

表面溶融合金化法によるアルミニウム合金の  
厚膜表面硬化技術の現状

中 田 一 博

Recent Trends on Surface Hardening Technology in Thick Layer for Aluminum Alloys by  
Surface Melting and Alloying Processes

Kazuhiro NAKATA

## 表面溶融合金化法によるアルミニウム合金の厚膜表面硬化技術の現状

中田 一博\*

Recent Trends on Surface Hardening Technology in Thick Layer for Aluminum Alloy by Surface Melting and Alloying Process

Kazuhiro NAKATA

### 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うえで鍵を握る材料となっている。Al 合金と競合する軽量材料には金属材料では Mg および Ti があるが、いずれも高価である。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る。しかし、構造物材料としての Al 合金の特性にはまだまだいくつもの欠点がある。その一つに、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ための適当な表面硬化処理技術が確立していないことがあげられる。このため、この分野の技術開発が強く求められてきており、平成元年3月に(財)金属系材料研究開発センター(JRCM)より「Al 表面ミリオーダ硬化技術調査報告書」<sup>(1)</sup>が公表されて以降、この主題に関する研究が活発化してきている。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、表面溶融を利用する表面硬化技術について紹介する。

### 2. 表面硬化技術の現状

図 1<sup>(1)</sup>は Al 合金の表面硬化に関する特許および文献より表面硬化層の硬さと厚さとの関係を求めたものである。両者は大略、“L 字形”の関係を示しており、二つのグループに分けることができる。すなわち、一つは硬さは低いものの、厚さはミリオーダの厚膜が容易に得られる方法であり、ティグアーク、ミグアークやプラズマアーク (PTA) などの溶接法を応用した表面溶融合金化技術である。もう一つの方法は厚さは 0.1 mm 前後と

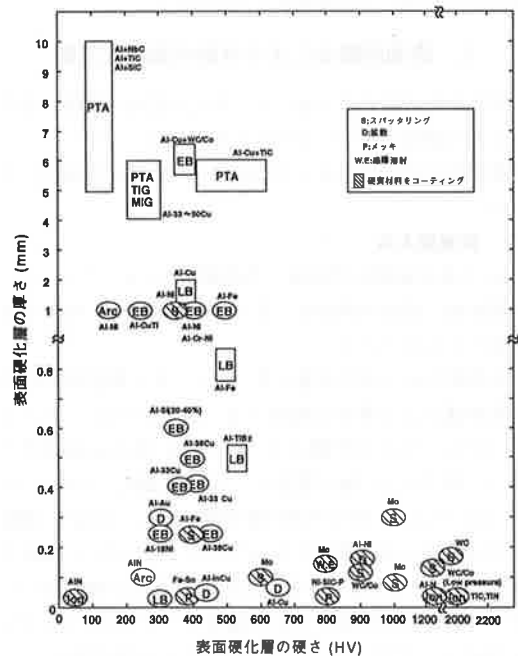


図 1 これまでに公表された Al 合金の表面硬化層の硬さと厚さとの関係 (JRCM 報告書に基づいて著者が作成)

薄いものの、硬さは HV800~1000 およびそれ以上の高硬度が得られる方法であり、おもに溶射やめっきなどのコーティング技術で得られている。

前者では高硬度化を図るために合金化物質とその組織制御の開発、また後者では厚膜化を図るために、成膜速度の迅速化や Al 基板との密着性の改善が今後の検討課題である。

図 1 中の□印は著者らによる PTA 法やレーザービーム

\* 大阪大学溶接工学研究所, 工博 (Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka Ibaraki-shi Osaka 567)

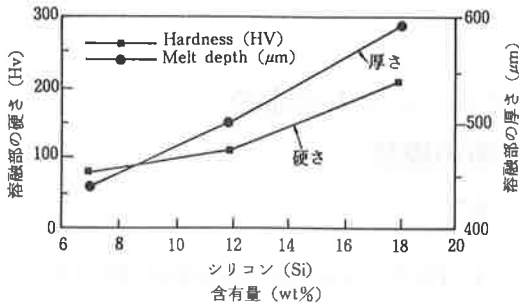


図 2 Al-Si 二元合金の電子ビーム焼入結果 (Sohi ら)

