HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アルミニウムめっきとアーク表面溶融法を用いたチタン表面へのアルミナイド被覆
Author(s)	水田, 直気; 松浦, 清隆; 大野, 宗一; 宮本, 欽生; 桐原, 聡秀
Citation	軽金属, 58(12), 656-661 https://doi.org/10.2464/jilm.58.656
Issue Date	2008-12-30
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/75329
Type	article
File Information	Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 58, No. 12 (2008), pp. 656-661.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

研究論文

軽金属　第 58 巻 第 12 号（2008），656–661

アルミニウムめっきとアーク表面溶融法を用いたチタン表面へのアルミナイド被覆

水田　直気*・松浦　清隆**・大野　宗一**
宮本　欽生***・桐原　聡秀***

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 58, No. 12（2008）pp. 656–661

Titanium aluminide coating on titanium surface using aluminum plating and surface melting

Naoki MIZUTA*, Kiyotaka MATSUURA**, Munekazu OHNO**
Yoshinari MIYAMOTO*** and Soshu KIRIHARA***

A new titanium aluminide coating method on titanium surface has been proposed, which is characterized by arc surface melting of an aluminum plated titanium surface. The arc surface melting was performed using a computer aided 3-dimensional micro welder（3DMW）designed by the present authors. The arc heat melted the aluminum plated titanium surface and produced a titanium aluminide layer of a ～300 μm thickness on the surface of titanium substrate. The titanium aluminide coated sample exhibited 500–700 in Vickers hardness number and excellent wear resistance.

（Received April 21, 2008　Accepted July 31, 2008）

***Keywords*:** *surface coating*, *titanium aluminide*, *3-dimensional micro welder*, *wear resistance*, *intermetallics*

1. 緒　　言

TiAl などのチタンアルミナイド系金属間化合物は，軽量高強度で耐食性や耐高温酸化性が良好であるといった魅力的な特性をもっているため，耐熱耐食構造材料への応用が期待されている。このような優れた特性をもつチタンアルミナイドの薄い層をチタン材の表面に形成することができれば，上記の優れた特性をチタン表面に付与することができる。筆者らはこれまでに，**Fig. 1** に示したマイクロ TIG 溶接機と放電位置自動制御装置および左右のワイヤフィーダを組合せた 3 次元マイクロ溶接装置（3DMW）を開発し，これを使用したマイクロアーク溶接法による金属および金属間化合物の 3 次元自由造形[1)~3)]，チタン表面の窒化[4)]を行った。最近，この装置を用いてチタンのアルミナイド被覆法の実施可能性を調査したが[5),6)]，以下に記述するような問題が残されていた。

前報[5),6)]では，チタン表面にアルミニウム細線を供給し，タングステン電極による短時間放電を行うことで，基材表面とアルミニウム細線の先端を溶融・反応させアルミナイドビードを形成することを試みた。放電位置を移動させながらアルミナイドビードを連続して形成することでチタン表面を被覆した。アーク放電により基材表面に形成する Ti–Al 二元系溶融池が基材表面で急速に凝固する過程を経るため，拡散法では通常は得られない TiAl 等の金属間化合物被覆層が形成することが示された。しかし，被覆表面の凹凸や被覆層内の割れ発生などの課題が残されていた。この原因について以下のように考察した。細線を使用した場合，基材表面に溶融池が形成する瞬間に溶融したアルミニウム細線が流れ込むため，ビードが歪み，それが連続することによって表面が凹凸になってしまう。そして，割れ発生の原因は，基材と被覆層の熱膨張係数の差に起因する熱応力であると考えられる。

被覆表面の凹凸を改善することができれば応力の集中箇所

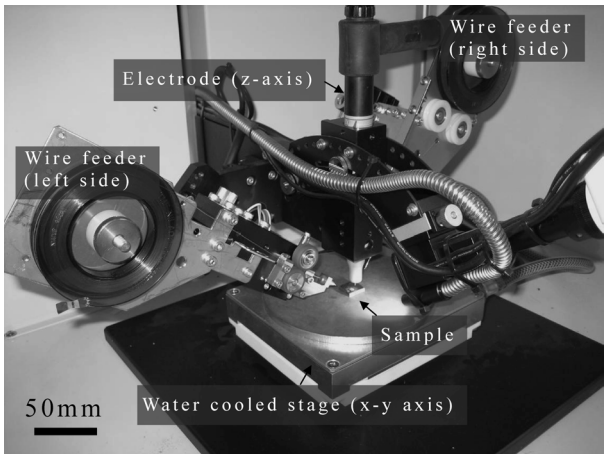

Fig. 1　3DMW equipment.

