

## 研究論文

# アルミニウム合金急冷凝固粉末を溶射した 6063アルミニウム合金押出材の Nd-YAG レーザーによる表面改質\*

小久保貞男\*\*・榎本 正敏\*\*  
安部 慎哉\*\*・中田 一博\*\*\*

Surface modification of extruded 6063 aluminum alloy sprayed  
with atomized powder of aluminum alloys using Nd-YAG laser\*

Sadao KOKUBO\*\*, Masatoshi ENOMOTO\*\*  
Shinya ABE\*\* and Kazuhiro NAKATA\*\*\*

Laser remelting process with Nd-YAG laser is investigated in order to improve the adhesion and wear resistance of low pressure plasma sprayed layer on the surface of aluminum extruded plate (6063) using the atomized powder of Al-50 mass%Fe, Al-15 mass%Fe-17 mass%Si and Al-50 mass%Si. The effects of pulse energy of laser beam on the microstructure, the microhardness, and the wearing rate of these laser-remelted layers are examined. Laser-remelted layer has smoother surface and better adhesion than those of the layer as sprayed. The microhardness of laser-remelted layer is kept constant toward the depth direction. In the microstructure of laser-remelted layer of Al-50 mass%Fe, fine needle-like  $Al_3Fe$  and massive  $Al_2Fe$  is dispersed. The microhardness increases with a decrease of the pulse energy of laser beam, but the wearing rate of laser-remelted layer increases due to the initiation of cracking. In the matrix of Al-15 mass%Fe-17 mass%Si laser-remelted layer, ultra fine needle-like and massive (Al, Fe, Si) ternary crystals are aggregated. In the microstructure of Al-50 mass%Si laser-remelted layer is ultra fine hypereutectic. Microhardnesses of these layers which are remelted at any pulse energy are HV250-350, HV150-200, respectively, and these wearing rates of them are 1/7 or less than anodized surface.

**Keywords:** surface modification, Nd-YAG laser, pulse energy, wear resistance, microhardness

(Received May 14, 1996)

## 1. 緒 言

近年、産業用機械部品等の摺動部にもアルミニウム合金押出材が適用されてきているが、これらの部品の摺動部には一般に硬質アルマイト処理が施され、耐摩耗性が付加されている。しかしその膜厚は数10 $\mu$ m程度と薄いため、大荷重下での摺動では耐摩耗性は十分ではなく<sup>1),2)</sup>、また、局所的な処理ができないという短所がある。

一方、比較的厚膜の表面硬化層を任意の箇所のみと比較的容易に設ける方法としては、様々な高エネルギー密度熱源を利用した溶射によるコーティング法<sup>3)-5)</sup>があるが、そこで得られる皮膜はポーラスな構造となるものが多く、特に基材との密着性の点で劣るため同様に耐摩耗性はあまりよくない。

そこで本研究では、基材との密着性および耐摩耗性の優れた厚膜表面硬化層をアルミニウム合金押出材に形成させることを目的に、まず硬質粒子を基材表面に溶射し、その後パルス発振のNd-YAGレーザーを用いた再溶融処理による表面合金化を行い、形成組織、硬さおよび耐摩耗性に及ぼすパルスエネルギー（以下Eとする）の影響について調査した。

## 2. 供試材および実験方法

### 2.1 供試材

基材はAl-Mg-Si合金6063でT5処理したものをを用いた。その寸法は幅50×長さ60×厚さ6(mm)である。硬質粒子としてはAl-50 mass%Fe（以下mass%は略）（平均粒径81 $\mu$ m）、Al-15Fe-17Si（平均粒径78 $\mu$ m）、Al-50Si（平均粒径79 $\mu$ m）の3種類の急冷凝固合金粉末を

\* 軽金属学会第89回秋期大会（平成7年11月）にて一部発表。

\*\* 昭和アルミニウム(株)研究開発部技術研究所（小山市）。SHOWA ALUMINUM CORPORATION, Research & Development Department, Technical Research Laboratories (Oyama-shi, Tochigi)。

\*\*\* 大阪大学接合科学研究所（茨木市）。Osaka University, Joining and Welding Research Institute (Ibaraki-shi, Osaka)。