法, また電子ビーム法による最新のデータであり, 合金化物質の開発により高硬度化が図られている。

### 3. 表面溶融法による厚膜表面硬化技術

鋳物材料表面を再溶融して, 気孔の低減や組織の微細化を行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硬度化・高機能化が図られている。

#### 3.1 表面焼入れ

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, 非平衡相を形成し, 硬さ増加を果たす方法である。

表面焼入れでは合金量が多いほど, また凝固時の冷却速度が速いほど硬さは増加する。図 2 は Sohi ら<sup>(2)</sup>による Al-Si 二元合金の電子ビーム (EB) 焼入れの結果であり, 硬さは Si 量の増加とともに増加し, 18%Si で HV210, 0.6 mm 厚さの硬化層を得ている。共晶 Si 組織では HV100~160 程度である<sup>(2)~(4)</sup>。Al-33%Cu 共晶では HV300 程度で厚さが数百 μm という硬化層が得られる<sup>(5)</sup>。また冷却速度の効果を見ると, Al-13Si-2Cu-2Ni 合金のレーザービーム (LB) 焼入れでは冷却速度  $5 \times 10^3 \text{C/s}$  では HV150 が,  $1.2 \times 10^5 \text{C/s}$  になると HV240 (厚さ 200 μm) にまで増加した<sup>(4)</sup>。しかし一般の Al 合金では硬さの増加は小さいようである<sup>(6)(7)</sup>。

#### 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。しかし, 高合金化により Al 合金の靱性や加工性が損なわれるために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密度のレーザービーム (LB) や電子ビーム (EB), また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。

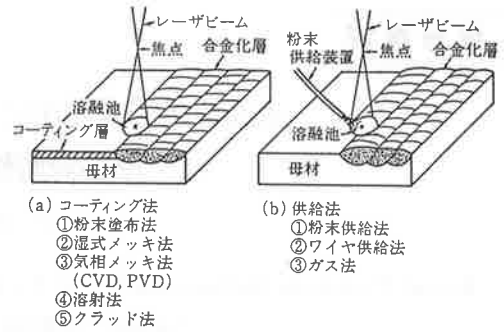


図 3 レーザ合金化法における合金化物質の添加方法 (中田)

表 1 Al への合金化物質の分類 (中田)

(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)

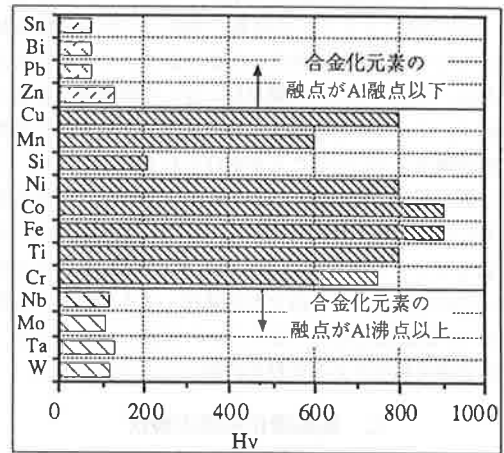


図 4 レーザ合金化層の硬さと添加金属元素との関係 (岩佐ら)

#### 3.2.1 レーザービーム (LB) 合金化

図 3 は LB 合金化の各種添加方式を示す<sup>(8)</sup>。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 1 のように, Al と化合物を形成するものとそうでない物 (例えばセラミックス) 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。

