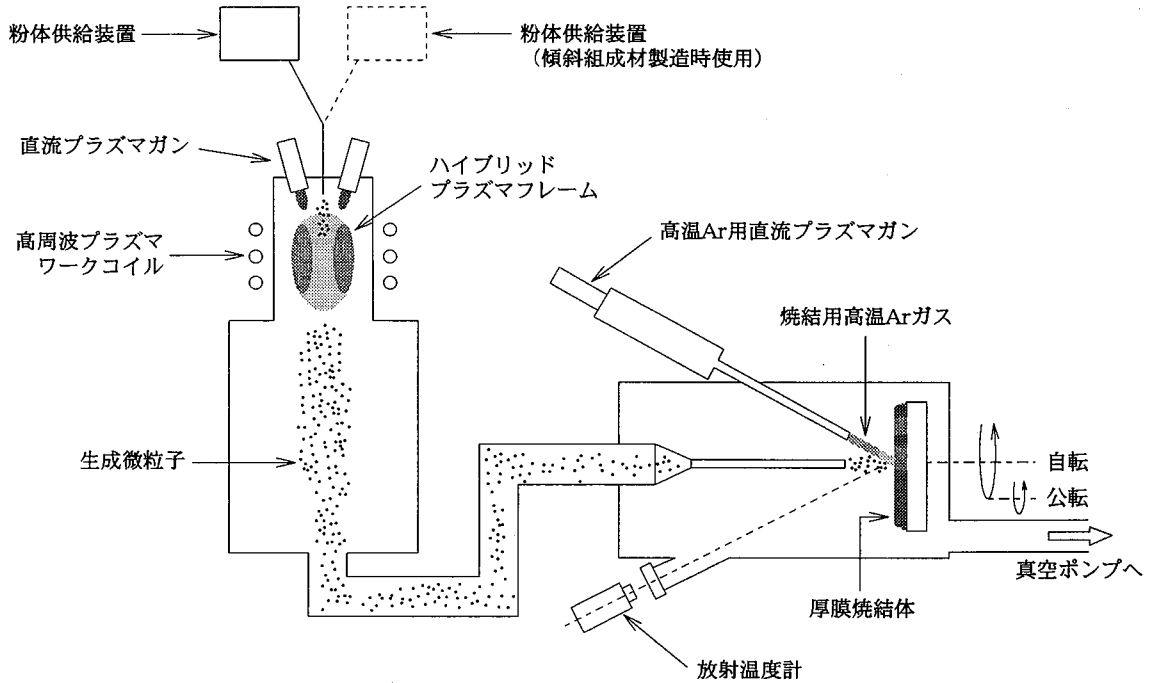


図1 開発プロセスの全体図

## 2. ハイブリッドプラズマによる微粒子の製造

### 2.1 はじめに

吹き付けによる成形(以下、衝突成形と呼ぶ)および瞬時焼結(以下、逐次焼結と呼ぶ)の原料となる微粒子は、成形性、焼結性に優れていることが必要である。焼結性に優れるにはできるだけ微細な粒子が好ましいとされるが、成形性の観点からは、極端に微細な粒子では凝集力が強いために成形体に小孔ができ易く、又、角張った粒子では充填性が悪い。そこで本方法で必要とされる粒子は、粒径がサブミクロンレベルの球状に近い粒子と考えられる。特に不適と考えられる材質はないが、まずは耐食性、耐摩耗性に優れるセラミックスであるCr化合物、特にCrSi<sub>2</sub>について重点的に研究を行った。

以上の目的のもとで、3個の直流プラズマと1個の高周波プラズマを組み合わせたハイブリッドプラズマ装置によりCrSi<sub>2</sub>微粒子の製造を行った。なお本開発では、ハイブリッドプラズマ装置にとっては比較的大きいサブミクロン粒子を製造したが、一般的に生成する微粒子の例としてZrB<sub>2</sub>粒子を本章の最後に引用した<sup>2)</sup>。