用いた。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 溶射実験

溶射は減圧プラズマ溶射法により行った。溶射条件は Ar ガス雰囲気 (雰囲気圧力 0.0267 Pa), 粉末供給速度 22.6~32.9 g/min, キャリヤガスは Ar ガス (48 l/min), プラズマ出力 33 kW (600 A, 55 V), 溶射距離 250 mm とし, 前述の硬質粒子を用いて基材表面に 100~200  $\mu\text{m}$  の溶射皮膜を形成させた。

### 2.2.2 レーザ再溶融処理実験

溶射後のレーザ再溶融処理法の概略図を Fig. 1 に示す。使用したレーザは最大出力 400 W のパルス発振の Nd-YAG レーザ装置である。(a) の実験装置は Ar ガス雰囲気のチャンパ内で耐火レンガ上に溶射済みサンプルを直置きした簡単なもので, レーザビームをデフォーカス (試料表面でのスポット径は 2 mm で一定とした) させて再溶融処理を行った。ビーム条件は,  $E$  を 10, 20, 30 J (1 パルス当たりの熱量) と変化させた。繰返し数, パルス幅および加工速度は, それぞれ 7 Hz, 1.5 ms および 100 mm/min で一定とし, パルスビームのラップ率をビーム進行方向および幅方向に, それぞれ 88%, 50% にして (b) のように処理操作した。なお, 再溶融処理面積は 1500 mm<sup>2</sup> (30 mm × 50 mm) である。

## 2.3 合金化層の評価方法

再溶融処理後の合金化層は表面の外観および断面組織観察, EPMA および XPS による合金元素定量分析, X 線回折 (ディフラクトメータ, CuK $\alpha$  線, 管電圧 50 kV,

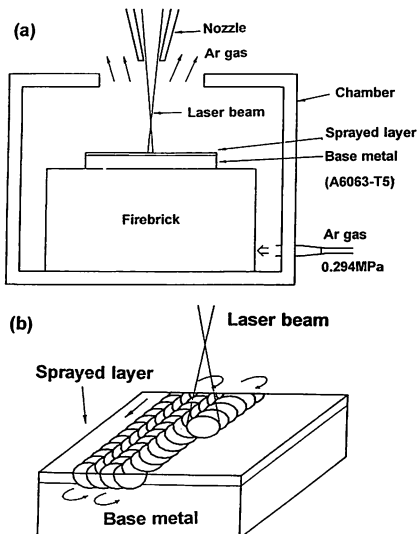


Fig. 1 Schematic illustration of laser remelting process; (a) Apparatus, (b) Procedure of laser remelting.

管電流 200 mA) を行った。また, マイクロビッカース硬度計 (荷重 0.245 N) による断面硬さ分布測定, およびリングオンディスク摩擦試験による合金化層の摩擦速度 (mg/min) の測定 (相手リング材 SKD61 (HV464), 荷重 98 N, 摩擦速度 0.5 m/s, 乾燥摩擦) を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 溶射皮膜の断面観察

Fig. 2 に溶射皮膜の断面写真を示す。どの材質の皮膜にも気孔や微細な割れが認められ表面粗度も非常に粗いことがわかる。また, 皮膜表面には金属光沢がなく, 基材と皮膜の界面には隙間があるため密着不良で簡単に剥離する箇所があった。Al-50Si の皮膜はこれらの欠陥は若干減少していたが, 皮膜が剥離する箇所はなくならなかった。

### 3.2 合金化層形成に及ぼす $E$ の影響

Fig. 3 に合金化層表面の外観写真を示す。どの材質の合金化層表面もレーザの  $E$  が大きくなるほど黒くなった。これは基材中の Mg が蒸発したものであり, 布等で簡単にふき取ることができた。また, これらの表面には金属光沢があり, 表面の平均面粗度  $R_a$  は 4  $\mu\text{m}$  以下と比較的滑らかであった。Al-50Si の  $E=10$  J の場合には Mg の付着のないきれいな表面が得られたが, Al-50Fe

