

表面溶融合合金化法による
アルミニウム合金の厚膜表面硬化技術

中 田 一 博

大阪大学 溶接工学研究所

表面溶融合合金化法による アルミニウム合金の厚膜表面硬化技術

中田 一博*

1. はじめに

最近、特に注目されている自動車のアルミ化に見られるように、Al合金は、構造物の軽量化を進める上で鍵をにぎる材料となっている。Al合金と競合する軽量材料では金属材料ではMg, Tiがあるが、いずれもハイコストである。また非金属材料ではプラスチック・樹脂があるが、産業廃棄物処理の問題がある。これに対し、Al合金ではリサイクルは容易であり、むしろ、得意とする分野である。しかし、構造材料としてのAl合金の特性にはまだまだ幾つもの欠点がある。その1つに、鉄鋼材料に比して耐摩耗性が著しく低く、またこれを改善する為の適当な表面硬化処理技術が確立していないことが挙げられる。この為、この分野の技術開発が強く求められてきており、これに答える形で、財金属系材料研究開発センター（JRCM）より「Al表面ミリオーダー硬化技術調査報告書（H元年3月）」が報告され、またH2年度より中小企業事業団の新技术開発事業として引き続き技術開発が進められている。その一環として「アルミニウム系製品の表面厚膜硬化技術の開発」に関する調査研究報告書¹⁾が平成3年2月に同じくJRCMによりまとめられている。

本報ではAl厚膜硬化技術の現状とその代表的技術として、溶接技術にも関連する表面溶融を利用する硬化技術について紹介する。

2. 特許・文献にみる本技術の開発状況¹⁾

表1は特許・文献調査でのキーワードとヒット件数（1975年から1990年まで）を示す。データベースは特許ではWRP, PATOLIS, 文献ではMETAD-EX, WAA, JICSTである。特許で1127件文献で4343件が抽出されたが、これにAlおよびAl合金をキー

表1 特許・文献調査の有効件数集計表

キーワード	特 許		文 献	
	対象件数	有効件数	対象件数	有効件数
イオン注入	73	6	1613	53
表面 焼入	電子ビーム レ ー ザ テ ィ グ	153	580	10
				24
				2
硬質めっき	107	10	42	8
窒 化	385	7	447	18
拡散浸透めっき	48	6	229	4
ほう化処理	52	0	100	0
肉 盛	149	5	170	13
溶 射	プラズマ 線 爆 ア ー ク	160	1045	42
				6
				5
HIP	—	0	99	1
CVD/PVD	—	3	18	2
計	1127	61	4343	188

ワードとしてかけあわせると、有効件数としては各々61件、188件と激減した。さらにAl合金を母材とするものはこれよりさらに減少する。特許のうち、厚膜表面硬化に限定すると表2のように6件となる。このうち、3件は表面溶融合合金化技術によるものである。図1は文献調査にみる表面厚膜硬化技術の推移であり、過去3～4年間で急激に活発化し、また得られる硬化層の硬さも増加していることがわかる。また図2は特許・文献調査結果を硬化層の硬さと厚さとの関係より整理したものであり、両

