



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	金属-セラミックス複合粉末を用いたアルミニウム表面のレーザアロイングに関する基礎研究
Author(s)	赤沼, 正信
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第5131号
Issue Date	2000-03-24
DOI	https://doi.org/10.11501/3168695
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51646
Type	doctoral thesis
File Information	000000353888.pdf



金属・セラミックス複合粉末を用いたアルミニウム

表面のレーザアロイングに関する基礎研究

赤 沼 正 信

①

金属-セラミックス複合粉末を用いたアルミニウム

表面のレーザアロイングに関する基礎研究

赤 沼 正 信

北海道大学

2000年3月

目 次

	頁
第1章 序論	1
1.1 まえがき	1
1.1.1 アルミニウムの表面処理技術	
1.1.1.1 アルミニウム合金の種類	
1.1.1.2 表面処理技術の種類と目的	
1.1.2 レーザによるアルミニウムの表面アロイング	
1.1.2.1 表面アロイングの種類	
1.1.2.2 レーザアロイングの特徴と方法	
1.1.2.3 レーザアロイングに関する研究開発	
1.2 研究の目的と課題	20
1.2.1 研究の目的	
1.2.2 研究の課題	
1.2.3 論文の構成	
<参考文献>	25
第2章 TiO ₂ 粉末を用いたレーザアロイング	27
2.1 緒言	27
2.2 実験方法	27
2.2.1 TiO ₂ 粉末の性状	
2.2.2 実験装置およびレーザ照射条件	
2.2.3 レーザ照射部の観察および評価	
2.3 結果および考察	30
2.3.1 合金化層の形成条件	
2.3.2 肉盛り層および合金化層の組成と硬さ	
2.4 結言	40
<参考文献>	41

第3章	TiO ₂ 粉末へのNiの添加効果	42
3.1	緒言	42
3.2	TiO ₂ 粉末へのNiの被覆方法	42
3.3	TiO ₂ -Ni 複合粉末を用いたレーザーアロイング実験	43
3.3.1	実験方法	
3.3.1.1	合金化粉末の種類	
3.3.1.2	実験装置およびレーザー照射条件	
3.3.1.3	レーザー照射部の観察および評価	
3.3.2	結果および考察	
3.3.2.1	合金化層の表面粗さ	
3.3.2.2	合金化層の断面形状	
3.3.2.3	合金化層の断面積とAl基板の溶融面積	
3.3.2.4	合金化層の硬さおよび組成	
3.4	結言	59
	<参考文献>	60
第4章	レーザー照射条件による合金化組織の変化	61
4.1	緒言	61
4.2	実験方法	61
4.2.1	レーザー照射条件	
4.2.2	レーザー照射部の観察および評価	
4.3	結果および考察	62
4.3.1	合金化層の形成条件	
4.3.2	合金化層の断面組織と硬さ	
4.3.3	レーザー走査速度が合金化層の特性に及ぼす影響	
4.3.4	合金化層でのポロシティおよびクラック	
4.4	結言	77
	<参考文献>	78

第5章 合金化層の耐摩耗性の評価	79
5.1 緒言	79
5.2 実験方法	79
5.2.1 試料	
5.2.2 摩耗実験	
5.3 結果および考察	81
5.3.1 合金化層のすべり速度特性	
5.3.2 合金化層の荷重特性	
5.4 結言	98
<参考文献>	99
第6章 合金化層形成プロセスのモデル化	100
6.1 緒言	100
6.2 合金化粉末のレーザ光に対する吸収特性および Al基板との反応特性	100
6.2.1 実験方法	
6.2.2 結果および考察	
6.3 金属間化合物の晶出プロセスに関する基礎実験	106
6.3.1 実験方法	
6.3.1.1 合金化粉末の熱分析	
6.3.1.2 合金化粉末の焼結	
6.3.2 結果および考察	
6.3.2.1 熱分析結果	
6.3.2.2 焼結実験結果	
6.4 合金化層の形成プロセス	121
6.4.1 合金化層形成過渡部の観察と組成分析	
6.4.1.1 実験方法	
6.4.1.2 結果および考察	
6.4.2 合金化層均質化のメカニズム	
6.5 結言	136

＜参考文献＞	137
--------	-----

第7章 結論	138
--------	-----

付属資料	140
------	-----

謝辞	149
----	-----

研究論文リスト	150
---------	-----

第1章 序論

1.1 まえがき

アルミニウム (Al) は、単位重量あたりの強度が高く、さらに耐食性、加工性などに優れた工業材料であるが、軟質な金属であるため、これを機械部品に利用する場合、表面硬化処理が必要となる。現在、代表的な Al の表面硬化処理技術として、陽極酸化法とめっき法が多用されている。しかしながら、これらの方法によって形成できる硬化層の厚さは、実用では数十 μm が限界である。高負荷がかかる機械部品の場合、表面硬化層の厚さが数十 μm 程度であると、Al 基材が塑性変形して硬化層の剥離を生じるため、数百 μm 以上の厚い表面硬化層が必要である。

レーザ光照射による Al の表面合金化法 (レーザアロイング) は、数百 μm 以上の厚い硬化層を必要な部分に、短時間に、しかも大気中で形成できることを特長とする新しい表面改質技術であり、実用化が期待されている。このレーザアロイングプロセスでは、照射したレーザエネルギーにより添加材料と基材表面を同時に熔融し、基材表面に新たな組成と構造を持った合金化層を形成する。レーザアロイングに関する研究は、これまで添加材料 (合金化材料) として各種の金属、セラミックスあるいはガスが用いられ、それぞれの Al との反応性や形成された合金化層の形態について実験的検討がなされてきた。しかし、実用化に向けては、合金化層を厚くすること、合金化層の厚さ、組成・組織を均一にすること (合金化層の均質化)、さらにクラック、ポロシティなどの欠陥発生を抑制することなどが課題として挙げられている。

均質な合金化層を形成するためには、レーザ照射条件の検討はもちろん重要であるが、合金化材料と Al 基材表面で起こる、レーザ光の吸収、熔融、合金化反応、凝固といった主に4ステップからなるレーザアロイングプロセスを考慮した合金化材料の選択やその組成、構造の設計が必要かつ重要である。そこで、著者は、基礎実験における合金化層形成の初期状態の観察結果から、合金化材料はレーザ光に対して吸収率が高く、かつ Al 基材との反応性に優れていることが重要であると考え、そのような特性を持つ金属-セラミックス複合粉末を新しく開発し、これを用いてアルミニウムのレーザアロイングに関する基礎的研究を行った。

本章では、はじめに工業分野で一般的に利用されているアルミニウムの種類とそれ

らに対する表面処理について述べ、次に新たな表面処理技術であるレーザアロイングの特徴とその技術の研究開発状況について述べる。

1.1.1 アルミニウムの表面処理技術

アルミニウムは、種々の材料特性、リサイクル性等の面で、他の材料と比べ優れている。近年、鋼材部品のアルミニウム化は最も有力な軽量化手段として期待されている。アルミニウムは元来耐食性に優れる材料であるため、そのまま利用されることが多い。しかし、高度な耐食性、装飾性、機能性が求められる場合は、陽極酸化、塗装、めっきなどの表面処理が施される。陽極酸化、めっき、あるいは本研究で主題としているレーザアロイングなどの表面処理では、アルミニウム基材表面で反応を伴って層が形成されるため、その層の特性は基材の性質による影響を大きく受ける。従って、アルミニウム合金に表面処理を行う場合には、素地合金の金属学的および化学的特性に十分配慮する必要がある。本節では、アルミニウム合金の種類と表面処理技術の種類と目的について述べる。

1.1.1.1 アルミニウム合金の種類

図1-1¹⁾に、アルミニウム合金の種類を示す。括弧内の表示は、JIS に登録された合金系の記号である。

表1-1²⁾、表1-2²⁾に、各種アルミニウム合金の材料特性と用途を示す。用途に応じて材料を選定するときには、強度、耐食性、装飾性、加工性の諸特性を総合して検討する必要がある。しかし、これらの項目の全てを満足させることは難しく、また、必ずしもその必要がないため、優先順位を決めて検討すべきである。レーザアロイングにおいては、アルミニウム基材の強度と溶接性を考慮して選択すれば良い。

一般に、アルミニウム合金の強度は純アルミニウムから Al-Mg 系、Al-Mg-Si 系、Al-Cu 系、Al-Zn-Mg 系の順に高くなる。これら各系合金の代表的なものは、Al-Mg 系では 5052、5083、Al-Mg-Si 系では 6063、6061、Al-Cu 系では 2014、2017、Al-Zn-Mg 系では 7003、7N01、7075、7050 などである。調質を含めて考えると、強度的には 1080-O 材の引張強さ約 60N/mm^2 から 7075-T6 の約 590N/mm^2 まであり、加工および使用条件による制約はあるが、かなり広い範囲の選択が可能である。