* 北海道大学大学院工学研究科大学院生（〒 060–8628　北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目）〔現在：㈱神戸製鋼所〕。Graduate Student, Graduate School of Engineering, Hokkaido University（Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060–8628）〔Present: Kobe Steel., Ltd.〕. E-mail: mohno@eng.hokudai.ac.jp
** 北海道大学大学院工学研究科（札幌市）。Graduate School of Engineering, Hokkaido University（Sapporo-shi, Hokkaido）.
*** 大阪大学接合科学研究所（茨木市）。Joining and Welding Research Institute, Osaka University（Ibaraki-shi, Osaka）.

が減少し，割れ発生を抑制し得ると考えられる。そこで，アルミニウム細線を用いる代わりに，チタン基材にアルミニウムめっきを施し，それをアルミニウム供給源として被覆を行うことで，被覆表面の凹凸や被覆層内の割れ発生の解消を試みた。本研究では，更にアルミニウム供給源であるめっき層の厚さの変化に伴う，被覆層の構成相および組織形態の変化，硬さ並びに耐摩耗性を調査した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

本研究では，アルミニウムめっきを施したチタン基材の表面に対し，3DMW による短時間のアーク放電を行うことで，めっきのアルミニウムと基材表面のチタンを反応させてアルミナイドビードを形成する。そして，短時間の放電を繰返し，連続してアルミナイドビードを形成することで表面に平滑なチタンアルミナイドの被覆層を形成することを試みた。

厚さ 3 mm，純度 99.5 mass% の市販チタン板から 15 mm×15 mm 程度の正方形試料を切出し，表面を 400 番のエメリー紙で研磨した。めっき用のアルミニウムは純度 99.99 mass% の市販インゴットを使用した。めっき法はチタン表面に液体のアルミニウムが濡れ広がる現象を利用した。黒鉛容器にチタン基材を入れ，その上に約 0.8 g のアルミニウム片を置き，その上から黒鉛ブロックを乗せた。その状態で赤外線反射炉に入れアルゴン雰囲気とし，1023 K で 5 分間保持した。黒鉛容器内でチタン基材とアルミニウム片を高温保持することで，溶融したアルミニウム液体がチタン基材上を濡れ広がり全体を包み込むと考え，チタン基材の上下表面に均一なアルミニウムめっき層の形成を試みた。顕微鏡観察によりめっき層の厚さを確認しながら上表面を #400 のエメリー紙で研磨し，めっき厚さを変化させた。めっき厚さ D を約 50，100，150 μm の 3 種類とした。

アーク放電時の各条件については以下に記述する条件を使用した。TIG 溶接機の電極には直径 1 mm の W–2%Ce_2O_3 合金を用いた。基材表面と電極先端との距離を 1.2 mm とし，電極および溶融部分の酸化防止のためのシールドガスとして，Ar–4%H_2 混合ガスを使用した。アーク放電の電流条件は，余熱電流 1 A，余熱時間 1 ms，アーク放電の最大電流値 30 A，そして放電時間 100 ms とした。電極移動および放電命令は，コンピュータによる自動制御で行った。本研究では，板状試料の表面に対し約 10 mm 四方の被覆層が形成するように放電命令を作成した。摩耗試験には，直径 10 mm の円柱状試料を用い，その一端面を覆うように被覆した。いずれの場合も各放電点（ビード）の間隔を 0.5 mm とした。

2.2 評価項目および分析方法

試料表面に形成した被覆層の物質を同定するために，被覆層の表面に対し X 線回折分析（XRD 分析）を行った。分析後，試料表面に対して垂直に切断し，切断面を研磨した後，クロール試薬（水 200 ml，ふっ酸 3 ml，硝酸 6 ml）で腐食し，光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡（SEM）により組織観察を行った。加えて，電子線微小部分析装置（EPMA）を用いて，試料表面からチタン基材内部への厚さ方向に線分析を行った。

被覆層からチタン基材への厚さ方向に対する硬さ分布をマイクロビッカース硬さ計を用いて調査した。荷重は 50 g，負荷時間は 30 s，測定点間隔を 25 μm とした。さらに本研究では，ピンオンディスク式試験により，被覆層の耐摩耗性を評価した。摩耗試験の相手材は FC20 鋳鉄の円盤とし，摺動速度 1.9 m/s，接触圧力 2.5 MPa の条件で試験を行った。