### 2.2 実験方法

実験に使用したハイブリッドプラズマ装置は、3個の直流プラズマと高周波プラズマを重畳させることにより、通常の高周波プラズマよりもその周辺部をより高温とし、この周辺部プラズマの粘性を意図的に引き上げている。そして、この周辺部分の高粘性のプラズマによって中心軸上に導入された原料をシールドし、原料がプラズマフレームの外側を通過することを防止している。この結果、プラズマは安定し、原料の蒸発、析出により生成した微粒子の粒度は比較的均一となり、効率も向上する。

図2に具体的な構造とガス導入量等の条件を示す。トーチ上部に3個の直流プラズマガンが対称に位置し、その下に高周波プラズマが位置する。ワークコイル内側の壁面は水冷二重石英管からなり、内側の石英管の内径は80mm、長さは150mmである。石英管以外

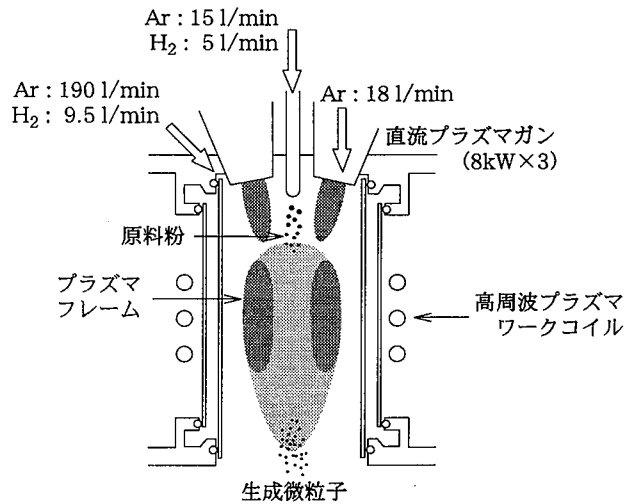


図2 ハイブリッドプラズマトーチの構造と各種条件

の部分は主として銅製である。トーチ上部の直流プラズマガンの間から高周波プラズマの中心軸上に挿入されているノズルは原料粉末導入ノズルであり、通常トーチ内に40mm挿入されている。プラズマパワーとしては、3個の直流プラズマのパワーが各々8kW程度、高周波プラズマのプレートパワーが120~180kWである。原料粉の導入としては、原料導入ノズルから、粒径が数~数10 μmのCrSi<sub>2</sub>粉を5~20g/minの速度で導入した。

### 2.3 結果

プラズマフレームを写真1に示す。3個の直流プラズマと高周波プラズマを重畳させた結果、プラズマ周辺部分の密度が高くなっていることが分かる。

写真2に得られたCrSi<sub>2</sub>微粒子の透過電子顕微鏡写真を示す。粒径が300nm程度以下の微粒子であることが分かる。原料粉体の粒径を考えると、この粒子は原料粉体が蒸発、析出したものと考えら