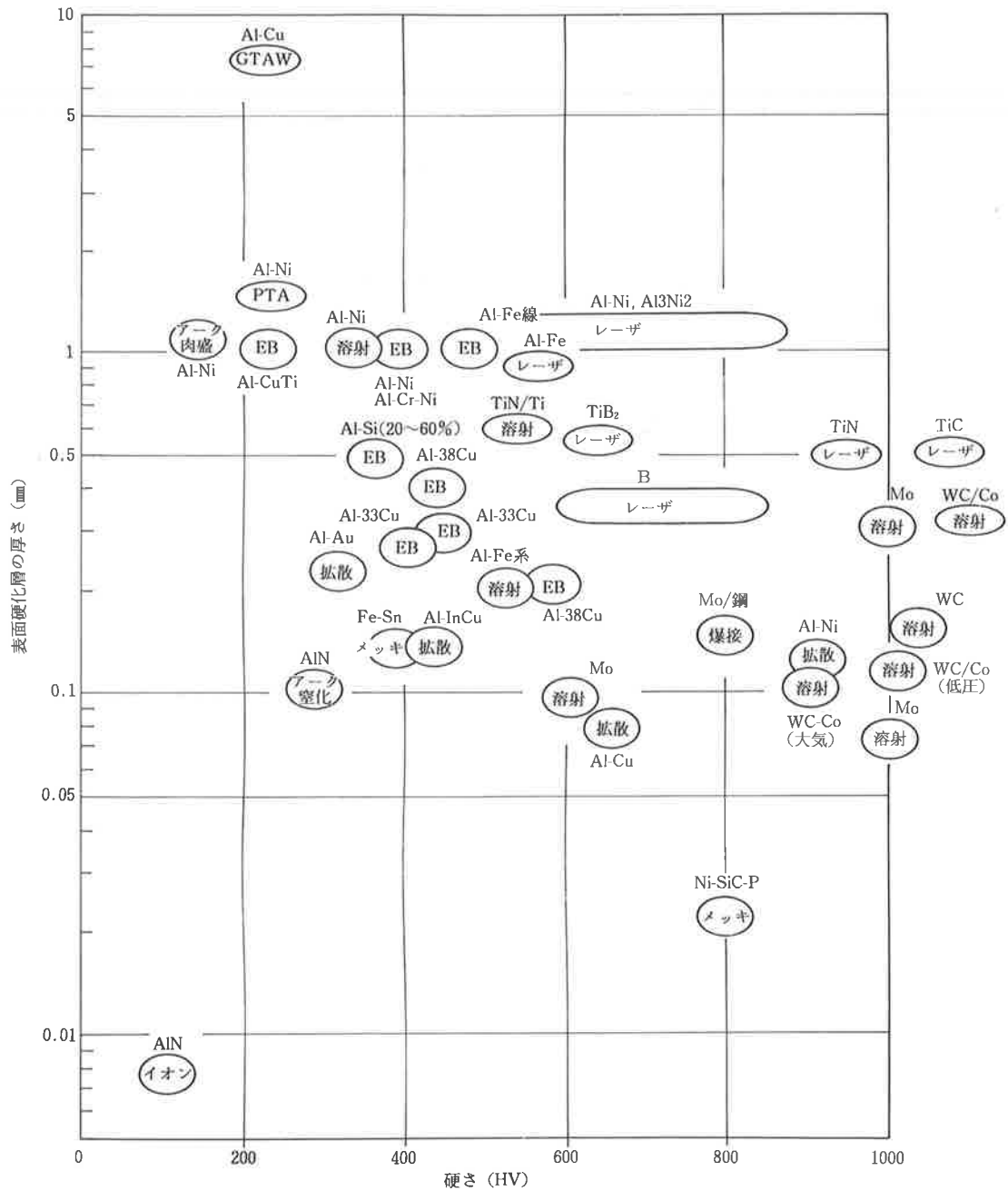


図2 表面硬化層の硬さと厚さの関係 (特許・文献調査結果による)

表2 特許調査結果 (硬くて厚いものに限定)

プロセス	特開昭・平	出願人	発明の名称	硬さ (Hv)	厚さ (μm)
窒化	55-8411	日立製作所	アルミニウムまたはアルミニウム合金の熔融窒化法	180	200
	56-62958	アート金属工業	アルミニウム合金の表面硬化	780	300
拡散浸透めっき	49-133225	個人	熔融塩電解法によるAl及びAl合金の表面硬化処理法	466	数 100
	61-257464	昭和アルミニウム	アルミニウム材又はアルミニウム合金材の表面硬化方法	~ 800	~ 130
肉盛	58-179569	三菱重工業	表面硬化肉盛溶接法	600~700	> 1mm
	63-235087	豊田中央研究所	肉盛溶接法	500~750	

者は大略逆比例の関係にある。硬さは低いもののmmオーダーの厚膜は熔融合金化技術で、また厚さは0.1mm前後であるが、Hv800~1000mm程度の高硬化技術は主に溶射で得られている。前者では高硬化化、後者では基板Alとの密着性の改善が検討課題である。そして両者の中間を電子ビームやレーザー技術が埋めつつある様子がうかがえる。