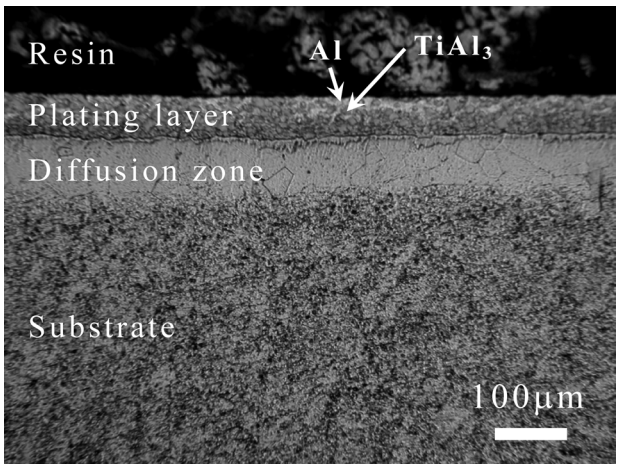

Fig. 2 Cross section of the plated titanium substrate surface.

3. 結果と考察

3.1 めっき層の形成

Fig. 2 に，3DMW による被覆を行う前のアルミニウムめっきしたチタン基材の断面 SEM 写真を示した。チタン基材の表面には厚さおよそ 200 μm のめっき層が形成したが，めっき層表面を研磨し厚さを 50 μm まで減少させた試料である。基材とめっき層の界面から基材側に厚さ 70 μm 程度の白い層が観察される。これはめっき処理中にアルミニウムがチタン基材内部に拡散した層である。化合物が形成している可能性があるが，この拡散層はアルミニウム濃度が基材側へ連続的に減少している領域と考えられる。この拡散影響部における結晶粒径はおよそ 50 μm であり，めっき前の基材の粒径とほとんど変わらなかった。これは，めっきの際の保持時間が 5 分と極めて短かったためであると考えられる。めっき層内部には若干色の暗い領域が存在する。図中に示したように，分析の結果，これは基材のチタンとアルミニウムの合金液体の冷却中に形成した $TiAl_3$ 相であることが示された。$TiAl_3$ は表面よりも拡散層側に高密度に形成している。

3.2 放電後の試料外観

Fig. 3 に，厚さ 50 μm のアルミニウムめっき層を形成させた後，3DMW で被覆した試料の外観写真を示した。チタン基材表面に，多くのビードで構成される平滑な表面を有する被覆層が得られた。前報[5),6)] のアルミニウム細線による被覆法では凹凸の差が最大で数十 μm 程度であったが，本被覆法で作製した試料表面の凹凸の差は，最大でも数 μm 程度であり，極めて平滑であることを述べておきたい。

3.3 X 線回折分析

Fig. 4 に，めっき厚さを（a）50 μm，（b）100 μm，（c）150 μm と変化させたときの放電後の試料表面の XRD 分析の結果を示した。めっき厚さを 50 μm として放電し作製した試料では Ti_3Al の回折ピークが検出された。めっきを 100 μm とすると Ti_3Al のほかに TiAl も検出され，さらに 150 μm と厚くすると $TiAl_3$ のみが検出された。このように，アルミニウムめっ

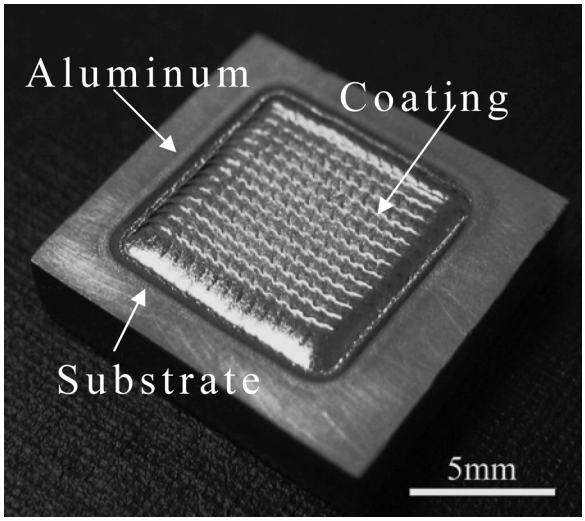

Fig. 3 Coating layer formed by repetition of spark striking (initial plating thickness was 50 μm).