熔融溶接性については、純アルミニウム系、Al-Mn 系、Al-Mg 系および Cu を含ま

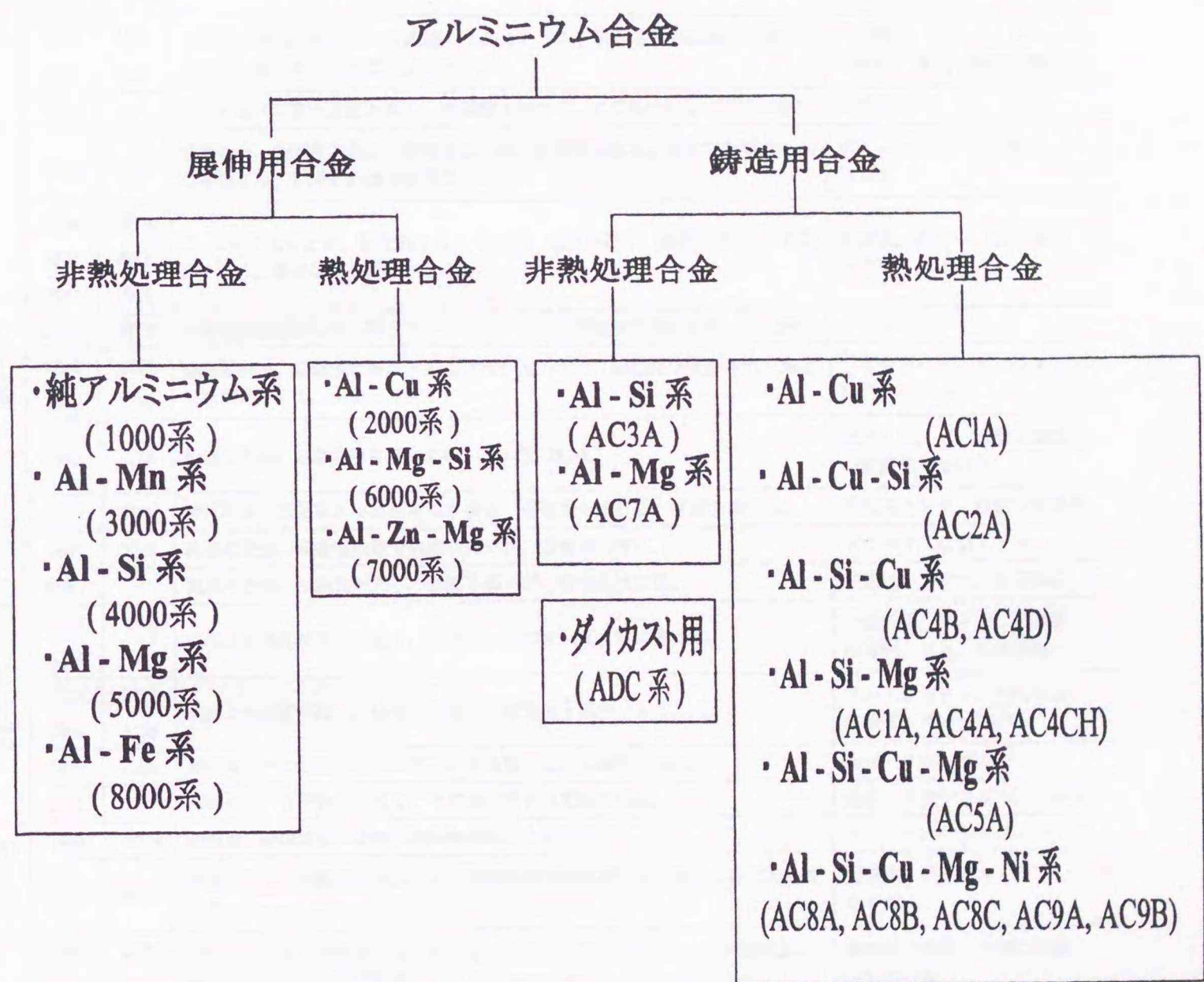


図 1-1 アルミニウム合金の種類

表 1-1 アルミニウム合金の材料特性と用途(1)

合金 系統	合 金 呼 称		材 料 特 性 の 概 要	用 途 例
	JIS	A.A		
純 アル ミニ ウム 系	1060	1060	導電材で61%IACS保証。強度を必要とするときは6101を使用する。	ブスバー、電線
	1085	1085	成形性、表面処理性が優れ、耐食性はアルミニウム合金中最良である。 強度は、純アルミニウムであるため低く、純度が高くなるにつれて低くなる。	日用品、銘板、照明器具、反射板、装飾品、化学工業タンク類、フィン、溶接線、導電材、はく地
	1080	1080		
	1070	1070		
	1050	1050		
	1N30	—	A1純度が99.0%以上の一般用途のアルミニウム。陽極酸化処理後の外観が、やや白っぽくなる以外は上記と同じ。	一般器物、フィン、キャップ、印刷板、建材、熱交換器部品
	1100	1100		
Al — Cu 系	1200	1200	1100に比べて若干強度が高く、成形性も優れる。その他の特性は1100と同等。	日用品
	2011	2011	快削合金。切削性が優れ、強度も高いが、耐食性が劣る。耐食性が要求される場合には、6262系合金を使用する。	ボリウム軸、光学部品、ねじ類
	2014	2014	Cuを多く含むため、耐食性はよくないが、強度が高く、構造用材として使用される。鍛造品にも適用される。	航空機、ギヤー、油圧部品、ハブ
	2017	2017		
	2024	2024		
	2117	2117	溶体化処理後かしめを行うリベット用材として常温時効速度を遅くした合金。	リベット
	2018	2018	鍛造用合金。鍛造性に優れ、高温強度が高いので、耐熱性が要求される鍛造品に使用される。耐食性は劣る。	シリンダーヘッド、ピストン、VTRシリンダー
	2218	2218		
	2618	2618	鍛造用合金。高温強度に優れるが、耐食性は劣る。	ピストン、ゴム成形用金型、一般耐熱用途部品
	2219	2219	強度が高く低温および高温特性が優れ、溶接性も優れるが耐食性は劣る。	低温用タンク、航空宇宙機器
Al — Mn 系	2025	2025	鍛造用合金。鍛造性良好で強度は高いが、耐食性は劣る。	プロペラ、磁気ドラム
	2N01	—	鍛造用合金。耐熱性があり、強度も高いが、耐食性は劣る。	航空機エンジン、油圧部品
	3003	3003	1100より強度が約10%高く、成形性、溶接性、耐食性に優れる。	一般器物、フィン、化粧板、複写機ドラム、船舶用材
	3203	—		
	3004	3004	3003より強度が高く、成形性に優れ、耐食性も良好である。	アルミ缶ボディ、電球口金、屋根板、カラーアルミ
Al — Si 系	3104	3104		
	3005	3005	3003に比べて強度が約20%高く、耐食性も比較的良好である。	建材、カラーアルミ
	3105	3105	3003に比べ若干強度が高く、その他の特性は3004に類似。	建材、カラーアルミ、キャップ
	4032	4032	耐熱性、耐摩耗性に優れ、熱膨張係数が小さい。	ピストン、シリンダーヘッド
Al — Mg 系	4043	4043	湯流れよく、凝固収縮が少ない。硫酸陽極酸化処理により灰色に自然発色をする。	溶接線、建築パネル、ブレイジング皮
	5005	5005	3003と同程度の強度があり、加工性、溶接性、耐食性がよい。陽極酸化後の仕上りが良好で、6063型材とよくカラーマッチする。	建築用内外装、車輻の内装、船舶の内装
	—	5050		
	5052	5052	中程度の強度をもった最も代表的な合金で、耐食性、溶接性、成形性がよい。特に強度のわりに疲労強度が高く、耐海水性が優れている。	一般板金、船舶、車輻、建築、缶エンド、ハニカムコア
	5652	5652	5052の不純物元素を規制して過酸化水素の分解を抑制した合金で、その他の特性は5052と同等。	過酸化水素容器
	5154	5154	5052より強度が約20%高い。その他の特性は5052と同様。	5052と同様、圧力容器
	5254	5254	5154の不純物元素を規制して、過酸化水素の分解を抑制した合金で、その他の特性は5154と同等。	過酸化水素容器

表 1-2 アルミニウム合金の材料特性と用途(2)