3. 表面溶融法による厚膜表面硬化技術

鋳物材表面を再溶融して、気孔の低減や組織の微細化を行なう技術はすでに実用化されており、これにさらに急速凝固や合金化による高機能化が計られている。

3.1 表面焼入

Al合金表面層を再溶融・急速凝固させることにより、微細組織、過飽和固溶体、非平衡相を形成させることにより硬さ向上を果たす方法である。

表面焼入では合金量が多いほど、また凝固時の冷却速度が早いほど硬さは向上する。図3はSohira²⁾によるAl-Si2元合金の電子ビーム(EB)焼入の結果であり、硬さはSi量の増加とともに増加し、18%SiでHv210、0.6mm厚さの硬化層を得ている。共晶Si組成ではHv100~160程度である^{2~4)}。Al-33%Cu共晶合金ではHv300程度で厚さが数百μmという硬化層が得られる⁵⁾。また冷却速度の効果をみると、Al-13Si-2Cu-2Ni合金のレーザー(LB)焼入では冷却速度 5×10^3 °C/secではHv150が、 1.2×10^5 °C/secになるとHv240(厚さ200μm)にまで増加した⁴⁾。しかし一般のAl合金では硬さの向上は小さいようである^{6~7)}。

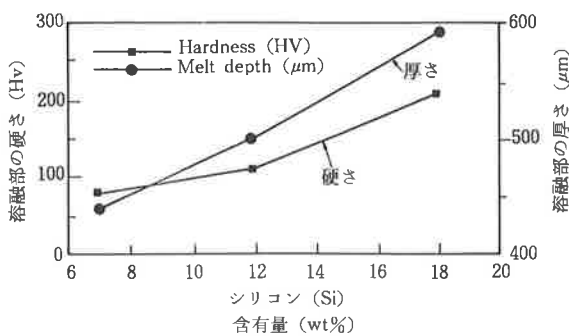


図3 Al-Si2元合金の電子ビーム焼入結果

3.2 表面合金化・肉盛

高硬度の硬化層を得るには母材Al自体の高合金化が必要であるが、これには限界がある。そこで母材表面層を溶融し、そこに各種物質を添加して母材はそのまま表面層にのみ厚膜硬化層を形成する研究が活発化している。溶融熱源には高エネルギービームのLBやEB、アーク熱源であるティグ、ミグ、プラズマアークが利用される。

(1) レーザ (LB) 合金化

図4はLB合金化の各種添加方式を示す⁸⁾。あらかじめ母材表面にコーティングする方式と溶融池に直接投入する方式がある。また合金化物質は表3のようにAlと化合物を形成するものとそうでない物(セラミックス)に大別される。前者では反応生成物の物性値が、後者では溶融Alとのぬれ、反応性が問題となる。なおこれらは後述するEBやアーク法でも同様である。図5は著者らによる粉末塗布法を用いた純Al板上へのB, Ti, Ti系セラミックス粒子のLB合金化層の硬さ分布測定例を示す⁹⁾。CO₂レーザーによるもので厚さ0.5mm程度の硬化層は比較的容易に得られる。しかし、硬さがHv1000近くになると(TiC, TiN, 硬化層内での割れの発生が問題となる。図6はうまく複合化できたTiB₂の組織である。