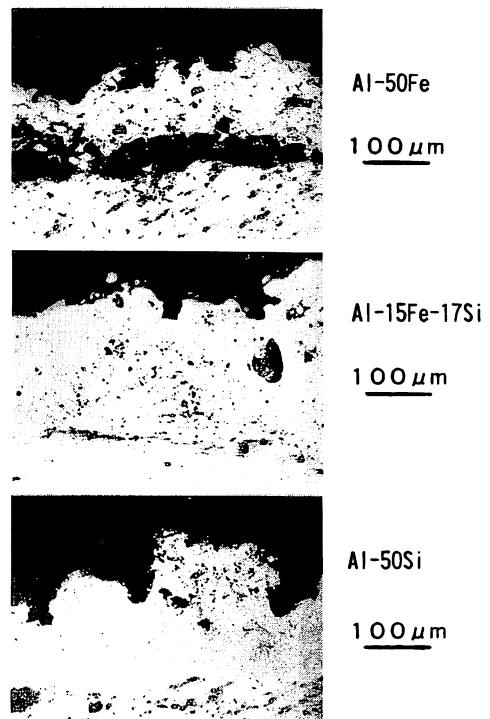


Fig. 2 Cross section view of sprayed layers.

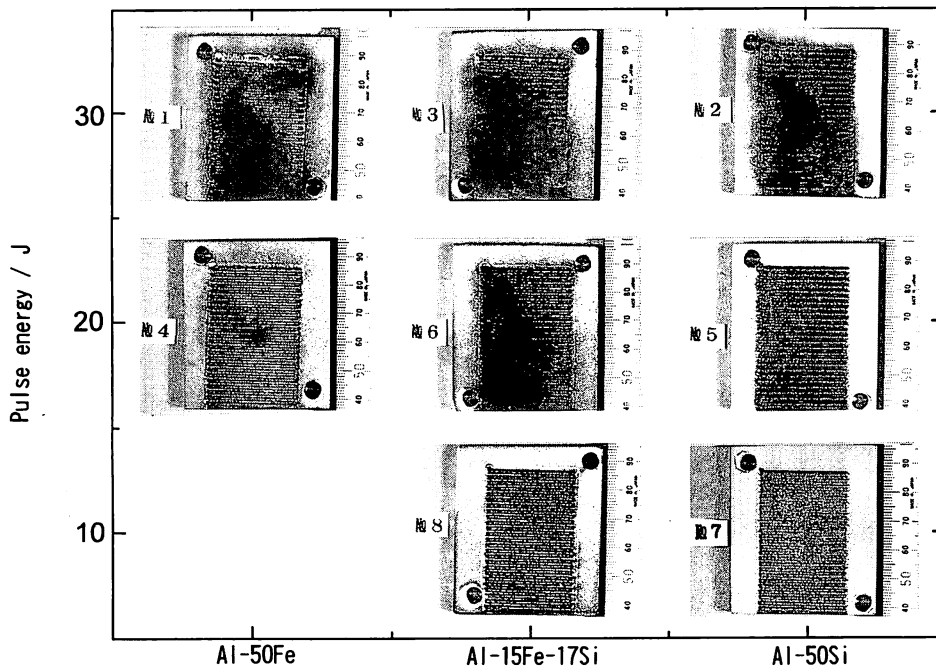


Fig. 3 Surface appearance of laser-remelted layers.

の  $E=10$  J の場合には再溶融ができなかった。これは Fe を含む材質の場合には、顕著に発生したブルームによるビームのエネルギー損失が影響したものと考えられる。

Fig. 4 は合金化層表面をエメリー紙#1000で軽く研磨しパーカー氏液を用いてエッチングを施したものである。どの材質の合金化層にもビームのパルス条件を反映したリップル状の跡が残されていた。これは1パルスごとに熔融・凝固（合金化）が繰返されるためにできた熱影響部である。割れについては Al-50Fe の  $E=30$  J の場合、割れ幅の大きいものが表面全体に認められ、 $E=20$  J になると割れは微細化し密集した。Al-15Fe-17Si の場合は Al-50Fe に比べて割れの発生頻度はかなり小さかった。また、 $E$  の大小による割れ幅の大きさの変化はほとんどないが、 $E$  が小さいほど割れの発生頻度が若干増加した。Al-50Si の場合は、まったく割れない合金化層が得られている。