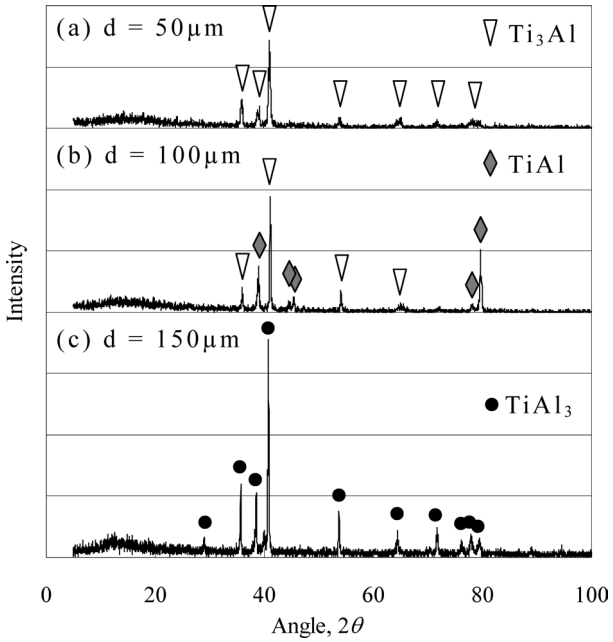

Fig. 4 Results of XRD analyses. The initial plating thickness, *D*, was (a) 50 μm, (b) 100 μm and (c) 150 μm.

き層の厚さを変化させることにより被覆層を構成するチタンアルミナイド種の制御が可能であるとわかった。

3. 4 被覆層の断面観察

Fig. 5 に，めっき厚さを 50 μm として放電を行い，被覆層を形成したチタン基材の断面写真を示した。放電を行うことで，基材表面に約 300 μm の厚さを持つ平滑な表面の被覆層が形成した。被覆層が放電前のめっき厚さと拡散層厚さの合計およそ 120 μm よりも厚かったことから，めっき層および拡散層とさらに基材チタンも 100 μm 以上の深さにわたって溶融したと考えられる。被覆層内に気泡などの欠陥は観察されず，また，基材との界面に割れや剥離は観察されなかった。**Fig. 6** に，めっき厚さを 150 μm として放電したときの被覆層の断面写真を示した。形成した被覆層の厚さは，めっき層厚さによらず約 300 μm のままであった。被覆層内に少数の縦割れが観察された。これは，めっき層を厚くしたことに

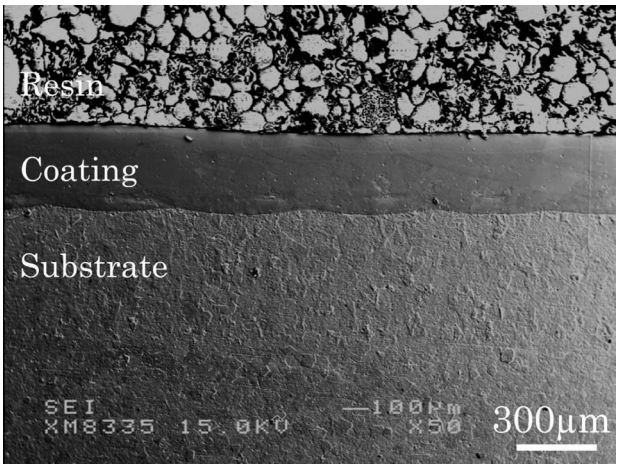

Fig. 5 Cross section of the coated titanium surface. The plating thickness before the spark striking was 50 μm.

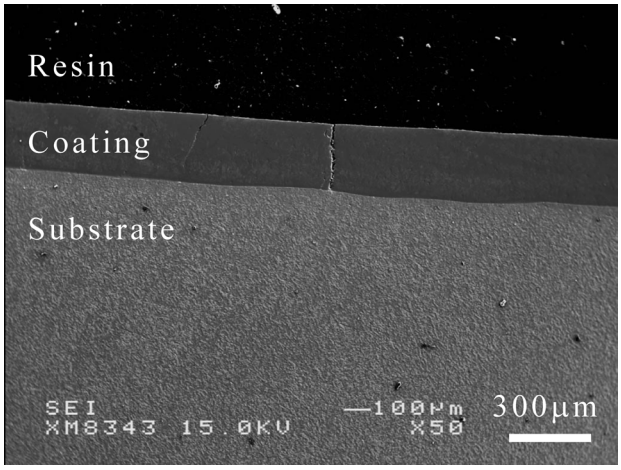

Fig. 6 A crack at the aluminum-rich coating layer. The plating thickness before the spark striking was 150 μm.

