

表面改質

レーザ表面溶融合合金化法による アルミニウム材料の表面改質

中 田 一 博*

1. はじめに

Al合金は軽量構造材料として、自動車部品を始め宇宙・航空機関機材の主要構造材として用いられている。しかし、Al合金の最大の欠点の一つはその耐摩耗性が鉄鋼材料に比べて著しく劣っていることである。この為、Al合金を摩擦や摩耗を受ける部材には用いることができず、理想的にはAl合金を用いるべきところに止むを得ず鉄鋼材料が用いられている場合が多い。耐摩耗性を向上させる方法としては表面硬化法が最も有効な方法として知られている。鉄鋼材料に対しては焼き入れ法や浸炭、窒化法などにより、硬さがHv500-1300程度で、かつ厚さが数百μmから数mmまでの表面硬化層が容易に得られる。

これに対してAl合金の表面硬化法には硬質アルマイト処理や各種メッキ法が実用化されているが、いずれも膜厚は数μmから数十μmまでであり、鉄鋼材料で得られているような厚膜表面硬化層を形成する工業的な技術はまだ確立されていない。

本報では、原理的にみて、このような厚膜表面硬化層を得る可能性の高いと考えられるレーザ溶接を利用したセラミックスや金属粉末の表面溶融合合金化法¹⁾を取り上げ、工業用純Alに対して適用した結果を紹介する。

2. レーザ合金化法の原理とその特徴

2.1 原 理

レーザビームを基材表面に照射し、表面層を局部的に溶融しながら、その溶融部に各種セラミックスや金属等を供給して、そこに基材金属との合金化層や、セラミックス分散層を形成する方法である。レーザビームのエネルギー密度が高い為に基材表面層のみを溶融でき、基材への熱影響を少なくできる。この為、特に基材の一部にのみ合金化を行なう方法として優れている。また、一般に凝固速度が早いために急冷組織が得られる等の特徴がある。

2.2 レーザビーム

レーザビームには表1に示すように多くの種類がある。しかし、金属材料の表面をある程度の深さにわたって溶

表1 各種レーザの波長

成分波長		紫 外 線			可視光領域	赤 外	
		波長C	中波B	長波A		近赤外	遠赤外
エキシマレーザ	ArF	● 193nm					
	KrCl	● 222nm					
	KrF		● 249nm				
	XeCl			● 308nm			
	XeF			● 350nm			
	Ar ⁺ (Kr ⁺) N ₂ He-Ne Kr ルビー			● 351~364nm ● 337nm	488 ● 632nm ● 647nm ● 694nm		
	Nd-YAG CO CO ₂					● 1.06μm ● 5μm	● 10.6μm

表2 アルミニウムへの合金化物質の分類

基材Alと反応して化合物を形成するもの	(1)N, O (非金属元素) (2)B, C, Si (半金属元素) (3)金属元素
化合物を形成しない(しがたい)もの	セラミックス

表3 Al金属間化合物の硬さ

HV<500		500≤HV<700		700≤HV	
化合物	HV	化合物	HV	化合物	HV
AuAl ₂	190~240	Cr ₂ Al ₁₁	500~600	Co ₂ Al ₉	650~750
CaAl ₄	200~260	CuAl ₂	400~600	CrAl ₇	500~700
HfAl ₅	400~480	CuAl	600	FeAl ₃	800
Mg ₅ Al ₃	200~340	MnAl ₆	540~560	Fe ₄ Al ₁₃	700~800
Nd ₃ Al ₁₁	350	NbAl ₃	490~510	NiAl	300~700
ReAl ₁₂	360	TaAl ₃	535	NiAl ₃	700~770
SbAl	300	ThAl ₃	520	Ni ₂ Al ₃	1100
ScAl ₃	255	UAl ₄	530	ThAl ₂	730
SrAl ₄	150~300			TiAl ₃	400~700
TiAl	170~240			ZrAl ₃	427~740

- a) 為政; 金属, 1984, No.11, 9. 30
- b) L.F.Mondolfo ALUMINUM ALLOYS, 1976.
- c) 辻本ら: 金属学会シンポジウム予稿, 金属間化合物の塑性, 1984年, P.22.
- d) 山口, 馬越: 金属間化合物, 日刊工業新聞社 (1984).
- e) 渡辺: 金属学会々報, Bol.7 (1968), 303.