Fig. 5 に合金化層横断面の macros 組織を示す。まず、どの材質の合金化層にも溶射皮膜ではあった基材との隙間がなくなり密着性が改善されていることがわかる。Al-50Fe、 $E=30$  J の場合、熔融した基材の Al による希釈が大きい領域（白く見える）が所々に見られ、その形状はリップルに対応していた。その他の領域については後述するが、微細な Al-Fe 系の金属間化合物が分散していた。 $E=20$  J になるとそれらの金属間化合物がさら

に密集するので写真では真っ黒に見える。Al-15Fe-17Si の場合は  $E$  が変化してもそれほど大きな組織差は見られず、どれもリップルに対応した層状の組織となった。また、Fe を含有する材質の場合は合金化層に割れを生じたが、この割れは基材界面で止まっていた。Al-50Si の場合も同様にリップルに対応した層状の Al-Si 過共晶組織となった。さらに Si を含有する材質の場合には基材の粒界への Si の拡散が認められる。

Fig. 6～Fig. 8 は各合金化層の XRD パターンを示したものである。Al-50Fe の場合、溶射皮膜では単純な整数比に従わない  $Al_{76}Fe_{24}$ 、 $Al_{13}Fe_4$  や  $Al_2Fe$  などの金属間化合物のややブロードなピークとなった。ピークがブロードになる理由としては、アモルファス、準安定な固溶体および金属間化合物、超微細結晶組織等が考えられる。これが再溶融処理をした合金化層になるとピークは鋭くなり、 $E$  が小さくなると Fe リッチな AlFe のピークが得られた。これらの合金化層はまた EPMA および XPS による定量分析を行い、Fig. 5 で示した金属間化合物はほぼこれらの組成のものであることを確認した。Al-15Fe-17Si の場合は溶射ままでは Al、Si のピークのほかに JCPDS カードでは同定できなかった (Al, Fe, Si) 三元化合物と思われるピークが認められた。これを再溶融処理すると基材による希釈のため Al のピークが強くなり、反対に Si や (Al, Fe, Si) のピークは減少した。Al-50Si の場合も同様に、溶射ままでは Si のピーク

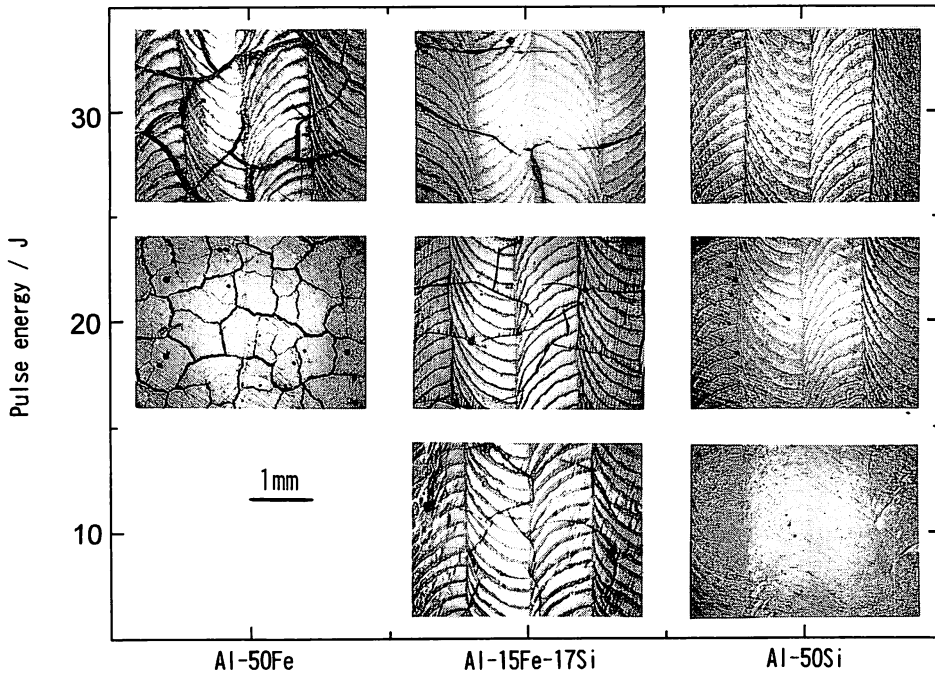


Fig. 4 Surface appearance of laser-remelted layers after polishing.