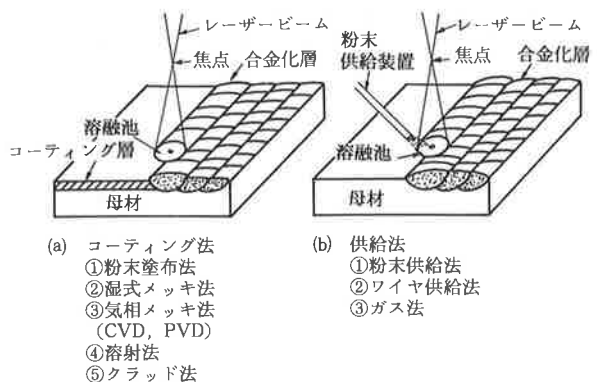


図4 レーザー合金化法の各種方式

表3 Alのレーザー合金化法に用いられる複合・合金化物質

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

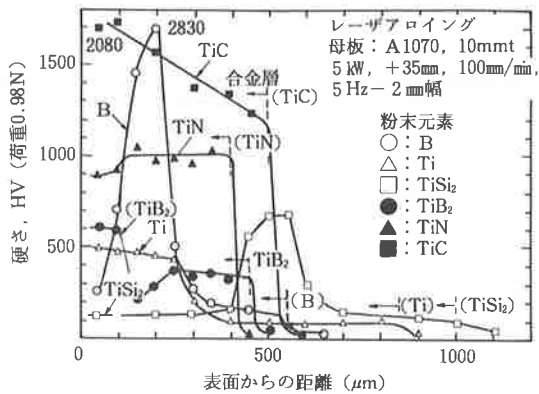


図5 レーザアロイングにより形成した合金化層断面硬度分布例

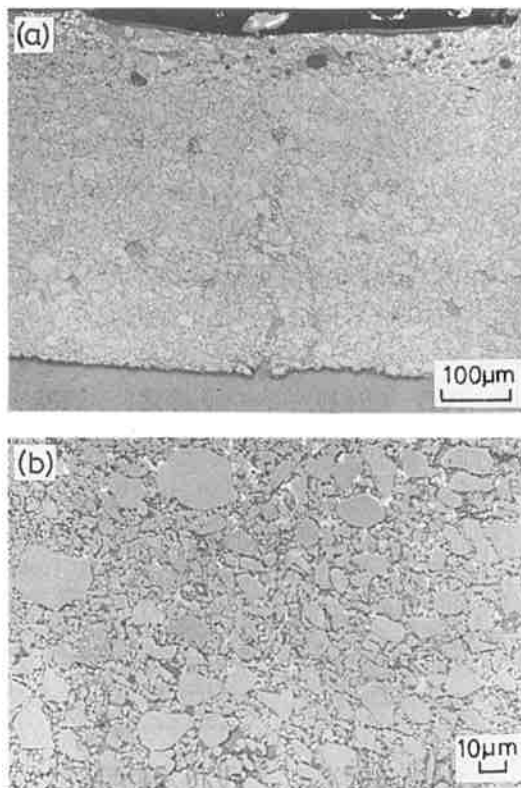


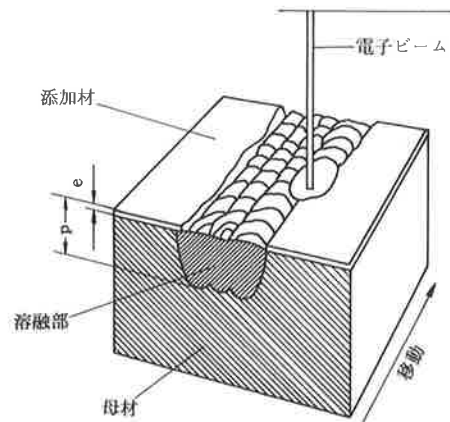
図6 レーザ合金化によるTiB₂粒子分散複合化層組織

セラミックスの複合化では粉末供給方式によりTiC¹⁰⁻¹³⁾, SiC¹⁴⁾複合化層が検討され、硬さ増加は小さくても著しい耐摩耗性の向上が報告されている。半金属・金属の合金化ではSi¹²⁻¹⁵⁾, B^{9,16)}, Ti⁹⁾, Ni¹⁷⁾, Fe¹⁸⁾が検討されている。粉末塗布法によるAl-10% Si母材へのSi (硬化層硬さ: Hv450)¹⁵⁾, 純Al母材へのB (Hv200~2800, AlB₁₂相分散層)¹⁶⁾, Ti (Hv400~500, TiAl化合物層)⁹⁾, およびコーティング法によるAl-Si母材へのFe (Hv250~400, Fe量5~

25%)¹⁸⁾, Ni (Hv220~580, Ni量16~32%)¹⁷⁾の合金化が検討された。またAl, Ti, Crの粉末塗布法とO₂, N₂ガス法との併用による表面セラミックス化(Al₂O₃, TiN, Cr₂O₃)も検討された¹⁹⁾。またLB合金化法ではレーザービームの吸収率を向上させる為の工夫が必要である。これらの結果より、LB法では厚さ数百μm~数mmまでの、比較的高硬度(Hv400~600程度)の硬化層を局部的に形成するプロセスとしての可能性が大きいようである。