よって被覆層内のアルミニウム濃度が高くなり，アルミニウム化学量論比の高い脆性チタンアルミナイドが形成したためと考えられる。特に，$TiAl_3$ は脆性であることが知られている[8]。

Fig. 2 に示したように，被覆処理前にチタン表面には，アルミニウムめっき，金属間化合物，拡散層の 3 つの層が存在する。これは，例えば 50 μm のアルミニウムめっきの場合，合計で 120 μm 程度の厚さに相当する。アーク放電により，表面から 300 μm ほどの深さまで，つまり上記の層に加えて基材のチタンの一部も溶解され，瞬時に均一な液体に混合されると考えられる。つまり，純チタンの表面に Ti–Al 系の合金液体が浮かんでいるような状態になり，それが基材側から急速に凝固してビードができる。したがって，形成された層は単相組織ではなく，複数の相から構成される凝固組織になっていることが予想され，特に，冷却速度が極めて速いため，非平衡の凝固組織を形成する傾向があることが予想される。いったん形成したビードは，隣接ビード形成のためのアーク放電により繰返し加熱されることで，複雑な熱履歴を経験することになる。次節において，めっき厚さを変化させた際の被覆層のミクロ組織について議論する。

3. 5 被覆層のミクロ組織

Fig. 7 にアルミニウムめっき厚さを 50~150 μm と変化させ

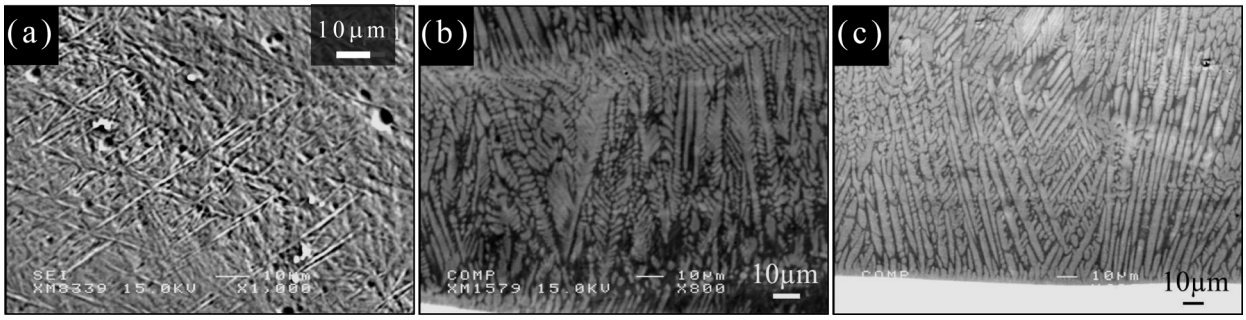

Fig. 7 Microstructures of the coating layers. The initial aluminum plating thickness, *D*, was (a) 50 μm, (b) 100 μm, and (c) 150 μm.

て作製した被覆層のミクロ組織の変化を示した。めっき厚さが 50 μm の場合，Widmanstätten 模様の 2 相組織が観察された。すでに説明したように，アーク放電によって溶融するのは，アルミニウムめっきのほか，化合物層，拡散層，さらにチタン基材の一部も溶融し，合計で表面から 300 μm の深さまで融解物になる。50 μm のアルミニウムめっき層および 70 μm の拡散層，そして 180 μm のチタン基材が溶融した場合，拡散層におけるアルミニウムの平均組成を 50at% 程度と近似すると，アルミニウムとチタンのモル体積から溶融プールの Al 組成は 30 at% 程度と見積もられる。これが凝固した場合，初晶 β-Ti が形成し，その後固相変態で α-Ti や Ti_3Al が形成することが平衡状態図[7]から予想される。Fig. 7 (a) の Widmanstätten 模様の 2 相組織は固相変態が生じたことを表しており，XRD の結果と併せて考察すると，そのうちの一つは Ti_3Al 相であることが理解できる。100 μm のアルミニウムめっき層の場合に上記と同様の考察を行うと，溶融プールの Al 組成はおおよそ 50at% となり，その合金液体が凝固する際には，平衡状態図に従うと，初晶 β-Ti が形成後に包晶反応で TiAl が現れ，低温においては TiAl 単相組織になる。Fig. 7 (b) の組織写真から，被覆層は主軸間隔が数 μm の微細なデンドライト組織を有しており，凝固組織形態が残っていることがわかる。同様に，150 μm の Al めっき層の場合には，凝固後 $TiAl_3$ が形成していることが予想されるが，この組織（Fig. 7 (c)）もまた微細なデンドライト組織である。めっき厚さを 50～150 μm と変化させて作製したいずれの試料においても，被覆層内の組織形態は試料全面にわたってほぼ均一であった。