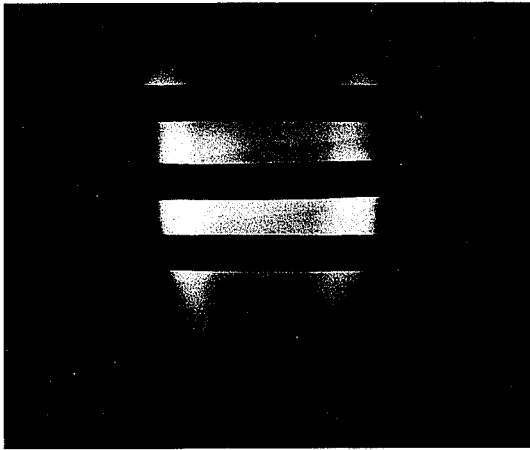


写真1 ハイブリッドプラズマフレーム

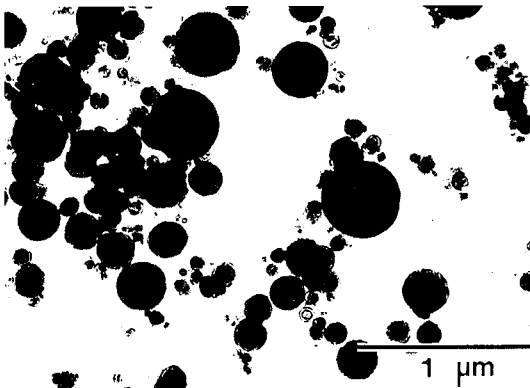


写真2 生成CrSi<sub>2</sub>微粒子の透過電子顕微鏡写真

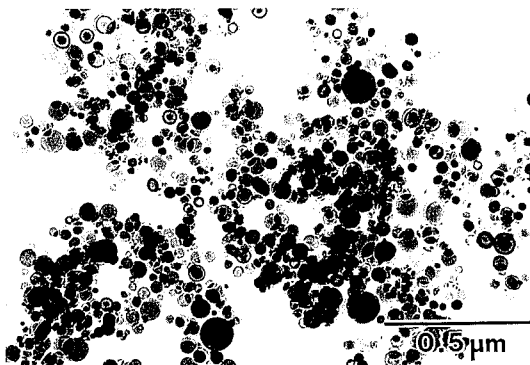


写真3 生成ZrB<sub>2</sub>微粒子の透過電子顕微鏡写真

れる。形状は球状であり、目標とする粒径、形状の微粒子を得ることができた。又、得られたCrSi<sub>2</sub>微粒子のX線回折パターンは、ピークが全てCrSi<sub>2</sub>のものと同定された。

又、参考までにハイブリッドプラズマ装置により製造されたZrB<sub>2</sub>粒子を写真3に示す<sup>2)</sup>。粒径が50nm程度の球状微粒子であることが分かる。一般的にはこの粒子程度のサイズであることが多い。

### 3. 衝突成形，逐次焼結による厚膜焼結体の製造

#### 3.1 はじめに

ハイブリッドプラズマにより製造したCrSi<sub>2</sub>微粒子を基板上へ衝突成形と同時に高温Arガスにより逐次焼結するプロセスの開発で重要な点は、衝突成形により微粒子を欠陥なく高密度に成形すること、および瞬時的な焼結で高密度の微細組織の焼結体を得ること

ある。

図3に衝突成形，逐次焼結の模式図を示す。基板を一定速度の自転と角度に依存して公転させることにより、均一厚さの厚膜を得ることができる。この装置により、微粒子衝突成形の実験を行い、この適正化後、逐次焼結実験を実施した。

#### 3.2 実験方法

CrSi<sub>2</sub>微粒子をハイブリッドプラズマ装置により製造後、微粒子衝突成形装置のチャンバーへガスとともに搬送し円筒状のノズルの先端からプラズマ動作ガスと共に噴出させ、垂直に位置するステンレス鋼の基板上へ吹きつけた。基板の直径は80~150mmであり、微粒子の吹き付け速度、ノズルから基板までの距離等を変化させた。得られた成形体を基板からはぎ取り、密度を測定した。なお、相対密度はCrSi<sub>2</sub>の密度4.98g/cm<sup>3</sup>を用い算出した。又、成形体を割り、その破面をSEMにて観察した。

次に衝突成形と同時に高温Arガスを吹き付け、成形と同時に逐次的に焼結を行った。得られた厚膜については、SEM、TEM観察等を行った。

#### 3.3 結果および考察

表1に基板を静止させた状態で各種衝突成形条件で得られたCrSi<sub>2</sub>微粒子成形体の相対密度を示す。相対密度の値は3回以上の平均値であり誤差は最大数%程度である。流速23.2m/s、吹きつけノズルと基板との距離が55mmの場合に相対密度77%と極めて高密度の微粒子成形体得られる。現在一般的に行われている優れた乾式成形法として冷間静水圧加圧を利用する方法があるが、通常、成形体の相対密度は65%程度であり、70%を越えることはほとんどない。このことから相対密度77%の値は非常に大きいと考えられる。流速が46.3m/s以上の場合には吹きつけ速度が速すぎ成形体が吹き飛ばされてしまうため、基板への付着粉が少なく密度の測定は不可能であった。しかし、目視等から相対密度77%のものと同程度の密度を有していると考えられる。