(2) 電子ビーム (EB) 合金化

Hiller⁷⁾は図7に示すようにAl12%Si母材上に鉄板



母材: GK-A1Si12
 添加材: Fe, Ni, X5CrNi199合金
 $\frac{e}{p}$ は約 $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{20}$

図7 電子ビーム溶接による溶融合金化方法の一例

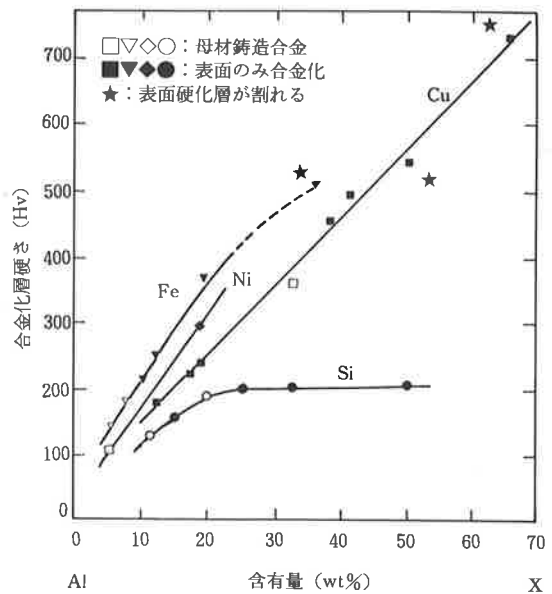


図8 電子ビーム表面硬化処理によるAl-X合金の合金量と硬さの関係例

を置き、EBにより熔融合金化し、Hv350以上で厚さ1mmの硬化層を得た。図8はVinetら⁹⁾により得られたSi、Fe、Cu、Ni合金化層の硬さと合金量との関係である。添加法としては粉末の直接投入法や塗布法よりもプラズマ溶射法で最良の品質の合金化層が得られたとしている。合金元素としてはCuが最も効果的であり、Hv400~500の合金化層が得られるが、これ以上の硬さでは割れが発生した。EB法では真空室内での処理ではあるが、LBよりも熔融効率が大であり、熔融とその制御が容易であることとなどから、精密合金化法として、LBとともに注目されている。

(3) アーク合金化

LBやEB法では装置コストが大であるため、よりローコストのアーク熱源を用いる方法が活発に検討されている。LB、EBに比して母材への熱影響は大となるが、より厚膜(数mm~10mm程度)の硬化層が得られる。

(a) ティグアーク及びミグアーク合金化・肉盛

ティグ法は最も簡便な方法である。図9²⁰⁾は著者らによる粉末供給方式の原理図を示す。各種金属やセラミックス粒子の合金化が可能である。図10は添加金属の供給量と得られた合金化層の硬さとの関係である²⁰⁾。割れはHv250~300以上の硬度で発生する傾向にあった。割れの発生傾向、硬さ分布の均一性を考慮するとCuが最も良好な添加金属であった。

合金元素を溶加棒の形で熔融池に添加する方法も検討されており、OCC鋳造法により製造されたAl-Cu50%棒(2~5mmdia)²¹⁾を用いて、母材をあまり熔融せずに合金化(肉盛)すると、図11²²⁾に示すようにHv250~300で均一硬さ分布を示す、厚さ4mmにも達する合金化層が得られ、また高温硬さも優れている。

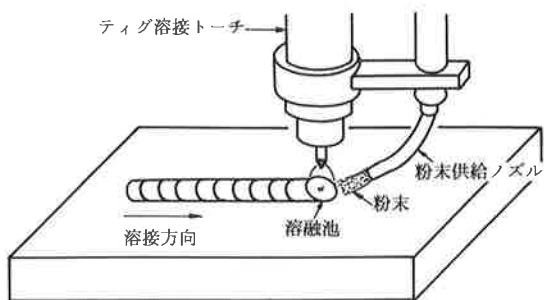


図9 ティグ合金化法の一例(粉末供給方式)