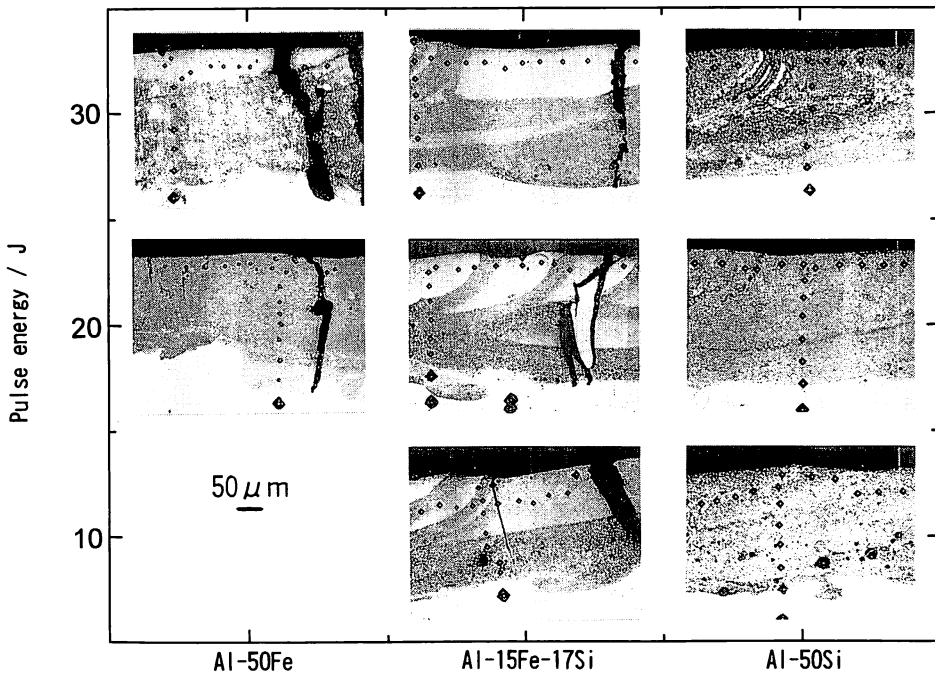


Fig. 5 Optical macrograph of cross section of the laser-remelted layers.

が高く、これを再熔融すると基材による希釈のためピーク強度は低下した。しかしながら  $E$  を小さくすれば比較的希釈を抑えることができ、 $E=10\text{J}$  のときで33.8

mass% (EPMA 定量分析) もの Si を含有した合金化層となっていた。また、 $E$  を小さくしていくと Al のピークは(111)面が小さくなり(200)面が大きくなる傾向があ

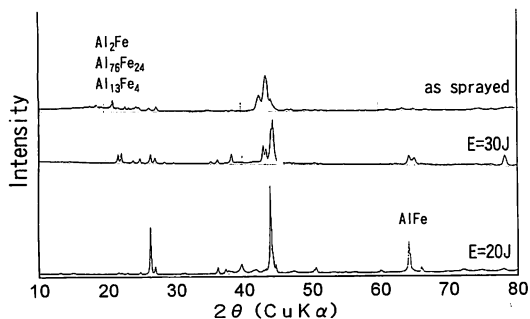


Fig. 6 X-ray diffraction pattern from laser-remelted layer surface; Al-50 mass%Fe.

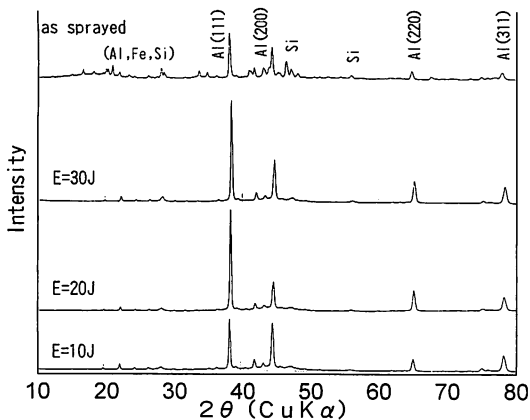


Fig. 7 X-ray diffraction pattern from laser-remelted layer surface; Al-15 mass%Fe-17 mass%Si.