合金 系統	合金呼称		材 料 特 性 の 概 要	用 途 例
	JIS	A.A		
Al — Mg 系	5454	5454	5052に比べ強度が約20%高い。5154とほぼ同等の特性を示すが、厳しい環境での耐食性は5154より優れる。	自動車用ホイール
	5056	5056	耐食性に優れ、切削加工による表面仕上り、陽極酸化処理性とその染色性がよい。	カメラ鏡胴、通信機器部品、ファスナー
	5082	5082	5083に近い強度をもち、成形性、耐食性がよい。	缶エンド
	5182	5182	5082に比べて、約5%強度が高く、その他の特性は5082と同等。	缶エンド
	5083	5083	溶接構造用合金。実用非熱処理合金の中で最も強度の高い耐食合金で溶接構造に適する。耐海水性、低温特性もよい。	船舶、車輛、低温用タンク、圧力容器
	5086	5086	5154より強度が高く、耐海水性の優れた非熱処理系溶接構造用合金。	船舶、圧力容器、磁気ディスク
	5N01	—	強度は3003と同等であるが、光輝処理後の陽極酸化処理で高い光輝性が得られる。成形性、耐食性も良好である。	台所用品、カメラ、装飾品、銘板
	5N02	—	リベット用合金。耐海水性良好。	リベット
Al — Mg — Si 系	6061	6061	熱処理型の耐食性合金。T6処理によりかなり高い耐力値が得られるが、溶接継手強度が低くなるためボルト、リベット構造用に使用される。	船舶、車輛、陸上構造物
	6N01	—	中強度の押出用合金。6061と6063の中間の強度を有し、押出性、プレス焼入性とも優れ、複雑な形状の大型薄肉形材が得られる。耐食性、溶接性もよい。	車輛、陸上構造物、船舶
	6063	6063	代表的な押出用合金。6061より強度は低いが、押出性に優れ、複雑な断面形状の形材が得られ、耐食性、表面処理性も良好。	建築、ガードレール、高欄、車輛、家具、家電製品、装飾品
	6101	6101	高強度導電用材。55%IACS保証。	ブスバー、電線
	6151	6151	特に鍛造加工性が優れ、耐食性、表面処理性もよく複雑な鍛造品に適する。	機械、自動車部品
	—	6262	耐食性快削合金。2011に比し耐食性、表面処理性が一段と優れ、6061と同等の強度を有する。	カメラ鏡胴、氮化器部品、ブレーキ部品、ガス器具部品
Al — Zn — Mg 系	7072	7072	電極電位が低く、防食的クラッド皮材として主用されるが、犠牲陽極作用を利用して熱交換器フィンにも適用される。	アルミニウム合金の合せ材の皮材、フィン
	7075	7075	アルミニウム合金中最高の強度を有する合金の一つであるが、耐食性は劣る。7072とのクラッドにより耐食性は改善されるがコストが高い。	航空機、スキーストック
	7050	7050	7075の焼入れ性を改善した合金で耐力力腐食割れ性に優れる。厚板、鍛造品に適している。	航空機、高速回転体
	7N01	—	溶接構造用合金。強度が高く、しかも溶接部の強度が常温放置により、母材強度に近いところまで回復する。耐食性もかなり良好。	車輛、その他の陸上構造物、航空機
	7003	7003	溶接構造用押出合金。7N01より強度は若干低いが、押出性がよく、薄肉の大型形材が得られる。その他の特性は7N01とほぼ同様。	車輛、オートバイリム

ない Al-Zn 系合金が優れている。Cu 量が多い Al-Cu 系および Al-Zn-Mg-Cu 系合金は溶接性に劣るが、例外として Cu 量の多い 2219 が比較的溶接性に優れている。溶接強度を重視する場合、三元合金 7N01、7003 がよく利用される。これは、これらの材料が溶接直後、一旦強度低下するが、その後の室温時効により強度が回復するからである。

1.1.1.2 表面処理技術の種類と目的

図 1-2³⁾は、アルミニウムの表面処理技術を素材の前処理から具体的な処理方法までのフローを系統的に示したものであり、また表 1-3⁴⁾はその目的と役割という観点で整理したものである。表面処理の第一の目的は、表面の清浄化である。金属表面の汚染物や付着物などを除去し外観を整えたり、酸化膜を除去し、活性な表面を得ることによって、溶接や他の表面処理を容易にする前処理としての役割がある。第二は着色、光輝化、艶消し、模様付けなどの装飾的な効果であり、アルミニウムの表面処理の最も得意とする分野である。第三は、耐食性、耐候性など、使用環境下でアルミニウム表面の化学的な変化を防ぎ、外観を守る重要な役割を果たす。第四は、硬さ、耐摩耗性の向上など物理的な機能を表面に付与する働きである。表 1-3に記載されていないが、レーザアロイングも同様の機能付与を目的としている。

1.1.2 レーザによるアルミニウムの表面アロイング

近年、レーザは多くの分野で用いられるようになり、その普及のスピードは目覚ましいものがある。表 1-4⁵⁾に、現在市販されている代表的なレーザの種類を示す。この中で、各種材料の加工用として利用されているレーザは、主に CO₂レーザと YAG レーザである。その他、エキシマレーザ、ルビーレーザ等がある。CO₂レーザと YAG レーザは、以前から切断、穴あけ加工等で利用されてきたが、近年は、どちらの加工機も大出力化され、これまで以上に広い分野でレーザ加工が利用されるようになった。実際に、CO₂レーザでは 50kW、YAG レーザでは 5kW クラスの加工機が市販されるようになり、そのため鉄鋼材料やアルミニウム合金など各種工業材料の溶接や表面処理に関する利用例が多くなってきた。

レーザによる表面処理は、図 1-3⁶⁾に示すようにレーザ光から変換された熱あるいは機械的エネルギーを用いて、素材表面を改質する技術である。この中で、レーザアロ

表 1-3 アルミニウムの表面処理の目的と対象となる技術

目的・効果	役割・機能	対象となる表面処理技術
表面清浄化	○外観改善（汚染傷ほか） ○内容物への汚染防止 ○溶接接合の前処理 ○表面処理の前処理	溶剤脱脂，アルカリ，酸脱脂，エッチング（化学，電解，ドライ）
外観効果 （デザイン・標示）	○着色 ○光輝化 ○艶消（マット） ○模様付け ○標示（文字付け）	- 陽極酸化（染色，電解着色，自然発色），塗装，ほうろう，化成皮膜，めっき，PVD - 化学研磨，電解研磨，機械研磨 - エッチング，機械表面加工 - 機械加工（エンボス），印刷，エッチング - 印刷（アルマイト・フォトレジスト，オフセット）
化学的機能 付与・向上効果 （耐食性，耐候性，耐光性など）	○外観の維持 ○製品機能（強度など）の低下・破壊の防止 ○内容物の汚染防止	陽極酸化，塗装，化学皮膜
物理的機能 付与・向上効果	○表面硬さ・耐摩耗性の向上 ○電気絶縁・耐電圧機能付与 ○表面導電性向上 ○静電容量機能 ○熱反射向上 ○熱吸収向上 ○潤滑機能付与 ○離型性向上 ○接着性向上 ○表面濡れ性向上 ○光反射向上 ○磁性付与 ○感光機能付与	- 陽極酸化（硬質皮膜），めっき（硬質クロム），PVD - 陽極酸化，PVD - めっき（銅，銀めっき），PVD - エッチング・陽極酸化，PVD - 化学研磨，電解研磨 - 陽極酸化（電解着色など），めっき（ブラック・クロム），塗装，PVD - 化成皮膜（鍛造加工用潤滑） - 塗装（ふっ素樹脂塗装），イオン注入 - 化成皮膜，陽極酸化 - 化成皮膜，塗装 - 化学研磨，電解研磨，PVD - 陽極酸化（電解着色応用技術），PVD - PVD，CVD，塗装

表 1-4 市販の代表的なレーザ

分類	レーザ名	媒 質	発振波長(nm)	発振形態	出力	用 途
気体	エキシマ	ArF	193	P	500 mJ	医用, 加工, 分光
		KrF	248	P	1 J	医用, 加工, 分光
		XeCl	308	P	1.5 J	医用, 加工, 分光
		XeF	351	P	500 mJ	医用, 加工, 分光
	イオン	Ar ⁺	488, 514.5	CW	20 W	分光, 記録, 加工
		Kr ⁺	647.1~676.4	CW	6 W	ディスプレイ
		Ar ⁺ +Kr ⁺	450~670	CW	6 W	ディスプレイ
	窒素	N ₂	337	P	10 mJ	分光, 色素レーザ 励起
	混合気体	He-Ne	633, 1 152, 1 523	CW	60 mW	計測
		CO ₂	9 200~10 800	CW, P	25 kW	加工, 医用
		TEA-CO ₂	9 200~10 800	P	150 mJ	加工
液体	金属蒸気	Cu	510, 578	P	30 W	色素レーザ励起
		He-Cd	325, 4 416	CW	50 mW	医用, 加工
	化学	HF	2 700~3 000	CW, P	150 W, 600 mJ	大気研究
	色素		320~1 200	P, CW	50 J, 15 W	分光, 医用
固体	ルビー	Cr ³⁺ : Al ₂ O ₃	694	P	100 J	加工, ホログラフィ
	YAG	Nd ³⁺ : Y ₃ Al ₅ O ₁₂	1 064	CW, P	2.5 kW	加工, 医用
	ガラス	Nd ³⁺ :	1 053	P	100 J	加工, 研究
	チタンサファイア	Ti ⁴⁺ : Al ₂ O ₃	670~1 070	CW, P	4 mJ	加工
	アレキサンドライト	Cr ³⁺ : BeAl ₂ O ₄	700~830	P	100 W	加工, 研究
	YLF	Er ³⁺ : Y LiF	850~1 730			研究
	半導体	GaAlAs	750~905	CW, P	1 W	情報機器
		GaAlAsアレイ	790~850	CW, P	200 W	YAG 励起, 加工
		InGaAsP	1 100~1 600	CW, P	60 mJ	通信