半金属・金属の合金化では  $\text{Si}^{(9)-(12)}$ ,  $\text{B}^{(8)(13)(14)}$ ,  $\text{Ti}^{(14)(15)}$ ,  $\text{Ni}^{(16)(17)}$ ,  $\text{Fe}^{(12)-(20)}$ ,  $\text{Cu}^{(21)}$  などの単独添加の効果が検討されている。岩佐ら<sup>(22)</sup>は 16 種類の金属元素に対して  $\text{CO}_2$  レーザ合金化層の表面硬さ（最大値）について検討し、図 4 の結果を得ている。またこれら金属の複合添加<sup>(17)(22)</sup>も検討されてきている。さらに Al, Ti, Cr の粉末塗布法と  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  ガス法との併用による表面セラミックス化 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , TiN,  $\text{CrO}_3$ ) も試みられている<sup>(23)</sup>。セラミックスの複合化では粉末供給方式により  $\text{TiC}^{(9)(10)(24)(25)}$ ,  $\text{SiC}^{(11)}$  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。写真 1 および写真 2 は、それぞれ著者らが  $\text{CO}_2$  レーザにより形成した  $\text{TiB}_2$  粒子複合化層<sup>(14)</sup>および Fe 合金化層<sup>(19)</sup>の断面組織を示す。前者では  $\text{HV}500\sim600$ 、厚さ約 0.5 mm が得られた。また、後者では微細な  $\text{FeAl}_3$  相が緻密に分散分布した組織が最も良好な組織であり、硬さは  $\text{HV}300\sim550$  に達するが割れの発生は認められず、またその耐摩耗性は母材 A5052 の 4 倍であり、SUS304 鋼と同程度にまで向上した。

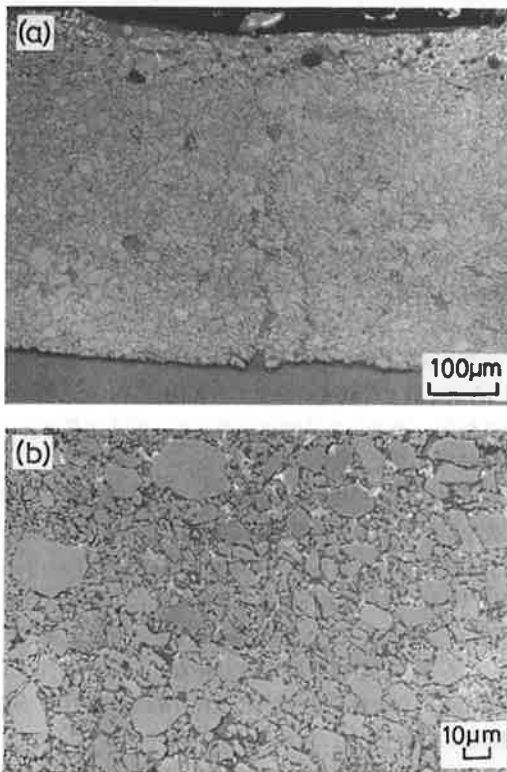


写真 1 レーザ合金化法により作成した  $\text{TiB}_2$  粒子複合化層の組織 (中田ら)

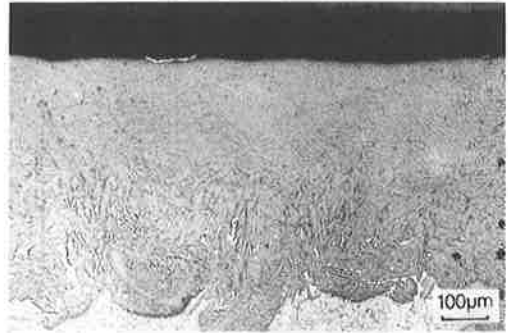


写真 2 レーザ合金化法により作成した Fe 合金化層の組織 : A5052 母材, Fe-50% Al 粉末, 2.5 kW, 100 mm/min (冨田ら)