った。これはビームの入熱量により溶込みの温度分布が変化し結晶の成長方向が異なってきたことが原因であると考えられる。

### 3.3 合金化層の硬さ分布および耐摩耗性

Fig. 9に各合金化層横断面のHV硬さ分布を示す。硬さを測定した箇所はFig. 5の写真で示した圧痕のところである。Al-50Feの場合、溶射皮膜は膜厚100 $\mu$ mでHV800程度の硬さがあるが、再熔融処理を施すと基材の一部も熔融して合金化層の厚さが約250 $\mu$ mとなったため硬さは低下し、 $E=20$ JでHV500、 $E=30$ JでHV300~400となった。また、深さ方向の硬さ分布はほぼ一定であるが、 $E=30$ Jではやや低下する傾向を示した。Al-15Fe-17Siの場合は溶射膜厚150 $\mu$ mでHV500前後の硬さがあるが、再熔融すると基材による希釈のために合金化層の厚さは200~250 $\mu$ mとなり硬さは低下したが、 $E$ の大きさの影響はほとんどなくHV250~350で深さ方向にもほぼ一定の硬さ分布となった。Al-50Siの場合も同様に、再熔融処理をすると硬さは低下するが $E$ の大きさによらずHV150~200で深さ方向にも一定の硬

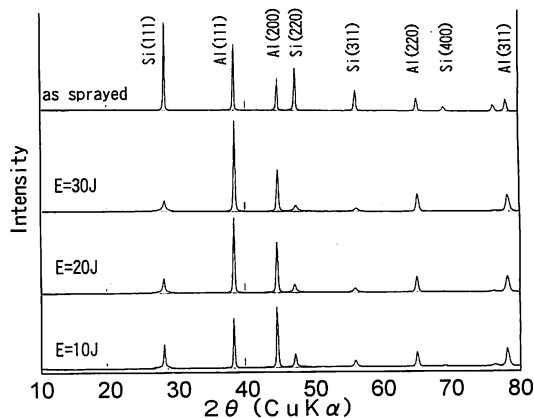


Fig. 8 X-ray diffraction pattern from laser-remelted layer surface; Al-50 mass%Si.

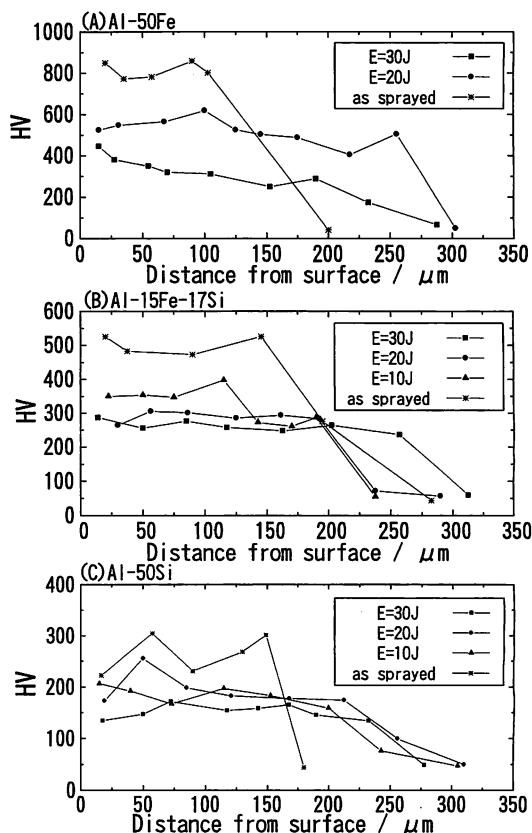


Fig. 9 Distribution of microhardness on cross section of the laser-remelted layers; (A) Al-50 mass% Fe, (B) Al-15 mass%Fe-17 mass%Si, (C) Al-50 mass%Si.