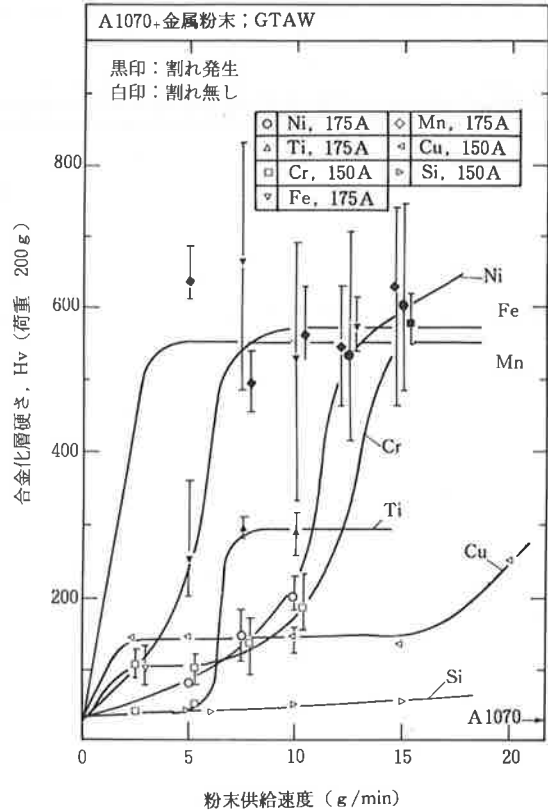


図10 ティグ合金化層の硬さと合金量との関係

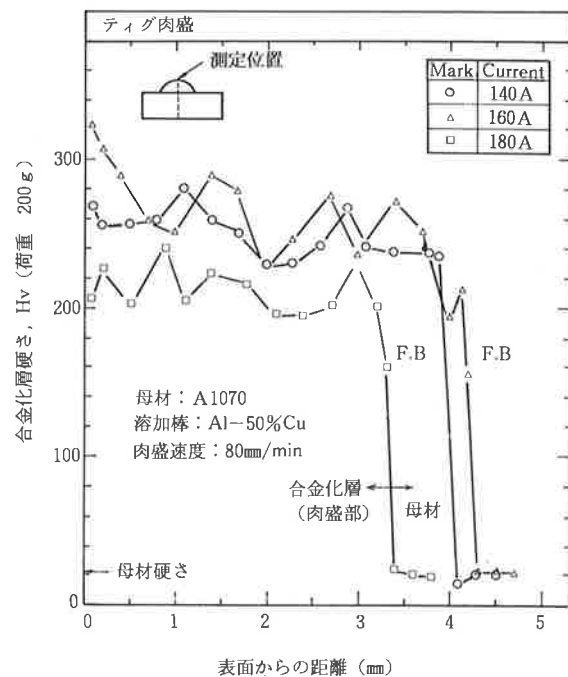


図11 Al-Cu合金棒によるティグ肉盛層の硬さ分布例²²⁾

ミグアーク法ではティグ法に比して高能率で合金化層の形成が可能である。このため、ミグアーク法も最近になって検討されてきているが²³⁾⁻²⁴⁾、細径

(1.2~2.0mm径)のAl高合金ワイヤの開発が問題となっている。これまでに押出法によるAl-20Si-5Ni-3Cu合金ワイヤ²³⁾及びAl-Cu複合ワイヤ(Cuパイプ中にAlワイヤを充填した後に伸線加工したもの)²⁴⁾が開発され、実用化段階に入ってきている。前者では合金化層の硬さはHv130程度であるが、耐摩耗性は母材鋳物の5~10倍にまで増加している。また後者ではHv200~300が得られている。図12は後者の方法により得られた合金化層の硬さ、Cu量及び希釈率と溶接速度との関係を示す。母材はAl1050で、溶接速度400mm/min、ワイヤ中のCu量70wt%のものである。合金化層の硬さは溶接電流による母材とワイヤの希釈率を変化させることで制御できる。