以上を踏まえ、流速23.2m/s、ノズルと基板の距離50mmの条件で基板を自転・公転させながら45分間衝突成形を行った。写真4に

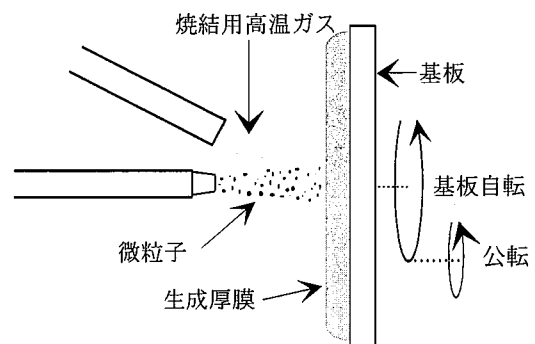


図3 衝突成形，逐次焼結の模式図

表1 衝突成形によるCrSi<sub>2</sub>微粒子成形体の相対密度

流速 (m/s)	吹きつけノズルと基板との距離	
	20mm	55mm
11.6	60.2%	36.2%
23.2	74.7%	77.0%
46.3	薄膜のため測定不可	薄膜のため測定不可

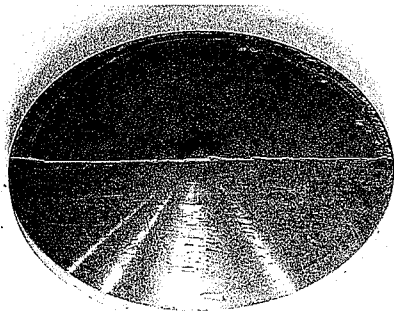


写真4 衝突成形による厚膜成形体(半分はがしたもの)

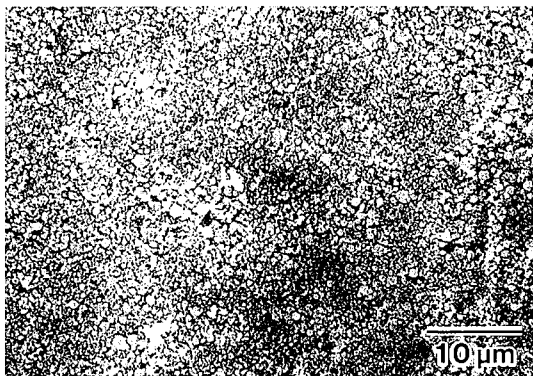


写真5 衝突成形体の破面のSEM観察

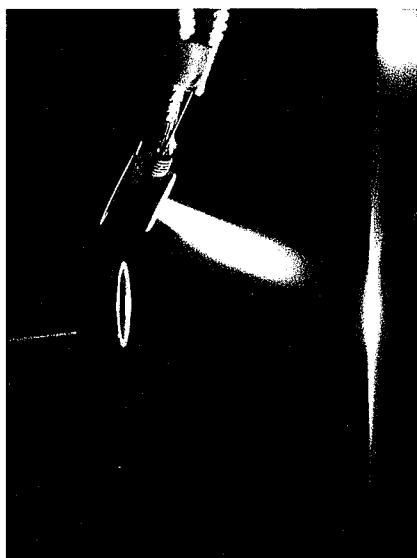


写真6 逐次焼結用高温Arフレーム

基板から成形膜を半分剥がした様子を示す。これから厚さ1mm程度の比較的均一な膜が成形されていることが分かる。写真5に微粒子成形体の微細構造の観察結果として流速23.2m/s、ノズルと基板の距離20mmの条件で得られた衝突成形体の破面のSEM写真を示す。粒子が極めて均一に充填され、大きな空隙のないことが分かる。