融する為には, かなりの出力が必要とされる。この為, レーザ合金化法に適用できるレーザービームは, 現在市販されている範囲では, YAGレーザー (波長1.06μm, パルス発振) 及びCO₂レーザー (10.6μm, 連続発振) の2種類となる。

2.3 合金化物質

レーザー合金化法では合金化する物質は表2に示すように基材Alと反応して各種の化合物を形成するものと, ほとんど反応しないものに大別される。

今, 合金化層の目的機能として表面硬化・耐摩耗性を考えると, これらの合金化物質の効果は次のように予想されよう。すなわち, 前者では, (1)のガス成分である窒素(N)や酸素(O)では, 熔融したAlにこれらのガス(N₂, O₂)を吹き付けることにより, AlNやAl₂O₃がその表面層に形成されることが知られているが, 著しい硬さの上昇は難しい。(2)の半金属元素の中ではBは非常に硬い金属間化合物であるAlB₁₂を形成するため極めて効果的な元素である。また, CもAl₄C₃を形成するため表面硬化の可能性もある。さらにSiは古くからAl合金の耐摩耗性を高める元素として知られている。(3)の金属元素は表3に示すようにAlと各種の金属間化合物を形成するので, 適当な元素を選べば表面硬化に有効である。後者では, それ自体の硬度が高い各種セラミックスを, 熔融し

表4 レーザ合金化法の各種方式

コーティング法	粉末塗布法	基材表面に予め合金化する物質を各種バインダーを使用して塗布しておき, その部分をレーザーで母材もろとも熔融する方法。各種粉末に適用される。簡便な方法。塗布に労力が必要。適当なバインダーの選択もしくは開発が必要。
	湿式メッキ法 気相メッキ法 (CVD,PVD) 溶射法 クラッド法	これらの方法により基材表面に予め合金化物質のコーティング層を形成する方法。レーザー照射時にコーティング層が剥離しないように基材との密着性の良好な物質に限られる。金属が主で, セラミックスは困難。
供給法	粉末供給法	レーザー照射部に形成される熔融池に粉末を直接投入する方法。密度, 粒度, 形状等の異なる粉末を一定速度で供給する装置が必要。市販のプラズマ溶射用粉末供給装置では流量が多すぎて難しいようである。レーザー合金化用に新たに開発する必要がある。
	ワイヤ供給法	ワイヤ(綿材)の形で熔融池に直接投入する方法。金属元素にのみ有効。ワイヤ径も市販の溶接用ワイヤよりも細線が必要。
	ガス法	シールドガスとして反応性ガス(N ₂ , O ₂ , CH ₄ など)を使用する方法。ほかの方法との併用も考えられる。

たAl中に分散混合させることにより, その分散混合層(合金化層)の硬さ(平均硬さ)を増加させることができる。この場合, 熔融Alマトリックスの硬さ自体もある程度増加させておくことが, よりセラミックスの分散混合の効果を高めることになる。

2.4 合金化物質の添加方法

これら合金化用の物質を熔融部に添加する方法は, レーザ照射前に予め合金化する物質を基材表面にコーティングする方法とレーザー照射中に熔融部に直接投入する方法に大別される。表4に各種方式の特徴を示す。

実用的には粉末供給法やワイヤ供給法が望ましい。

3. 粉末塗布法によるボロン, チタン及びチタン系セラミックスの合金化例²⁾

3.1 使用材料及び実験方法

基材として工業用純Al (A1070), 合金化粉末として市販非晶質B粉末 (96.56% B, 0.1~1μm, レンガ色), Ti (98, -44μm, 灰色), TiSi₂ (99%, 3μm, 黒色), TiB₂ (99%, 3μm, 灰色), TiN (99%, 0.8μm, 黄色), TiC (99%, 0.9μm, 黒色), TiO₂ (99.9%, 白色)を用いた。表5に参考の為にこれら材料の一般的な物性値を示す。

図1にレーザー合金化法の模式図を示す。試片 (45" x 100' x 10mm) 中央部の溝 (0.5mm深さ, 6mm幅) にエチルアルコールをバインダーとして粉末を塗布し, この上に

表5 使用した合金化粉末の一般的な物性値

Alloying powder	Purity %	Grain size μm	Color tone	Melt. point $^{\circ}\text{C}$	Hardness Hv
B	96.6	0.1-1.0	Brown	2200	2600
Ti	98	-44	Gray	1680	190
TiB ₂	99	3	Gray	2920	3300
TiC	99	0.9	Black	3067	3200
TiN	99	0.8	Yellow	2950	1800
TiO ₂	99.9	—	White	1800	—
TiSi ₂	99	3	Black	1540	890