これらミグアーク法では合金化層中での気孔の発生防止が実用化上の問題となっている。

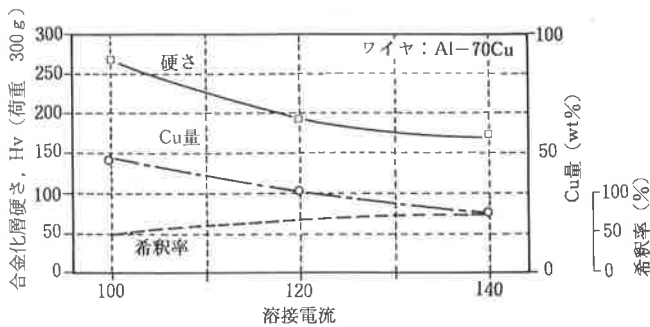


図12 ミグアーク肉盛部の硬さ、希釈率及びCu量に及ぼす溶接電流の影響

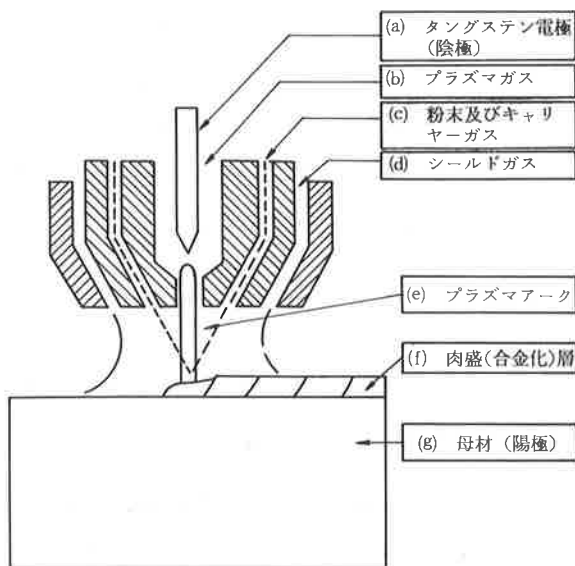


図13 プラズマ粉体肉盛法の原理

(b) プラズマ粉体肉盛法

本法はプラズマアークを用いる方法であり、その原理図を図13に示す。粉末供給装置によりプラズマ中を通して溶融池に合金化物質を添加する方法である。本法はすでに鉄鋼材料への耐摩耗、耐熱肉盛法として実績があるために、Al合金への適用の可能性が高いプロセスである^{25,26,27)}。図14はセラミックス粒子としてNbC, TiC, SiCを複合金化した組織を示す²⁵⁾。硬さはHv120~140と母材5083 (Hv80) に比してもあまり増加はしてないが、耐摩耗性は著しく改善され、厚さは6~7mmに達した。またセラミック