図 1-3 レーザによる表面処理

イングは表面溶融法の一つとして分類されている⁷⁾。本節では、まず表面アロイング法全般について概説し、次にレーザアロイングの特徴、方法およびその技術の研究開発状況について述べる。

1.1.2.1 表面アロイングの種類

アロイングプロセスは、基材の表面を溶融し、基材と異なる成分を添加することで、表面に新しい組成・特性を持つ皮膜を形成する方法である。図1-4⁸⁾に示すように、表面を溶かすためのエネルギーとしては、電気アークやレーザビームなどが用いられている。表1-5⁸⁾にアロイングプロセスの特徴を示す。基本的な技術およびその特徴は肉盛り溶接と同じであるが、両者の違いは基材の溶込みにある。肉盛り(クラッディング)は基材溶込みをできるだけ少なくする方法であり、添加材料の特性をそのまま利用する。これに対して、アロイング(合金化)は溶込みをある程度多くし、添加材料と基材とのアロイング層の特性を利用する。

添加する材料は、基材の種類や目的とする性能により異なるが、一般的には基材と合金を形成する材料が多く用いられる。硬化技術として用いる場合は、基材を強化する成分や硬質相を析出する成分を添加する。

1.1.2.2 レーザアロイングの特徴と方法

レーザビームは、溶融熱源の中で電子ビームと並ぶ高エネルギー熱源である。表1-6⁹⁾に示すように、レーザビームおよび電子ビームのエネルギー密度は、他の熱源に比べて1~2桁高い。レーザアロイングの長所は、次のとおりである。

- 1) 短時間で必要とする局部のみを処理することができる。
- 2) 局部的に加熱、溶融するため、基材への熱影響が少ない。
- 3) 溶融部は急激に高温に達するため、高融点材料と基材との合金化が可能である。
- 4) 冷却速度が大きいと、過飽和固溶体、準安定相あるいは非晶質相の生成が可能である。
- 5) 余盛りを最小限にすることができ、処理後の余分の削りしろを少なくすることができる。
- 6) 大気中で、加工が可能である。

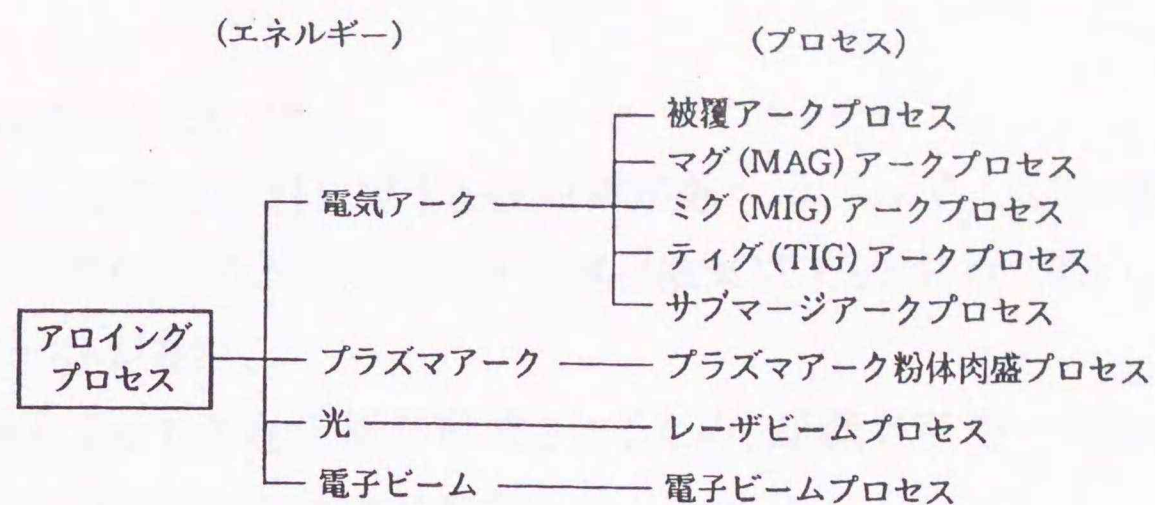


図 1-4 アロイングプロセスの分類

表 1-5 アロイングプロセスの特徴

長 所	短 所
・厚膜の改質層が得られる ・基材と完全な冶金結合をするため接合強度が高い ・ピンホールなどの内在欠陥が少ない ・高能率な施工ができる ・大型部材から小さな部品まで施工できる ・部分的な施工が可能である ・一般には特別なチャンバなどの設備は不要で、大気下で施工できる	・基材への熱影響が大きい ・溶融接合のため収縮応力によるひずみの発生が避けられない ・基材を溶かす量により表面層の性能が変化しやすい ・ごく薄い基材や複雑な形状の部材には施工できない場合がある ・基材はほぼ金属に限定される

表 1-6 エネルギー源のパワー密度

エネルギー源の種類		パワー密度 kW・cm ⁻²
アーク	アルゴンアーク	～15
	プラズマアーク	50～100
電子ビーム	パルス	10,000 以上
	連 続	1,000 以上
レーザビーム	パルス	10,000 以上
	連 続	100 以上

一方、欠点は次のとおりである。

- 1) レーザ光の各種金属材料に対する吸収率が低く、エネルギーロスが多い。特に、 CO_2 レーザのアルミニウムに対する吸収率は数%以下ときわめて低い。
- 2) イニシャルコストが高い。
- 3) 急熱、急冷によって合金化層が形成されるため、組織が不均一であったり、ポロシティ、クラックなどの欠陥が生じやすい。

これらの欠点を改善、解消することがレーザアロイングの実用化を促進する上で重要である。

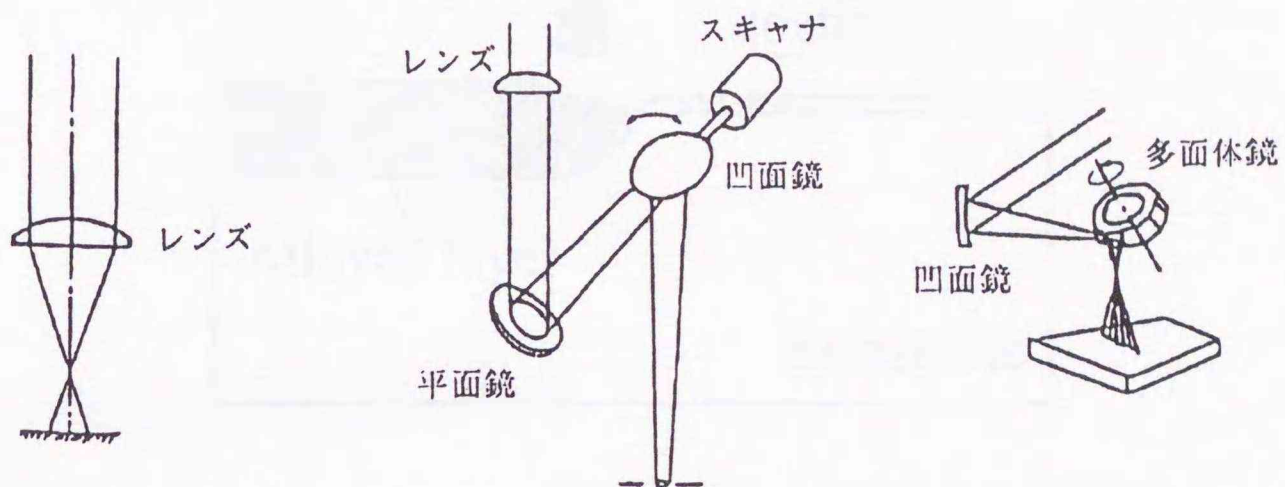
レーザアロイングでは、数 kW 級の大出力 CO_2 レーザが用いられる場合が多く、その際ビームの集光およびビーム強度の均一化のため光学系が必要である。

図 1-5¹⁰⁾に、レーザビームの集光方式を示す。レーザアロイングを含めて表面処理に用いられているビーム集光方法には、レンズによる集光方法と特殊な光学系を用いる方法がある。デフォーカス方式はレンズでビームを集光し、焦点から試料表面までの距離を変えて任意の照射面積を得ることができる最も安価な方法である。