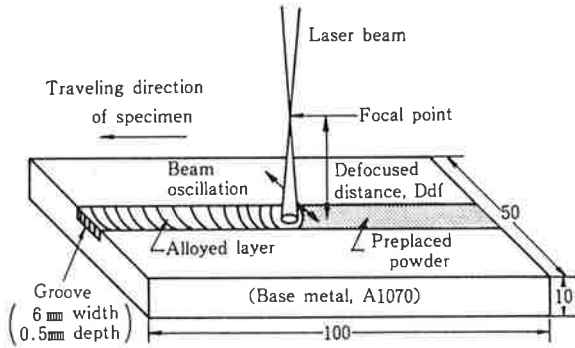


図1 レーザ合金化法の模式図

一定速度でCO₂レーザービームをAr雰囲気中（50l/min）で照射することにより合金化を行なった。主としてレーザー出力（3-5kW）及び焦点はずし距離（Ddf, +10~+50mm）と合金化層形成の有無及びその表面状態との関係を各々の合金化粉末に対して求めた。なお、試片移動速度及びビームオシレーション条件は各々100mm/min, 周波数5Hz-2mm幅一定とした。

3.2 合金化層形成条件及びその特性

図2はボロン（B）を合金化した場合の合金化層表面状態とレーザー出力及びDdfとの関係を示す。Ddfが小さい、即ち、レーザービーム径が小さいほどプラズマが発生しやすくなる。プラズマの発生しない領域は+35mm以上で認められ、合金化層表面が滑らかで、かつ表面欠陥（割れ、穴）のない良好な表面外観を呈する合金化層は高出力でDdfが大きな条件域で認められた。このような傾向は他の粉末でも同様であったが、合金化層の表面状態は粉末の種類によって大きく変化した。写真1に各粉末を用いた場合の代表的な合金化層の表面外観写真を示す。いずれも適正条件である、5.0kW, +35mmのものである。粉末によるこのような表面状態の相違には粉末と熔融Alとの濡れ性や反応性が関係していると考えられるが、Ti系セラミックスに限定すれば、良好な表面状態を有する合金化層はケイ化物（TiSi₂）及びボロン化合物（B, TiB₂）で得られることが明らかとなった。