以上のように、衝突成形により、従来の乾式成形法よりも高密度の良好な成形体を得ることが可能と分かった。

次に、衝突成形と同時に高温Arガスにより逐次焼結を行った結果を示す。高温Arガスフレームの様子を写真6に示す。又、得られたCrSi<sub>2</sub>厚膜の様子を写真7に示す。表面が平滑な厚膜であることが分かる。

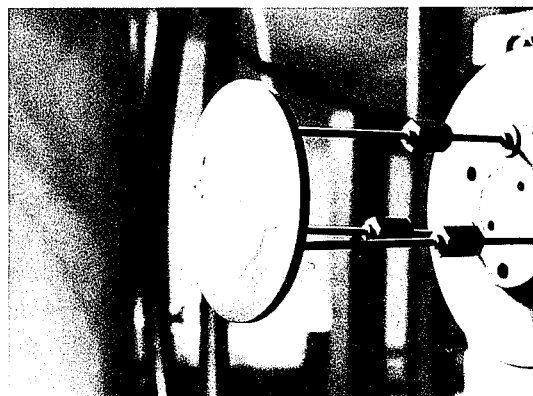


写真7 CrSi<sub>2</sub>逐次焼結体厚膜の全体

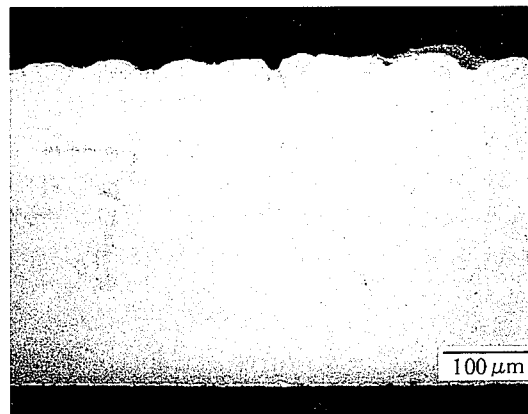


写真8 CrSi<sub>2</sub>逐次焼結体のSEM観察

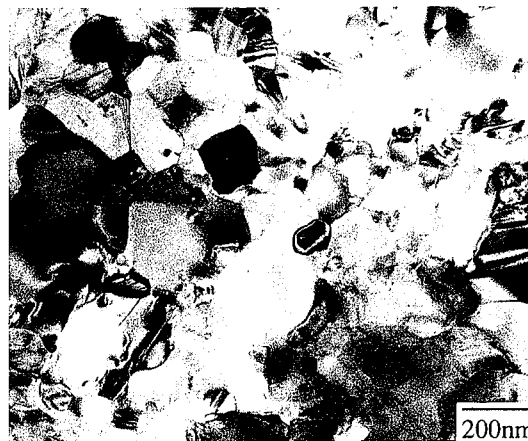


写真9 CrSi<sub>2</sub>逐次焼結体のTEM観察

CrSi<sub>2</sub>逐次焼結体の断面をSEM観察した結果を写真8に示す。これから未焼結部分等は見当たらず良く緻密化していることが分かる。又、TEM観察の結果を写真9に示す。逐次焼結体が粒径数100nm以下の微細な結晶粒から構成されていることが分かる。ハイブリッドプラズマ装置で製造されるCrSi<sub>2</sub>微粒子の粒径が数100nmであることを考えると、逐次焼結では微粒子が粒成長することなく緻密化のみが進行していることが分かる。これは、生成微粒子を汚染することなく焼結できたので、微粒子の持つ焼結能力を十分に引き出すことができ、結果として焼結時間を非常に短くできたためと考えられる。