3. 6 元素濃度分布および硬さ分布

Fig. 8 に，アルミニウムめっき厚さを（a）50 μm，（b）100 μm，（c）150 μm と変化させて作製した試料の元素濃度分布調査および硬さ分布調査の結果を示した。めっき厚さが増加すると，被覆層内のアルミニウム濃度は高くなっている。めっき厚さを変化させることによって，被覆層組成の制御が可能であることがわかる。それぞれの被覆層のもつ組成は原子 % でおよそ，（a）Ti–30 Al，(b) Ti–52 Al，(c) Ti–75Al であり，XRD 回折測定の結果と照らし合せると（a）は Ti_3Al，(b) は Ti_3Al および TiAl，（c）は $TiAl_3$ の被覆層が形成したことがわかった。Fig. 6 で観察された被覆層の割れの原因は，アルミニウムリッチの $TiAl_3$ 相が脆性であることに起因することはすでに述べた。また，チタンアルミナイドの脆性の原因としては，雰囲気からの水素や酸素の混入による脆化も考えられる。TiAl は酸素の混入により最大引張応力が低下することがよく知られており，熱間静水圧プレス（HIP）や熱処理（H. T.）をした材料においても強度は低下する[12]。このため，被覆時におけるより厳密な雰囲気の制御が割れの抑制に効果的であると考えられる。

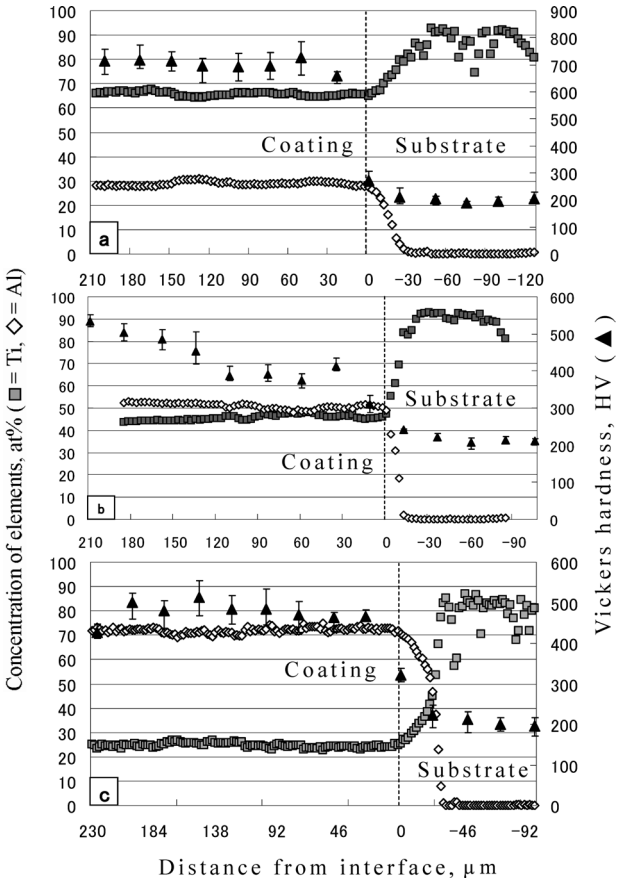

Fig. 8 Elements and hardness distributions of coating layers. The plating thickness before the spark striking was (a) 50 μm, (b) 100 μm and (c) 150 μm.