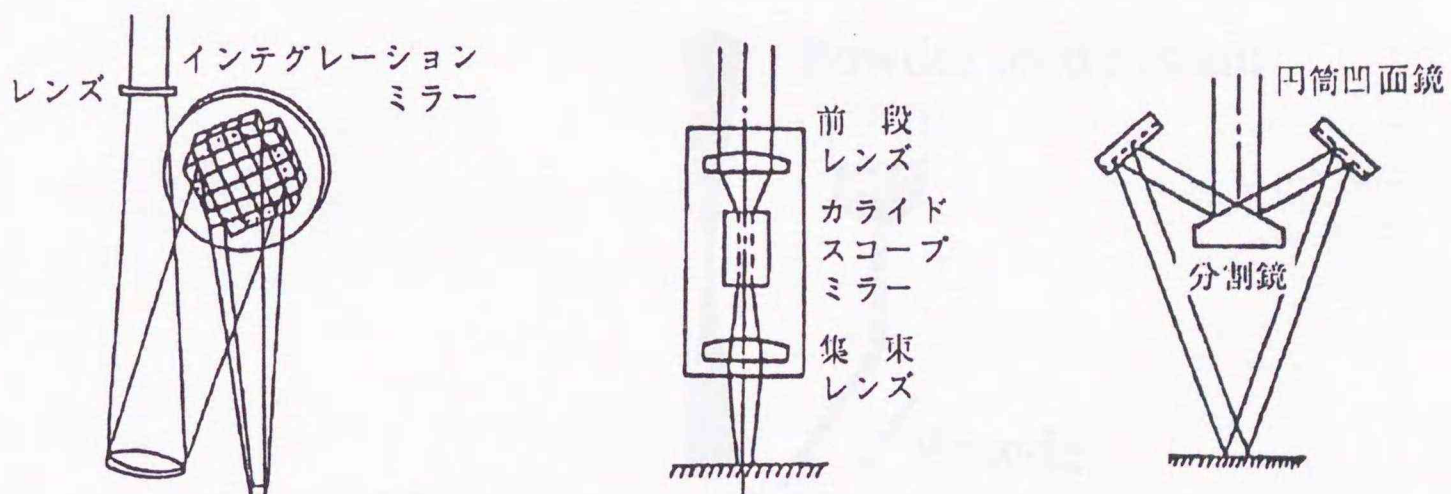
ビームオシレート方式およびポリゴンミラー方式は凹面鏡の振動あるいは多面体鏡(ポリゴンミラー)の回転により、ビームを高速で走査し線状に集光させる。これによりビームの強度分布の均一化を図っている。また、ビームオシレート方式では平面鏡も振動させれば、ビームは面状に集光できる。インテグレーションミラー方式は 5~15mm 角の小平面鏡を個々に角度調整して並べ、各鏡で反射されたビームを小平面鏡の形状に集光させるものである。集光されたビームの強度分布はほぼ矩形に近いものができる。カライドスコープ方式はレンズで集光したビームをカライドスコープ中で多重反射させビームを均一化した後、レンズで集光するものである。分割ミラー線状ビーム方式はビームを分割鏡で分割し、さらに円筒凹面鏡により線状化してビームの強度分布を均一にするものである。円筒凹面鏡の角度および試料との距離を調整することにより、線状ビームの幅を変えることができる。

これら光学系の中でデフォーカス方式とビームオシレート方式がよく利用されている。

アロイングに用いる材料は、溶融 Al と反応し化合物を形成するものと、反応せず複合層を形成するものに大別される¹¹⁾。さらに、Al と反応する物質は3つに分類され



(a) デイフォーカスビーム (b) ビームオシレイト方式 (c) ポリゴンミラー方式
方式



(d) インテグレーションミラー (e) カライドスコープ方式 (f) 分割ミラー線状
方式

図 1-5 レーザビームの集光方式

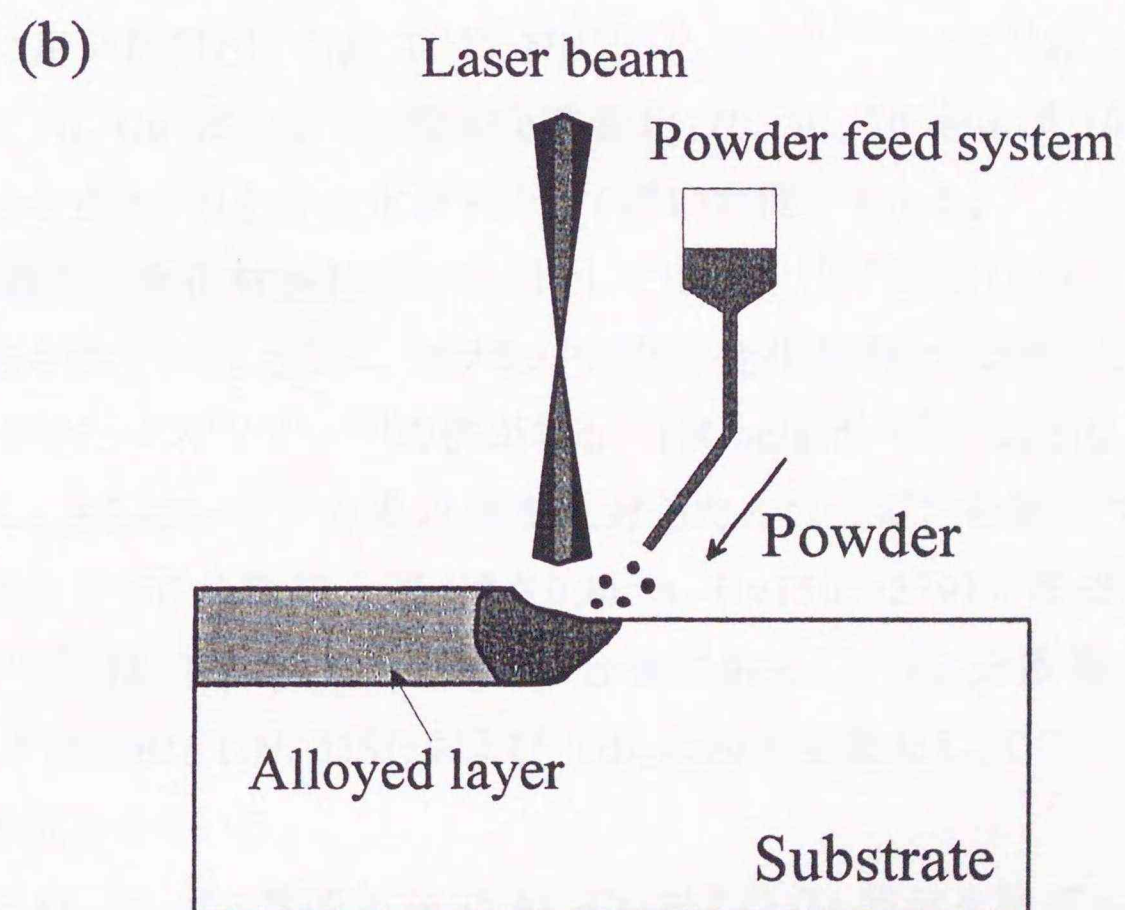
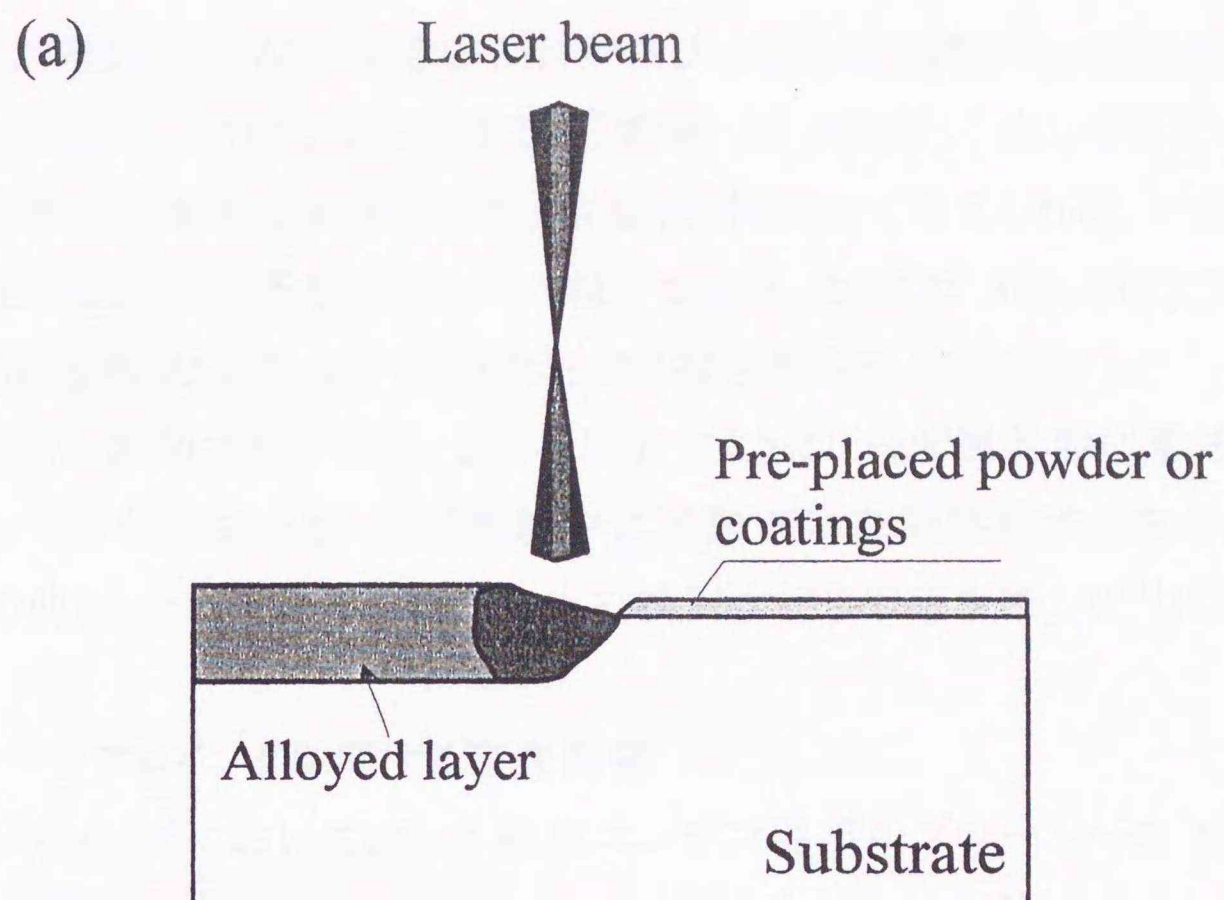