これまでの研究では気相成長の微粒子を使用してかえって成形性、焼結性が悪くなる場合が多かったが、本方法では微粒子製造から焼結までを一つの閉鎖系内で行ったこと、および衝突成形、逐次

焼結を用いたことにより、微細で良好に焼結した組織を有するセラミック厚膜を得ることができた。

#### 4. 衝突成形、逐次焼結による傾斜組成厚膜の製造

##### 4.1 はじめに

本開発プロセスの応用の一つとして、傾斜組成材の製造が考えられる。一般に、組成が順次変化する微粒子を堆積させ成形する方法は従来法でも可能であるが、組成の変化に対応して焼結温度を変化させることは容易ではない。これに対し、本開発プロセスではハイブリッドプラズマに導入する原料粉末の組成を変化させながら、この組成変化に対応して焼結用の高温Arガスの温度を変化させられるので、傾斜組成膜の製造に適している。そこで、NiからCrSi<sub>2</sub>への傾斜組成厚膜の製造を試みた。

##### 4.2 実験方法

実験条件の一例としては、原料供給装置を2台用意し、Ni原料粉を実験開始時5.8g/minでハイブリッドプラズマ中へ導入し、その後徐々に減らし11分後には供給を停止した。CrSi<sub>2</sub>原料粉は実験開始2分後から供給を始め、その後徐々に増やし15分後には8.3g/minとした。逐次焼結の高温Arフレームは、一定温度に保った場合と組成変化に対応させ徐々に上昇させた場合の二通りについて行った。

##### 4.3 結果

高温Arフレームの温度を一定に保った場合にはクラック、未焼結部分等を多く含む厚膜しか得られなかった。これに対し高温Arフレームの温度を組成変化に対応して変化させた場合は緻密に焼結した良好な厚膜が得られた。写真10に得られた傾斜組成厚膜の断面のSEM写真と各元素分布の観察結果を示す。緻密に焼結した膜であり、又、組成が傾斜していることが分かる。このように本開発技術で良好な傾斜組成材を製造することが可能となった。

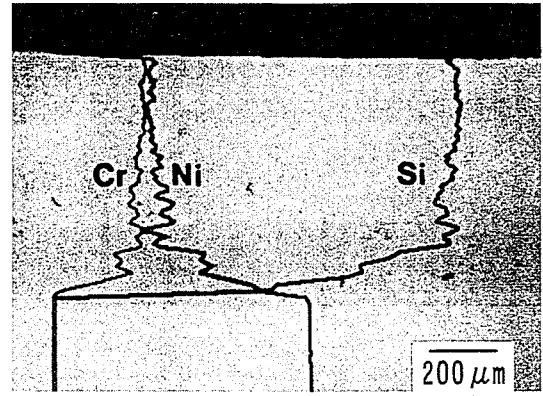


写真10 傾斜組成厚膜のSEM写真と元素分布

#### 5. 結 言

本プロセスの開発により、従来よりはるかに短時間でセラミック焼結体を得ることが可能となった。ハイブリッドプラズマ装置へ原料粉を導入すると同時に焼結体ができ始め、原料粉導入終了とともに焼結体が完成する。又、ハイブリッドプラズマ装置で生成した球状の微粒子を清浄なままの状態に保ち衝突成形、逐次焼結を行うので、成形性が良く焼結後もクラック、小孔等の欠陥が無い。焼結体組織としては、微粒子が粒成長すること無く緻密化し非常に微細な組織を実現できる。さらに、本プロセスは傾斜組成材の製造にも適していることが分かった。

本報告は通商産業省の産業科学技術研究開発制度に基づき実施された“先進機能創出加工技術の研究開発”の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構から先進機能創出加工技術研究組合への委託事業により得られた成果の内容を含むものである。

##### 参考文献

- 1) 齋藤進六監修：超微粒子ハンドブック、フジ・テクノシステム、1990
- 2) 近藤次郎：材料科学、32(3)、9(1995)