各種粉末を用いた場合のレーザー合金化層の特徴をまと

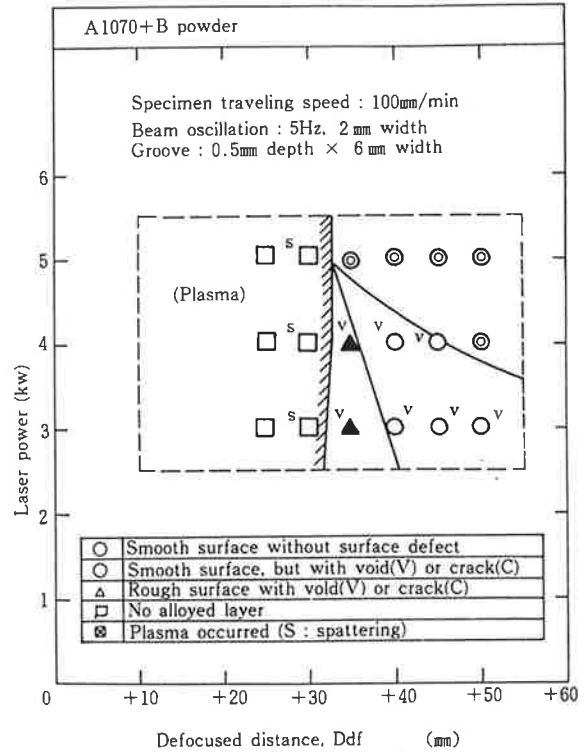


図2 合金化層表面状態とレーザー出力及びDdfとの関係

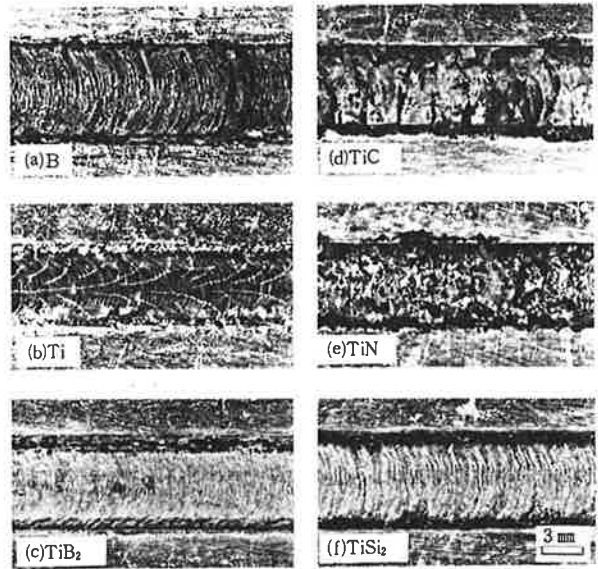


写真1 各種粉末の代表的な合金化層表面外観（5kW, +35mm）

めて示すと表6のようになる。硬さの観点からは、合金化層内で均一な硬さ分布を示したのはTiC, TiN, TiB₂であり、それぞれHv1200-2100, 900-1000, 300-600と高い硬さを示していた。しかし、前2者では合金化層内に割れや気孔の発生が認められた。これらの結果より、今回検討した範囲内では、純Alに対してレーザー合金法により表面硬化層を形成するためには合金化層の表面状態とさらに硬さ分布の観点よりTiB₂が最も適当な物質であ

表 6 本研究で得られたレーザ合金化層の特徴

Alloying powder	Alloyed layer formation range*	Surface morphology	Structure	Hardness (HV)	Thickness (μm)	Assessment**
B	Wide	Smooth	Dense layer + Dispersed zone	200-2800	0.5	○
Ti	Very narrow	Cracking	Surface compound layer + Inner dispersed zone	400-500 100	0.85	△
TiB ₂	Wide	Smooth	Dense layer	300-600	0.45	◎
TiC	Narrow	Cracking	Dense layer	1200-2100	0.5	△
TiN	Narrow	Cracking + Void	Dense layer	900-1000	0.4	△
TiSi ₂	Verry wide	Smooth	Dispersed zone + Nodular zone	100-150 500-700	1.0	○
TiO ₂	Non	—	—	—	—	×

★ Laser irradiation condition range
 ★★ × : Bad, △ : Poor, ○ : Good, ◎ : Excellent

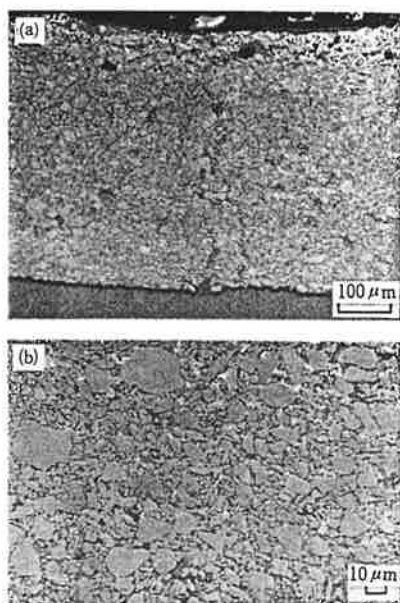


写真 2 TiB₂合金化層断面のマクロ及びミクロ組織

り、Bについては晶出物の分布の均一化、TiSi₂については晶出密度の増加による硬さ増加をはかる必要がある。

写真 2 に TiB₂ を用いた場合の合金化層の代表的な組織を示すが、TiB₂ 粒子は熔融 Al と反応する事無く、Al マatrix 中に緻密に合金化（複合化）されており、また合金化層と基材 Al との界面は完全に一体化されている。

4. おわりに

アルミニウムの表面に硬さが Hv400-500 以上で、厚さがミリオーダーの厚膜硬化層を形成する技術に関する調査研究が（財）金属系材料研究開発センター（JRCM）で行なわれ³⁾、その中で、ここに紹介したレーザによる表面溶融合合金化が、まだ実験的な段階ではあるが一応の目標をクリアしたところである。また表面溶融合合金化の為の熱源としてレーザの代わりに電子ビーム、プラズマアークさらには通常の溶接アークをも適用してみようという試みが行なわれつつあり、今後この方面での基礎及び応用面での研究開発が注目される。

なお使用材料の一部を提供して頂いた昭和アルミニウム(株)、共立窯業原料(株)、レーザ加工実験に協力された東成エレクトロビーム(株)に謝意を表します。

* 大阪大学 溶接工学研究所

参考文献

- 1) 梅原：金属学会会報，27（1988），766（レビー）。
- 2) 松田，中田：溶接学会全国大会講演概要，44（1989），174-177。
- 3) （財）金属系材料研究開発センター：アルミニウム表面ミリオーダー硬化技術調査報告書，1989・3