さ分布となった。

各合金化層の耐摩耗性を評価するためにリングオンディスク摩耗試験を行い、その結果をFig. 10に示した。

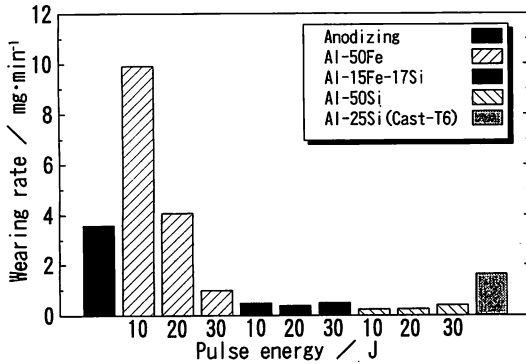


Fig. 10 Wear resistance of laser-remelted layers compared with anodized surface and casted.

合金化層表面はエメリー紙#1500で研磨したのち試験に供した。図の横軸は各材質と  $E$ 、縦軸は摩耗速度である。また、比較のために膜厚  $50\ \mu\text{m}$  の硬質アルマイト処理品（浴温  $273\ \text{K}$  の  $15\%$  硫酸浴、電流密度  $1.5\ \text{A}/\text{dm}^2$  で  $2\ \text{h}$  の処理とした）および Al-25Si 鋳物合金での結果も併せて示した。まず各材質の溶射ままの摩耗速度は図には載せなかったが、密着性が悪いためにどれも  $10\ \text{mg}/\text{min}$  以上と大きかった。

次に Al-50Fe の場合、摩耗速度は  $E$  が小さくなるに従い増加した。このうち  $E=10\ \text{J}$  の場合は再溶融ができなかったため密着性の改善が図れなかったため、合金化層はぼろぼろとはがれ落ちたような摩耗形態であった。 $E=20, 30\ \text{J}$  では硬質アルマイトと同等以上の耐摩耗性が得られており密着性が改善された効果と考えられるが、それぞれの耐摩耗性は合金化層の硬さの順にはなっておらず、また硬さの割には耐摩耗性が大幅に改善されていない。一般に合金化層の硬さが硬いほど耐摩耗性はよくなると考えられるが、Fig. 4 および Fig. 5 で示したように、 $E$  が小さくなるほど合金化層の割れが激しくなったことが原因でこのようになったものと考えられる。一方、Al-15Fe-17Si および Al-50Si の場合は  $E$  の大小による影響も少なく、硬質アルマイトに比べて7倍以上、Al-25Si 鋳物合金の3倍以上の良好な耐摩耗性が得られている。この結果についても硬さだけでは説明できないため、マイクロ組織観察を行った。Fig. 11は各合金化層の代表的な箇所の1500倍の光学顕微鏡写真である。どの合金化層の組織も非常に微細であることがわかる。Al-50Feでは針状の  $\text{Al}_3\text{Fe}$  が密集した組織となっている。今回の合金化層の中では最も硬い組織であるが、前述した理由で耐摩耗性は劣ると思われる。Al-15Fe-17Siの場合は (Al, Fe, Si) 三元の  $2\ \mu\text{m}$  以下の塊状晶とさらに細かい針状晶が均一に密集した組織となっている。この場合も合金化層に割れが生じていたが、Al-

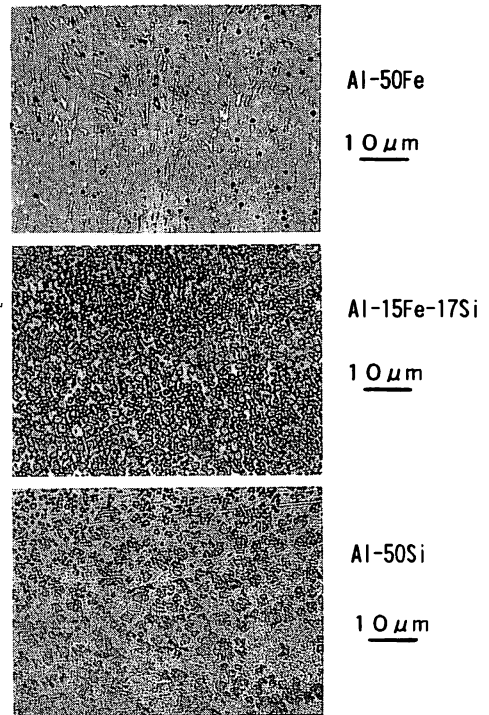


Fig. 11 Optical micrographs on cross section of the laser-remelted layers; The magnification:  $1500\times$ .