Al 合金表面にレーザビームを照射すると  $\text{CO}_2$  レーザではその大部分が反射され、吸収されるエネルギーの割合はわずか数%である。しかし、合金化物質を粉末塗布層や溶射によるコーティング層の形で Al 合金表面に形成すると、これらの表面粗さが大きいこともあり、レーザビームの吸収率は向上し、比較的低出力の  $\text{CO}_2$  レーザビームでも合金化層の形成が可能となる。なおレーザビームの吸収率の観点からは波長の短い YAG レーザのほうが良好であるが、広い面積を処理するためには  $\text{CO}_2$  レーザのほうが優れている。

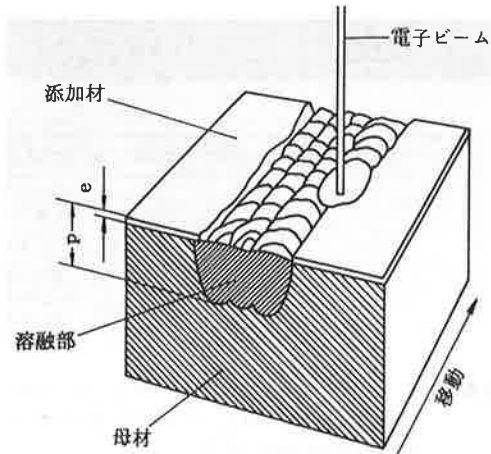
これらの結果より、LB 法では厚さ数百  $\mu\text{m}\sim 1\text{ mm}$  程度までの、比較的高硬度 ( $\text{HV}300\sim600$  程度) の硬化層を局部的に形成するプロセスとしての可能性が大きい。

### 3.2.2 電子ビーム (EB) 合金化

Hiller<sup>(7)</sup>は図 5 に示すように Al-12% Si 母材上に鉄板を置き、EB により熔融合金化し、 $\text{HV}350$  以上で厚さ 1 mm の硬化層を得た。図 6 は Vinet ら<sup>(6)</sup>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と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、 $\text{HV}400\sim500$  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。さらに山中ら<sup>(26)</sup>は Cu パイプの中に TiC などのセラミックス粒子を充填した溶加材を考案し、EB 法により、Cu+TiC 金属セラミックス複合添加層を形成している。EB 法では真空室内での処理ではあるが、LB 法よりも熔融効率が大きく、熔融とその制御が容易であることなどから、精密合金化法として、LB 法とともに注目されている。

### 3.2.3 アーク合金化

LB 法や EB 法では装置コストが大であるため、より



母材：GK-AlSi12  
 添加材：Fe, Ni, X5CrNi199合金

$$\frac{e}{p} \text{は約} \frac{1}{10} \sim \frac{1}{20}$$

図5 電子ビーム合金化法の一例 (Hiller)

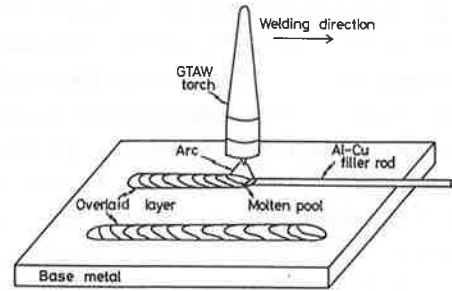


図7 ティグ合金化法の一例 (溶加棒供給方式) (富田ら)



写真3 ティグ合金化層の組織：A1070 母材，Al-45% Cu 溶加棒 (富田ら)

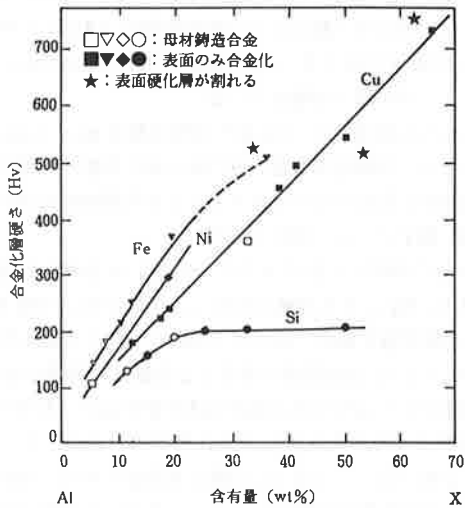


図6 電子ビーム合金化層の硬さと合金量との関係 (Vinetら)