被覆層内における厚さ方向の元素濃度プロファイルはほぼ一定であった。また，被覆層内におけるビッカース硬さの分布も，（a）および（c）の結果においてほぼ一定であった。Fig. 8 (b) の被覆層内において，ビッカース硬さが表面側の 550 HV から基材側へ向かって 350 HV 程度まで減少している。一方で，濃度プロファイルに大きな変化がなく，さらに Fig. 7 (b) に示したように組織形態に大きな変化は見られなかった。ビッカース硬さが変化している原因は今後の調査課題として残る。基材のビッカース硬さは約 200 HV であったのに対

し，被覆層内のビッカース硬さはFig. 8の（a），（b），（c）においてそれぞれおよそ700 HV，450 HV，500 HVであり，いずれも基材の硬さを大きく上回った。また，熱間鍛造やHIP等の各種製法で得られるチタンアルミナイドの硬さ[11),12)]と比較して，高い値を示している。特に，本プロセスで形成したTi_3Al被覆層の硬さは，均質化されたTi_3Alの硬さ253 HV[13)]に比べ著しく高い。これは，被覆層を形成する溶接ビードが凝固後に急速冷却されるためFig. 7（a）で示したような微細な針状組織となったことによると考えられる。このように，本方法による被覆層は融液の急速凝固により組織が微細化することで高い硬さを持つ。表面硬さが大きく向上したことによって，被覆を施した試料の耐摩耗性の向上も期待できる。

3. 7 被覆層の耐摩耗性

Fig. 9にアルミナイド被覆を施した試料の摩耗試験の結果を示した。図中の四角印のプロットは未処理のチタン基材，丸印は放電前のアルミニウムめっき厚さが50 μmで放電後Ti_3Al被覆となったもの，三角印はめっき厚さが100 μmで放電後TiAl被覆となったものの結果を示している。なお，150 μmのアルミニウムめっき層を被覆した場合，Fig. 6に示したように被覆層内にクラックが発生したため，耐摩耗試験を行わなかった。めっきによるアルミニウム供給とマイクロTIG溶接法を併用した本被覆法により，チタン表面に高硬さのチタンアルミナイドの層が形成し，未処理のチタンをはるかに上回る耐摩耗性が得られた。また，Fig. 7に示したように，被覆層内における微細組織の形成も耐摩耗性の向上に貢献していることが予想される。摩耗速度は，未処理のチタンが約0.76 μm/mであったのに対し，Ti_3Al被覆を施したチタンはわずかに0.0073 μm/m，TiAl被覆を施したチタンでは0.0022 μm/mと，著しく低下した。つまり，本アルミナイド被覆法により，チタンの耐摩耗性が著しく向上したといえる。

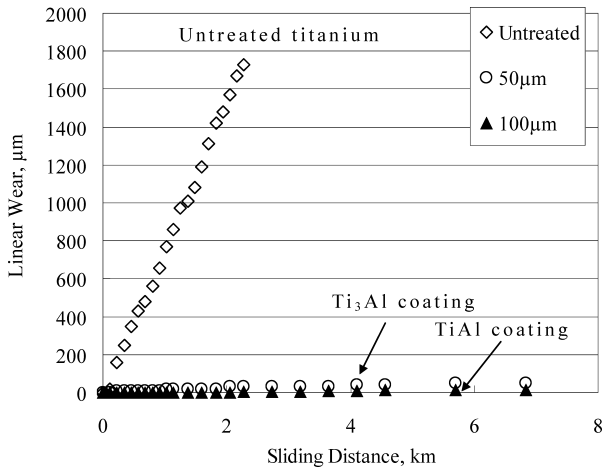

Fig. 9 Results of wear test.

3. 8 めっきによるアルミニウム供給法の特徴

Fig. 10は前報で示したアルミニウム細線を供給して作製した被覆層（a）[5)]と本研究のめっき法を基に作製した被覆層（b）の断面写真である。被覆層の平均化学組成はそれぞれ（a）Ti–50Al，（b）Ti–52Alとほとんど同じである。しかし（a）のTiAl被覆層表面は凹凸が残り，界面はのこぎり刃の形状をしていた。一方（b）のTiAl被覆層では，表面，界面ともに平滑であった。また，（a）の被覆層には多くのクラックが発生したが，（b）ではクラックはほとんど見られなかった。これは，被覆表面の凹凸がなくなったことにより界面で発生する熱応力の集中が緩和されたためであると考えられる。細線による供給法の長所は，被覆層の厚さや形状を自由にできる点と，3次元的な組成の分布を設計できる点である。一方で，めっきによる供給法については，濃度分布の制御ができないものの，被覆層の表面および界面の形状がよい点と，被覆層内の平均組成を厳密に制御できる点が特徴として挙げられる。また，めっき層はチタン表面をアルミニウム液体が濡れ広がっていくことで形成するため，複雑な形状の基材に対するアルミニウム供給が期待できる。