50Fe と比べると割れの頻度が少ないこと、また Si が入っている分マトリックスとの密着強度が強いと考えられることなどが耐摩耗性を良好にした原因と思われる。Al-50Si の場合は  $3\ \mu\text{m}$  以下の非常に細かい初晶 Si が分散し、その周りをさらに細かい共晶 Si が網状に密集した過共晶組織であり、マトリックスの領域が少ない均一な組織となっているために、今回の合金化層の中では硬さが最も低いにもかかわらず良好な耐摩耗性を示したのではないかと考えられる。本研究で使用したパルス発振の Nd-YAG レーザは、ビームの平均出力は小さいが、ピーク強度 ( $E/\text{パルス幅}$ ) の高いパルスビームであるために溶融・凝固速度がかなり速いものと推定されるから、組織の微細化やマトリックス中への Fe, Si の固溶限界向上に効果があるものと考えられる<sup>9)</sup>。また、ビームの吸収率は  $\text{CO}_2$  レーザよりも高いので最適な溶融処理の条件範囲が広く、基材温度を上げることなく合金化層を形成させることができる。今回の実験での基材温度は  $373\ \text{K}$  程度までしか上がらなかったため、本方法は基材が薄肉材の場合に特に有効であると考えられる。このようにパルス発振の Nd-YAG レーザを用いた再溶融処理は、密着性および耐摩耗性に優れた合金化層を形成させるのに有効であると考えられる。

#### 4. 結 言

アルミニウム合金押出材の表面に密着性および耐摩耗性に優れた厚膜表面硬化層を形成させることを目的に、Al-50Fe, Al-15Fe-17Si, Al-50Si等の硬質粒子をまず減圧プラズマ溶射し、その後パルス発振のNd-YAGレーザを用いた再熔融処理による表面合金化を行い、形成組織、硬さおよび耐摩耗性に及ぼす $E$ の影響について調査した結果、主に以下のことがわかった。

(1) どの材質においても表面が滑らかで密着性が改善され、かつ硬さが深さ方向にほぼ一定な合金化層が得られた。ただし、Al-50Feの $E=10$ Jの場合は入熱量不足のため再熔融処理ができなかった。

(2) Al-50Feでは、微細な $Al_2Fe$ や $Al_3Fe$ の針状および塊状の金属間化合物が分散した組織であり、 $E$ が小さくなるとそれらがさらに密集した組織となった。しかし、合金化層には激しい割れが生じていた。硬さは $E=20$ のときHV500,  $E=30$ JのときHV300~400であった。

(3) Al-15Fe-17Siでは、(Al, Fe, Si)の三元化合物と思われる $2\mu\text{m}$ 以下の塊状晶とさらに細かい針状晶が均一に分散した組織となったが、合金化層には若干の割れを生じた。しかし、 $E$ を変化させても大きな組織差はなく、硬さもHV250~350で大差はなかった。

(4) Al-50Siでは、 $3\mu\text{m}$ 以下の初晶Siが分散し、その周りをさらに細かい共晶Siが網状に密集した過共晶組織であり、 $E$ が小さくなると初晶Siの量が若干減少したが、 $E=10$ Jのときで33.8 mass%のSiを含有した合金化層であった。硬さは $E$ の大きさによらずHV150~200であった。

(5) リングオンディスク摩耗試験により合金化層の耐摩耗性を評価した結果、Al-15Fe-17SiおよびAl-50Siにおいて硬質アルマイトに比べて7倍以上、Al-25Si鋳物合金の3倍以上の良好な耐摩耗性が得られた。

#### 参 考 文 献

- 1) 上田幸雄, 村川英一: 表面改質技術とコンピュータシミュレーション, 高エネルギー溶射研究センター1993公開研究シンポジウムプロシーディング, (1993), 91.
- 2) 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オーダー硬化技術報告書, (1989).
- 3) 松田福久: 軽金属, 40 (1990), 746.
- 4) 蓮井 淳, 森垣 修: 現代溶接技術大系第15巻, 産報出版, (1980), 143.
- 5) 財金属系材料研究開発センター: アルミニウム合金の表面厚膜硬化技術, 日刊工業新聞社, (1995).
- 6) M. Bass: Laser Materials Processing, North-Holland Publishing Company, (1983).