図 1-6 レーザアロイングプロセスの概略図，
(a) コーティング法，(b) 供給法．

る。①窒素および酸素は、Alと反応しAlNおよびAl₂O₃を形成する。②半金属元素であるB、Cは、AlB₁₂、Al₄C₃を生成する。③熔融Alと反応し、表1-7¹²⁾に示すような金属間化合物を形成する金属元素が、合金化材料として考えられる。一方、Alと反応しにくいものとしては、各種セラミックス粒子があり、たとえばSiC、TiB₂、TiCなどがある。これらを熔融Alと混合させ、セラミックス複合層を形成させる。

アロイング材料を添加する方法は、図1-6に示すようにレーザ照射前に基材表面にコーティングしておく方法(a)とレーザ照射中に熔融部に自動供給する方法(b)に大別される。その他、レーザアロイングを行う上で検討すべき因子を表1-8¹¹⁾に示す。

1.1.2.3 レーザアロイングに関する研究開発

レーザクラディングにおいては、自動車エンジン用バルブシートへのCu-16Ni-8Co系合金の肉盛りが、実用化の代表例として報告されている¹³⁾。しかし、レーザアロイングでは、これまで実用化例はなく、研究段階のものがほとんどである。

表1-9¹¹⁾に、アルミニウム合金に対するレーザアロイングの研究例を示す。金属を合金化材料に用いた例としては、Ti¹⁴⁾、Ni^{15), 17)}、Fe^{16), 17)}、Co¹⁷⁾およびCr¹⁷⁾がある。さらに、Fe、Ni、CoおよびCr粉末を重量比20、50、70および100%の割合でAl粉末と混合させたものを合金化材料として用いた例¹⁷⁾もある。

次に、半金属を合金化材料に用いた例としては、Si^{18), 19)}およびB¹⁴⁾の添加による合金化が報告されている。さらに、セラミックスを合金化材料とした例としては、SiC²⁰⁾およびTi系セラミックス^{14), 21), 22)}の例がある。G.Ricciardiら²⁰⁾は、SiC粉末を7075合金に塗布し、さらにレーザの吸収率を上げるためカーボンを塗布することにより1.2kWの低出力でSiC分散複合層(厚さ0.8mm、Hv150~230)を形成させた。また、J.D.Ayersら^{21), 22)}は、TiC粉末を各種Al合金に供給し、TiC分散複合層を形成させた。松田ら¹⁴⁾はTiC、TiN、TiSi₂およびTiB₂の粉末を塗布し、CO₂レーザにより分散複合層を形成させている。

安永ら²³⁾は、O₂、N₂ガス雰囲気中でAl、CrおよびTi粉末を塗布したA1050合金にCO₂レーザを照射し、Al₂O₃、Cr₂O₃およびTiNを形成させた。その他、セラミックスと金属の複合添加の例としては、Al-Si-Mg合金およびAl-Zn-Mg-Cu合金に対してSiCを体積率45%までの範囲でAl-12%Si合金粉末およびシリコン粉末の3種類を混合した粉末を添加することにより、マトリックスがAl-40%Si合金のSiC(体積

率 36%) 複合化層を形成させている²⁴⁾。さらに、Al-SiC 複合材の表面に Ni、Co、Cr 等を含む金属塩を塗布し、レーザ照射することにより、厚さ 0.1mm で硬さ Hv330～1700 の Ni-Cr-Co-B の合金化層を形成している例²⁵⁾もある。

以上、これまで実施されたレーザアロイングに関する研究は、ほとんどが添加材料として金属あるいはセラミックスをそれぞれ単独に用い、これらの材料が Al と反応して硬質な金属間化合物を形成する可能性について、あるいは添加材料が Al と反応しない場合、硬質粒子として Al マトリックス中に分散強化した層を形成する可能性について検討されたものが多い。

表 1-7 各種アルミニウム基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 ^{a)}	Cr ₂ Al ₁₁	500~600 ^{d)}	Co ₂ Al ₉	650~750 ^{b)}
CaAl ₄	200~260 ^{b)}	CuAl ₂	400~600 ^{b)}	CrAl ₇	500~700 ^{b)}
HfAl ₃	400~480 ^{b)}	CuAl	600 ^{c)}	FeAl ₃	800 ^{b)}
Mg ₅ Al ₃	200~340 ^{b)}	MnAl ₆	540~560 ^{b)}	Fe ₄ Al ₁₃	700~800 ^{d)}
Nd ₃ Al ₁₁	350 ^{b)}	NbAl ₃	490~510 ^{b)}	NiAl	300~700 ^{c)}
ReAl ₁₂	360 ^{b)}	TaAl ₃	535 ^{b)}	NiAl ₃	700~770 ^{b)}
SbAl	300 ^{b)}	ThAl ₃	520 ^{b)}	Ni ₂ Al ₃	1100 ^{b)}
ScAl ₃	255 ^{b)}	UAl ₄	530 ^{b)}	ThAl ₂	730 ^{b)}
SrAl ₄	150~300 ^{b)}			TiAl ₃	400~700 ^{b)}
TiAl	170~240 ^{c)}			ZrAl ₃	427~740 ^{b)}

a) 為政：金属，(11)，9. 30 (1984)

b) L. F. Mondolfo：ALUMINUM ALLOYS (1976)

c) 辻本ら：日本金属学会シンポジウム予稿，金属間化合物の塑性，p. 22 (1984)

d) 山口，馬越：金属間化合物（日刊工業新聞社，1984）

e) 渡辺：日本金属学会会報，7，303 (1968)

表 1-8 レーザアロイングのための検討因子

レーザ加工機	レーザ照射条件、光学系	合金化材料	基材
レーザの種類	レーザ出力	材料の選択	材質
発振形態	焦点位置	供給方法	形状・寸法
ビーム形状	光学系の種類		表面状態
ビームモード	試料移動速度		予熱
	シールドガス		