4. 結　　言

著者らが以前に提案したアルミニウム細線を用いたアルミナイド被覆法には，被覆層の割れや表面の凹凸などの問題が残されていた。これを改善するため，アルミニウムめっきと3DMWによるマイクロTIG溶接法を併用したアルミナイド被覆法を試み，以下の結果を得た。

（1）溶融めっきによりチタン表面にアルミニウム層を形成させ，その上から3DMWを用いてアーク放電処理を連続的に行うことにより厚さ300 μmのアルミナイド被覆層を形成することができた。

（2）アルミニウムめっき厚さを50 μm，100 μm，150 μmと変化させて放電し作製した被覆層はそれぞれTi_3Al，Ti_3Al+TiAl，$TiAl_3$で構成され，めっき厚さにより被覆層の組成を制御することができた。

（3）めっきによるアルミニウム供給により，被覆層表面の凹凸が改善され，平滑な表面が得られた。

（4）被覆層が形成したことで表面は硬化し，もとの基材の硬さ200 HVに対し最大で800 HVと著しく硬さが向上した。

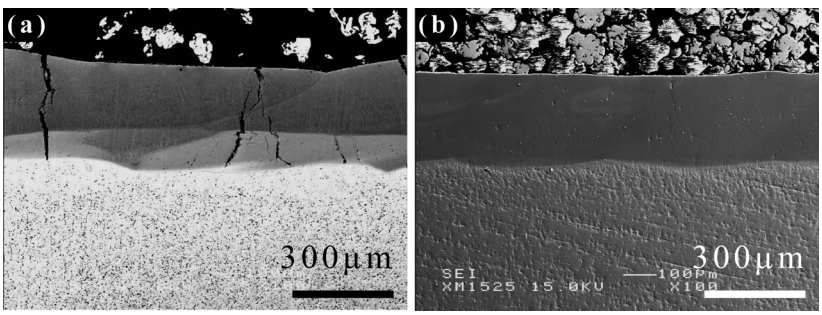

Fig. 10 Improvement of the aluminide coating showing samples with（a）wire feeding method and（b）plating method. Chemical compositions of the coating layers:（a）Ti–50Al,（b）Ti–52 Al（at%）.

（5）未処理のチタンが約 0.76 μm/m の速度で摩耗したのに対し，Ti_3Al 被覆を施したチタンでは 0.0073 μm/m，TiAl 被覆を施したチタンは 0.0022 μm/m と摩耗速度が激減した。

参 考 文 献

1） M. Katou, J. Oh, Y. Miyamoto, K. Matsuura and M. Kudoh: Materials & Design, **28**（2007）, 2093–2098.
2） M. Terakubo, J. Oh, S. Kirihara, Y. Miyamoto, K. Matsuura and M. Kudoh: Intermetallics, **15**（2007）, 133–138.
3） M. Terakubo, J. H. Oh, S. Kirihara, Y. Miyamoto, K. Matsuura and M. Kudoh: Mater. Sci. Eng. A, 402（2005）, 84–91.
4） K. Matsuura, H. Arita, T. Ohmi, M. Kudoh and Y. Miyamoto: Mater. Sci. Forum, 492–493（2005）, 225–228.
5） N. Mizuta, K. Matsuura, S. Kirihara and Y. Miyamoto: Mater. Sci. Eng. A,（in press）.
6） 水田直気，松浦清隆，桐原聡秀，宮本欽生：傾斜機能材料論文集，**20**（2006），115–120.
7） J. C. Schuster and M. Palm: J. Phase Equilib. and Diffusion, **27**（2006）, 255–277.
8） M. Yamaguchi, Y. Umakoshi and T. Yamane: Phil. Mag. A, **55**（1987）, 301.
9） S. Zinelis, A. Tsetsekou, T. Papadopoulos: The Journal of Prosthetic Dentistry, **90**（2003）, 332–338
10） W. J. Zhang, B. V. Reddy, S. C. Deevi: Script Mater., **45**（2001）, 645–651.
11） J. E. Payne, P. D. Desai: Properties of Intermetallics Alloys I. Aluminides, 1994.
12） Y. V. Milman, D.B. Miracle, S. I. Chugunova, I. V. Voskoboinik, N. P. Korzhova, T. N. Legkaya, Y. N. Podrezov: Intermetallics, 9（2001）, 839–845.
13） I. A. Zelenkov, É. N. Osokin: Poroshkovaya Metallurgiya, 158（1976）, 118–121.