低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法に比して母材への熱影響が大きくなるが、より厚膜(数mm~10mm程度)の硬化層が得られる。また、アーク熱源には市販のアーク溶接機がそのまま適用できる。

(1) ティグアークおよ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。著者らが粉末供給方式により、各種添加金属について検討した結果<sup>(27)</sup>、一般的に状態図上でAlと偏晶・包晶反応を有するFe, Co, Niなどの遷移金属は合金化が難しく、CuやSiなどの共晶反応系の金属は合金化が容易である。また割れはHV300以上の硬度で発生する傾向にあった。割れの発生傾向、硬さおよび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。

ティグ法の一般的な方式は図7に示すように、合金元素を溶加棒の形で熔融池に添加する方法である。OCC 鑄造法により製造されたAl-Cu50wt%棒(2~5mm径)<sup>(28)</sup>を用いて、母材をあまり熔融せずに合金化(肉盛)すると、HV250~300で均一硬さ分布を示し、厚さ4mmにも達する合金化層が得られる。組織は写真3<sup>(29)</sup>に示すように金属間化合物CuAl<sub>2</sub>(HV500~600)が微細緻密に分散したものであり、高温硬さも優れている。

ミグアーク法ではティグ法に比して高速度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、細径(1.2~2.0mm径)

の Al 高合金ワイヤの開発が課題となっている。これまでに押出法による Al-20Si-5Ni-3Cu 合金ワイヤ<sup>(30)</sup>および Cu パイプ中に Al ワイヤを充填したのちに伸線加工した Al-Cu 複合ワイヤ<sup>(31)(32)</sup>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 が得られており、ティグ法にも適用されている<sup>(33)</sup>。

#### (2) プラズマ粉末肉盛法 (PTA 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 8 に示す。粉末供給装置によりプラズマ中を通して熔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<sup>(34)~(39)</sup>。ティグ、ミグ法では溶加材として線材を用いるために、セラミックス粒子の添加は難しいが、本法では粉末供給方式のために容易である。写真 4 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<sup>(34)</sup>。硬さは HV120~140 と母材 5083 (HV80) に比してもあまり増加はしていないが、耐摩耗性は著しく改善され、厚さは 6~7 mm に達した。またセラミックス粒子の粒径および密度が複合金化層中でのセラミックス粒子の均一分布に密接に関係する<sup>(39)</sup>。また図 9 は各種金属粉末を合金化した場合の硬さと合金元素との関係である<sup>(35)</sup>。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する。これらはいずれも硬くて脆い金属間化合物の晶出のためであり、金属元素を用いるアーク合金化法の限界とも考えられる。このような限界を克服するため

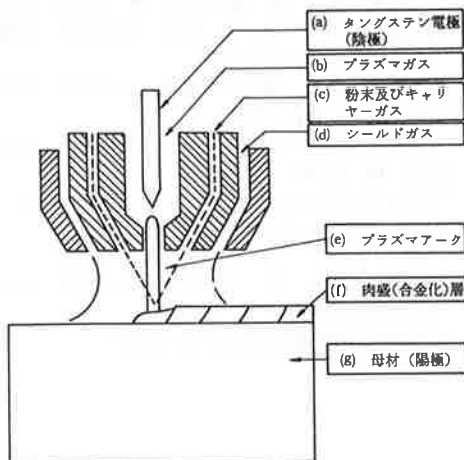


図 8 プラズマ粉末肉盛法 (PTA 法) の原理 (松田ら)

平成 7 年 4 月

に金属元素とセラミックス粒子の複合添加が考えられており、Cu と TiC 粒子の複合添加では HV400~500 で、耐摩耗性が各々単独の場合のさらに 10 倍も向上する<sup>(40)</sup>。