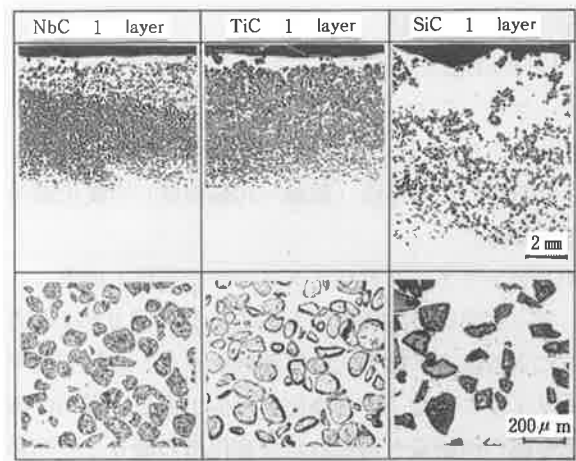


図14 セラミックス粒子分散プラズマ粉体肉盛層の組織例²⁵⁾

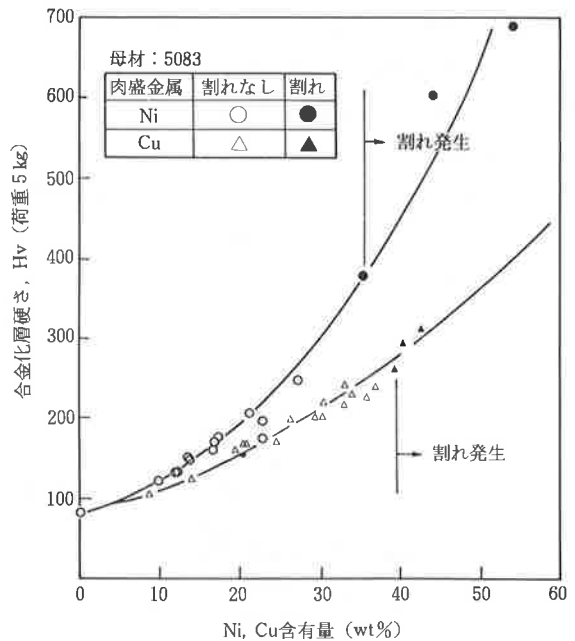


図15 Ni, Cuを合金化したプラズマ粉体肉盛層の硬さと合金量の関係

ス粒子の粒径及び密度が複合金化層中でのセラミック粒子の均一分布に密接に関係する²⁰⁾。また図15はNi, Cu粉末を合金化した場合の硬さと合金元素量との関係である²⁰⁾。合金量とともに硬さは増加するが、いずれもHv250~300以上ではティグ法と同様に割れが発生した。これらはいずれも硬質(したがって脆い)金属間化合物の晶出の為であり、現状ではアーク合金化法の限界とも考えられるが、今後のAl母材および合金化物質の開発が期待される。

4. おわりに

本稿で紹介した表面溶融法によるAlの厚膜表面硬化技術はまだ実用化技術とは言えるものではなく、いずれも未完成であるが、現在各方面で活発に研究開発が進められており、一部の技術については実用化も近い状態になってきている。またその目的機能は現在の所は主として表面硬化・耐摩耗性であるが今後はさらに耐熱性、耐食性、電気・磁気特性などの広範囲な機能についての研究の展開が望まれる。

またコーティング法による厚膜表面硬化法にも注目するものが多く、新しい溶射法(減圧プラズマ溶射, 爆発溶射), CVD法, 複合メッキ法などが大きな可能性を有している^{1,20)}。

参 考 文 献

- 1) 勸JRCM: 「アルミニウム系製品の表面厚膜硬化技術の開発」に関する調査研究報告書, 平成3年2月。
- 2) M. H. Sohi et al: Proc. 2nd Int. Conf. of Power Beam Technology, The welding Institute, 1990, p.286.
- 3) A. Bruckner et al: J. Material Science, 25 (1990), 5220.
- 4) P. W. Leech: Thin Solid Films, 177 (1989), 133.
- 5) B. Vinet et al: Rapidly Solidified Crystal Alloys, (1985), 291.
- 6) 山口ら: 溶接技術, 33 (1985), 43.
- 7) W. Hiller: Rev. Soudure, 36 (1980), 159.
- 8) 中田: 金属, 60 (1990), 46.
- 9) 松田, 中田: 溶接学会講演概要集, 44 (1989), 174-177.
- 10) J. D. Ayers: Thin Solid Films, 84 (1981), 323.
- 11) J. D. Ayers et al: J. Metals, (1981), August, 9.
- 12) J. D. Ayers et al: Wear, 93 (1984), 193.
- 13) K. P. Cooper et al: Surface Engineering, 1 (1985), 263.
- 14) G. Ricciardi et al: Proc. 2nd IFHT Seminar, (1989), 415.
- 15) A. M. Walker: Proc. Aluminum Technology '89, The Institute of Metals, (1986), 88. 1-12.
- 16) F. Matsuda, K. Nakata: Trans. Welding Research Institute, Osaka Univ., 17 (1988), 457
- 17) S. Jobey: Proc. 22nd Int. Metallurgy Cong., (1988), 377.
- 18) M. Pierantoni et al: Proc. 2nd IFHT Seminar, (1989), 355.
- 19) 安永ら: Proc. LAMP '87, Osaka, (May 1987), 485.
- 20) 松田, 中田: 軽金属学会講演概要集, 79 (1990), 95.
- 21) 清水: アルトピア, (1990), No.6, 18.
- 22) 松田, 中田ら: 溶接学会講演概要集, 48 (1991), 92.
- 23) 佐々木ら: 自動車技術会学術講演会前刷集, 902, (1990), 2. 29.
- 24) 中田ら: 日本溶接協会表面改質技術研究委員会, SM-57-91.
- 25) 清水ら: 軽金属, 40 (1990), 761.
- 26) 松田, 中田ら: 溶接技術, 38 (1990) 8, 82.
- 27) 李, 中田ら: 高温学会誌, 17 (1991) 4, 177.
- 28) 松田, 中田ら: 溶接学会講演概要, 50 (1992), 78.
- 29) 松田: 軽金属, 40 (1990), 746.

* 工学博士 大阪大学溶接工学研究所