表 1-9 レーザアロイングの研究例

合金化材料	基 材	主な合金化条件			合金化層の特徴			文献
		レーザー出力 (kW)	照射速度 (mm/min)	光学系	組 織	厚さ (mm)	硬さ (Hv)	
Ti (P)	A1070	3 - 5	100	スキャニング	TiAl 化合物層	0.85	400-500	14)
Ni (EC, PS)	Al-Si 合金	4	—	ディフォーカス	化合物層	0.3	200-600	15)
Fe (EC)	Al-Si 合金	0.5	9600	—	Al-Si-Fe 合金層 (~26wt%Fe)	0.1	150-450	16)
Fe Ni (P) Co Cr	A5052	2.2~2.5	50-300	スキャニング	化合物層	0.8 0.7 0.5 0.9	200-900 200 150 150-750	17)
Si (P)	Al-Si 合金	2	120-600	—	Al-Si 合金層 (~75wt%Si)	—	~450	18)
Si (P)	Al-Si 合金	5	1200	—	Al-Si 合金層 (~35wt%Si)	1.0	80-230	19)
B (P)	A1070	3 - 5	100	スキャニング	AlB ₂ 分散層	0.5	200-2800	14)
SiC (P)	7075	1.2	360	ディフォーカス	分散複合層	0.8	150-230	20)
TiC (P)	2024, 5052 6061	2 - 15	—	スキャニング	分散複合層 (~60Vol%)	0.7	90-105	21) 22)
TiC TiN TiSi ₂ (P) TiB ₂	A1070	3 - 5	100	スキャニング	分散複合層	0.5 0.4 1.0 0.45	1200-2100 900-1000 100-150 500-700 300-600	14)
Al (P)+O ₂ Cr (P)+O ₂ Ti (P)+N ₂	A1050	2	2000~3000	ディフォーカス	Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ TiN	~0.05 — ~0.05	1600 2300 700	23)

P : 粉末 EC : めっき層 PS : プラズマ溶射層

1.2 研究の目的と課題

1.2.1 研究の目的

レーザ光照射によるAlの表面合金化法(レーザアロイング)では、Al基材と添加材料(合金化材料)の組合せ、添加材料の供給方法、レーザ照射条件などを適切に選択することによって、数百 μm 以上の厚い表面硬化層の形成が期待できる。また、このレーザアロイングでは硬化層と基材との界面で、表面肉盛り法(レーザクラディング)でみられるような剥離がほとんどないという利点がある。

しかし、これまで実施されたレーザアロイングに関する研究は、レーザアロイング用の添加材料として金属あるいはセラミックスをそれぞれ単独に用い、これらがAlと反応して硬質な金属間化合物を形成する可能性の検討、あるいは添加材料がAlと反応せず硬質粒子としてAlマトリックス中に分散強化した層を形成する可能性の検討に留まっており、合金化層の厚さおよび組成・組織の均一化(合金化層の均質化)、さらにクラック、ポロシティなどの欠陥抑止対策等、実用化に向けた研究が非常に少ないのが現状である。

レーザアロイングは、添加材料およびAl基材表面で①レーザ光の吸収、②溶解、③合金化反応、④凝固の、主に4ステップのプロセスを経て行われるものと考えられる。このようなレーザアロイングプロセスは、エネルギー密度の高いレーザ光がAl基材表面上を移動することにより、短時間に、しかもレーザの走査方向に対して連続的に行われる。均質な合金化層を形成するためには、レーザ光の吸収率を向上させることと合金化反応を制御することが特に重要であると考えられる。しかし、レーザの出力およびレーザの走査速度の調節だけでは均質な合金化層を形成することは困難であり、新たなレーザアロイング用の材料開発も必要であると考えられる。

本研究では、レーザ光の吸収率が高いセラミックスとして TiO_2 を選択し、またAlとの反応性が良い金属としてNiを選択し、これらを複合化したレーザアロイング用粉末を開発した。本研究の目的は、開発した TiO_2 -Ni複合粉末を用いてレーザアロイング実験を行い、その結果から均質な合金化層の形成プロセスを明らかにすることによって、レーザアロイングにおける金属-セラミックス複合粉末利用

の有効性を実証することである。

1.2.2 研究の課題

レーザアロイングによって均質な合金化層を形成するには、レーザ光の吸収率を向上させることと合金化反応を制御することが重要であると考えられる。そこで、第1の検討課題はレーザ光に対して吸収率が高く、かつ合金化材料としても利用できるセラミックス材料の選択である。これまで、このような考えでセラミックス材料を選択し、レーザアロイングの研究は行われていない。

TiO₂は赤外線波長域の電磁波に対して吸収率が高いことが知られている。従って、TiO₂は波長10.6 μmのCO₂レーザ光に対しても吸収率が高い²⁶⁾と考えられる。また、TiO₂は他のセラミックスに比べ安価で、入手の容易な材料であることから、レーザアロイング用の材料として工業的にも適当であると考えた。しかし、この材料については以前に行われたレーザアロイングの研究では合金化層が形成されず、基材表面に肉盛り層が形成されると報告されている²⁷⁾。一方、高圧凝固 casting 法では、TiO₂はAlと反応してAl-Ti系金属間化合物を生成することが報告されている²⁸⁾。このことから、著者はTiO₂を合金化材料として用いてもレーザ照射条件によっては適切な合金化層が形成される可能性があると考え、アロイング実験を行い、熔融層の組織、結晶構造に対するレーザ照射条件の効果を検討した。

第2の課題は、レーザアロイングにおいてレーザ光の吸収特性とAlとの反応特性を併せ持つ金属-セラミックス複合粉末材料の構造とその作製方法である。Alとの反応性が良い金属としてNi²⁹⁾を選択し、これとTiO₂の複合化を検討した。その際、著者は工業的にも将来量産可能な方法でなければならないことも考慮し、TiO₂粉末の表面にNiを無電解めっきする方法^{30), 31)}を採用した。このとき、金属とセラミックスとの適正な複合化率を実験的に求めるため、Niめっき量を変えた数種類の複合粉末を試作した。次に、これら粉末を用いてレーザアロイング実験を行い、その結果から最適Niめっき量を求めた。

第3の課題は、TiO₂-Ni複合粉末を用いたレーザアロイングを行う際の粉末塗布厚さとレーザ照射条件が形成される合金化層の微細組織および硬さに及ぼ

す影響の検討である。さらに、合金化層内でしばしば観察されるクラック、ポロシティの発生原因を推定し、それらの抑制方法を提案することによって、最適なレーザー照射条件の選択基準を明らかにすることである。

第4の課題は、Al表面に形成された合金化層の機械的性質、主に耐摩耗性を処理前の基材あるいは他の材料と比較して、この合金化層の優位性を評価することである。

第5の課題は、合金化粉末が塗布されたAl表面に、レーザー光を照射することによって、合金化層が形成されるプロセスの解明である。特に、 TiO_2 -Ni複合粉末を用いたレーザーアロイングでは TiO_2 とNi、それぞれがAl基材との間で生ずる反応、そして、それぞれの反応が合金化層の均質化に及ぼす効果を明らかにすることである。

1.2.3 論文の構成

本論文は、7章から構成されている。図1-7に論文の構成概要を示す。

第1章では、アルミニウムの表面処理技術の種類と目的、レーザーアロイングの特徴と研究開発状況について述べる。さらに、レーザーアロイング技術の実用化に向けては合金化プロセスを正確に把握し、新たな合金化材料の開発が必要であることを提起する。合金化材料としては、レーザー光に対し吸収率が高く、またAl基材との反応性が重要であることを述べる。

第2章では、レーザー光に対し吸収率が高く、またAl基材と反応し、Al表面に合金化層を形成可能と考えられるセラミックスとして TiO_2 を選択し、これを用いたレーザーアロイング実験を行い、その結果、合金化材料としての有効性と問題点を明らかにする。

第3章では、吸収特性と合金化特性の両特長を持つ TiO_2 粉末に、金属のNiをコーティングした、金属-セラミックス複合粉末の作製方法について述べ、さらに、この粉末を用いてレーザーアロイング実験を行うことによって、この複合化粉末が合金化層の均質化に有望であることを示す。

第4章では、前章で述べたレーザーアロイングの実験結果から、合金化層の微細組織と硬さを制御することが可能であること、また合金層内でのクラックあるい

はポロシティ発生を抑制することが可能であることを述べる。

第5章では、形成された合金化層に対しすべり摩擦実験を行い、その結果をもとに合金化層の耐摩耗性および摩擦摩耗特性をAl基材あるいは鉄鋼材料の場合と比較して述べる。

第6章では、合金化層の形成過渡期での断面を観察および組成分析を行い、さらに合金化層の硬化の原因となっている金属間化合物の晶出プロセスを推定するため粉末の熱分析実験と焼結実験を行い、これらの結果から合金化層の形成プロセスのモデルについて述べる。特に、 TiO_2 -Ni複合粉末利用による合金化層均質化のメカニズムをこのモデルによって明らかにする。