#### 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、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段階になってきている。またその目的機能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、減圧プラズマ溶射、爆発溶射などの新しい溶射法、CVD 法、複合めっき法などが大きな可能性を有している<sup>(1)(41)</sup>。これらについては別の機会にゆずりたい。

(1994 年 10 月 6 日受理)

#### 参考文献

- (1) (財)金属系材料研究開発センター (JRCM) : アルミニウム表面ミリオダ硬化技術調査研究報告書 (1989).
- (2) Sohi, M. H. T Bell : Proc. 2nd Int. Conf. Power Beam Technology, The welding Institute, p. 286 (1990).
- (3) Bruckner, A., Tschegg, E. K. and Schuler, A. : J. Mat. Sci., **25**, p. 5220 (1990).
- (4) Leech, P. W. : Thin Solid Films, **177**, p. 133 (1989).
- (5) Vinet, B. and Paidassi, S. : Rapidly Solidified Crystal

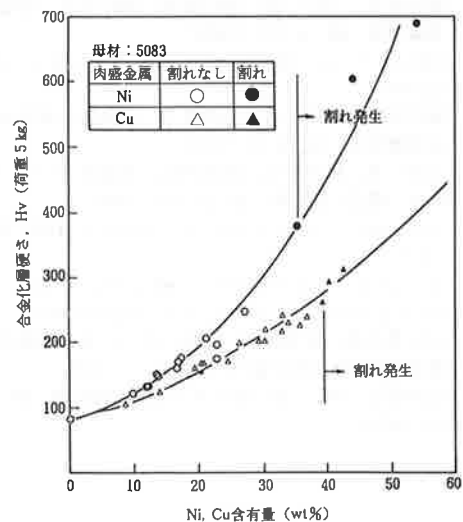


図 9 PTA 法による Ni および Cu 合金化層の硬さと合金量との関係 (松田ら)

Alloys, p. 291 (1985).

- (6) 山口隆洋：溶接技術，**33**，p. 43 (1985).
- (7) Hiller, W. : Rev. Soudure, **36**, p. 159 (1980).
- (8) 中田一博：金属，**60**，p. 46 (1990).
- (9) Ayers, J. D. and Bolster, R. N. : Wear, **93**，p. 193 (1984).
- (10) Cooper, K. P. and Ayers, J. D. : Surface Engineering 1, p. 263 (1985).
- (11) Ficciardi, G., Cantello, M., Molio, G., Varani, W. and Carlet, E. : Proc. 2nd IFHT Seminar, p. 415 (1989).
- (12) Walker, A. M. : Proc. Aluminum Technology '89, The Institute of Metals, p. 88. 1 (1986).
- (13) Matsuda, F. and Nakata, K. : Trans. Welding Research Institute, Osaka Univ., **17**, p. 457 (1988).
- (14) Matsuda, F. and Nakata, K. : Proc. 2nd Int. Conf. Power Beam Technology, TWI, UK, p. 297 (1990).
- (15) 上西啓介, 杉本明義, 小林紘二郎：溶接学会溶接冶金研究委員会資料, WM-1459-92 (1992).
- (16) Jobey, S. : Proc. 22nd Int. Metallurgy Cong., p. 377 (1988).
- (17) Tomlinson, W. J. and Bransden, A. S. : J. Mat. Sci. Let., **13**, p. 1086 (1994).
- (18) Pierantoni, M. and Blank, E. : Proc. 2nd IFHT Seminar, p. 355 (1989).
- (19) 富田正吾, 中田一博, 向山俊博, 松田福久：溶接学会論文集, **12**, p. 295 (1994).
- (20) Gifnes, L. and Olsen, A. : J. Mat. Sci., **29**, p. 728 (1994).
- (21) 富田正吾, 中田一博, 松田福久：溶接学会全国大会講演概要集, **54**, p. 62 (1994).
- (22) 岩佐 孝, 郡司貴浩, 岡部伸治, 渡部直也：レーザー熱加工研究会論文集, **28**, p. 109 (1992).
- (23) Yasunaga, N. : Proc. LAMP '87, Osaka, p. 485 (May 1987).
- (24) Ayers, J. D. : Thin Solid Films, **84**, p. 323 (1981).
- (25) Ayers, J. D. et al. : J. Metals, p. 9 (August 1981).
- (26) 山中英之亮, 清水茂樹, 山田 浩：日本溶接協会, 表面改質技術委員会資料, SM-99-04 (1994).
- (27) 松田福久, 中田一博：軽金属学会講演概要集, **79**, p. 95 (1990).

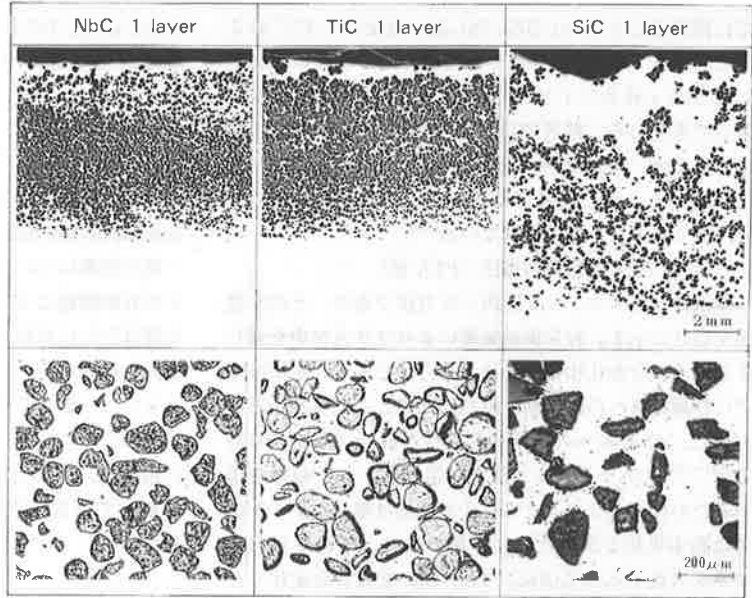


写真 4 PTA 法によるセラミックス粒子複合化層の断面組織 (清水ら)

- (28) 清水 亨：アルトピア, No. 6, p. 18 (1990).
- (29) 富田正吾, 中田一博, 松田福久：軽金属, **44**, p. 263 (1994).
- (30) 佐々木正登, 志村五雄, 松屋辰志, 佃 市三：自動車技術会学術講演会前刷集, **902**, p. 2.29 (1990).
- (31) 神戸良雄, 中田康俊, 栗原 繁, 小池弘之, 三宅聡之：溶接学会論文集, **10**, p. 503 (1992).
- (32) 原田章二, 上山智之, 周 大慶, 工藤和直, 中田一博：軽金属溶接, **31**, p. 455 (1993).
- (33) 神戸良雄, 中田康俊, 栗原 繁, 小池弘之, 三宅聡之：溶接学会論文集, **11**, p. 247 (1993).
- (34) 清水茂樹, 永井健介, 松田福久, 中田一博：軽金属, **40**, p. 761 (1990).
- (35) 松田福久, 中田一博：溶接技術, **38**, 8, p. 8 (1991).
- (36) 李 揆千, 中田一博, 李 暎浩, 松田福久：高温学会誌, **17**, p. 177 (1991).
- (37) 李 揆千, 中田一博, 李 暎浩, 松田福久：高温学会誌, **17**, p. 191 (1991).
- (38) 松田福久, 中田一博, 朴 成斗, 橋本武典：高温学会誌, **19**, p. 168 (1993).
- (39) Nakata, K., Hashimoto, T. and Matsuda, F. : Proc. 1st Int. Conf. Processing Materials for Properties, TMS, p. 1089 (1993).
- (40) 松田福久, 中田一博, 李 揆千, 橋本武典：軽金属学会講演概要集, **85**, p. 3 (1993).
- (41) 松田福久：軽金属, **40**, p. 746 (1990).