第7章は、得られた研究成果をまとめた結論である。

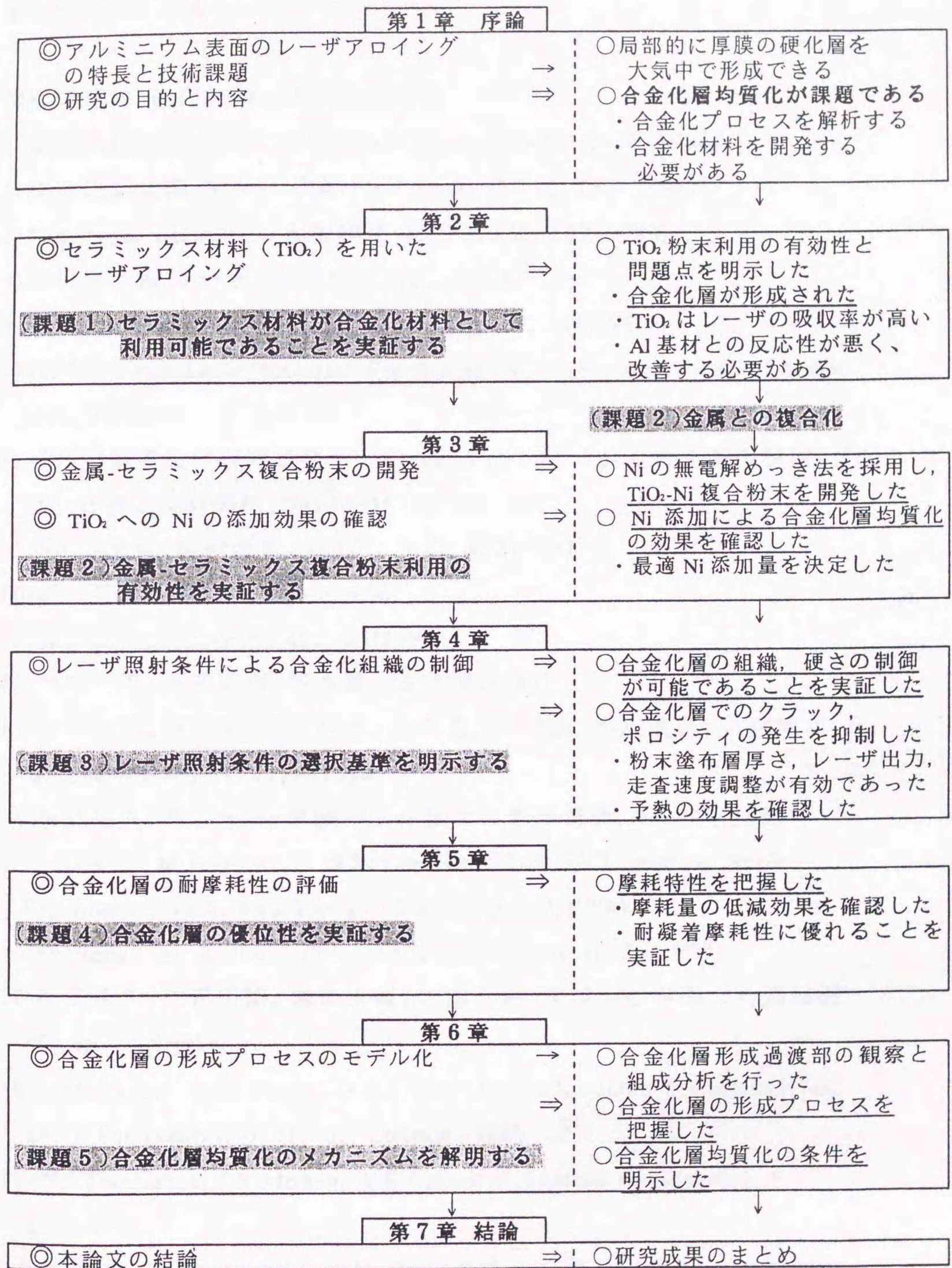


図1-7 論文の構成概要

第1章の参考文献

- 1) 海老原健;表面技術, **48**, 949(1997)
- 2) 軽金属協会編;アルミニウムハンドブック, 第5版, 19-20(1994)
- 3) 軽金属協会編;アルミニウムハンドブック, 第5版, 152(1994)
- 4) 内山利光, 磯山永三, 大塚達雄;軽金属, **30**, 592(1980)
- 5) 池田正幸編;レーザ工学, オーム社, 18(1995)
- 6) D. S. Gnanamuthu;Optical Engineering, **19**, 783(1980)
- 7) W. M. Steen;Laser Material Processing, p.196(Springer-Verlag London Ltd.,1991)
- 8) (財)金属系材料研究開発センター編;アルミニウム合金の表面厚膜硬化技術, 日刊工業新聞社, 36(1995)
- 9) 溶接学会編;溶接便覧, 第3版, 丸善, 462(1977)
- 10) 森一平;鉄と鋼, **72**, 1507(1986)
- 11) 富田正吾;表面技術, **43**, 181(1992)
- 12) 中田一博, 富田正吾;軽金属, **45**, 578(1995)
- 13) 田中浩司, 斉藤卓, 志村好男, 森和彦, 河崎稔, 小川原嗣, 村瀬博之;日本金属学会誌, **57**, 1114(1993)
- 14) 松田福久, 中田一博;溶接学会全国大会講演概要, **44**, 176(1989)
- 15) S.Jobez, J.M.Pelletier, A.B.Vannes;Proc.2nd IFHT Seminar“Surface Engineering with High Energy Beams”, p.317(1989)
- 16) M.Pierantoni, E.Blank;Proc.2nd IFHT Seminar, p.355(1989)
- 17) 松田福久, 中田一博, 富田正吾, 向山俊博;溶接学会全国大会講演概要, **48**, 92(1991)
- 18) A.M.Walker, W.M.Steen., D.R.F.West;Proc.Aluminum Technology'86, **88**, 1(The Institute of Metals, London 1986)
- 19) W.J.Tomlinson, J.R.McAra, A.S.Bransden;Surface Engineering, **6**, 213(1990)
- 20) G.Ricciardi, M.Cantello, G.Molino, W.Varani, E.Carlet;Proc.2nd IFHT Seminar, p.415(1989)

- 21) J.D.Ayers, R.N.Bolster; Wear, **93**, 193(1984)
- 22) K.P.Cooper, J.D.Ayers; Surface Engineering, **1**, 263(1985)
- 23) N.Yasunaga; Proc.LAMP'87, Osaka, 485(1987)
- 24) T.Liechti, E.Blank; Surface Modification Technologies VIII, The Institute of Materials, p.420(1995)
- 25) M.R.Govindaraju, P.A.Molian; J.Materials Science, **29**, 3274(1994)
- 26) 長坂秀雄, 竹内学; 金属表面技術, **34**, 19(1983)
- 27) 軽金属学会編; 第 13 回軽金属セミナー, アルミニウム材料のレーザによる表面改善, 9(1989)
- 28) 土取 功, 福永秀春; 軽金属, **43**, 26(1993)
- 29) 井上雅博, 菅沼克昭; 軽金属, **44**, 658(1994)
- 30) 川上浩, 竹下淳一; 表面技術, **42**, 308(1991)
- 31) 竹下淳一; 表面技術, **47**, 896(1996)

第2章 TiO₂ 粉末を用いたレーザーアロイング

2.1 緒言

厚膜の合金化層を高効率、かつ高い再現性で形成するためには、レーザー光に対して吸収率が高い合金化材料を採用することは非常に有効であると考えられる。しかし、これまで実施されたレーザーアロイングに関する研究では、このような考え方で合金化材料を選択した例はない。図2-1、図2-2に金属、セラミックスのレーザー光の波長に対する反射率を示す^{1), 2)}。図2-1、図2-2からわかるように、波長1 μm 以上のレーザー光に対して、Al、Ni 等の金属の反射率は高く、すなわち吸収率は低く、特に波長 1.06 μm の CO₂ レーザ光に対する吸収率は数%~十数%程度と非常に低い。一方、セラミックスはレーザー光に対して吸収率が高く、特に酸化物系セラミックスは CO₂ レーザ光に対して高い吸収率を示す^{2), 3)}。

本研究では、酸化物系セラミックスである TiO₂ が CO₂ レーザ光に対して吸収率が高く⁴⁾、しかも Al と反応し、硬質の金属間化合物を生成する可能性があると考えられるため、TiO₂ 粉末を用いてレーザーアロイング実験を行った。これまでの研究では、TiO₂ を合金化材料として用いても合金化層は形成されず、肉盛り層が形成されるとされていた⁵⁾。しかし、高圧鑄造法では TiO₂ と Al は反応して、Al-Ti 系金属間化合物を生成することが報告されている⁶⁾。このことは、レーザー照射条件などの制御によって、TiO₂ をレーザーアロイング用の添加材料として利用しても適切な合金化層が形成される可能性があることを示唆している。

本章では、TiO₂ のレーザーアロイング用添加材料としての適用性を検討するため、Al 基板に TiO₂ 粉末を塗布後、その表面に CO₂ レーザを照射する基礎実験を行い、形成された熔融層の組織および組成を調べた結果について述べる。

2.2 実験方法

2.2.1 TiO₂ 粉末の性状

合金化材料として用いた TiO₂ 粉末は、純度 99%、図2-3のX線回折パターンに示すようにルチル型結晶形のもの(昭和電工(株)製 K-30F)である。図2-4に、TiO₂ 粉

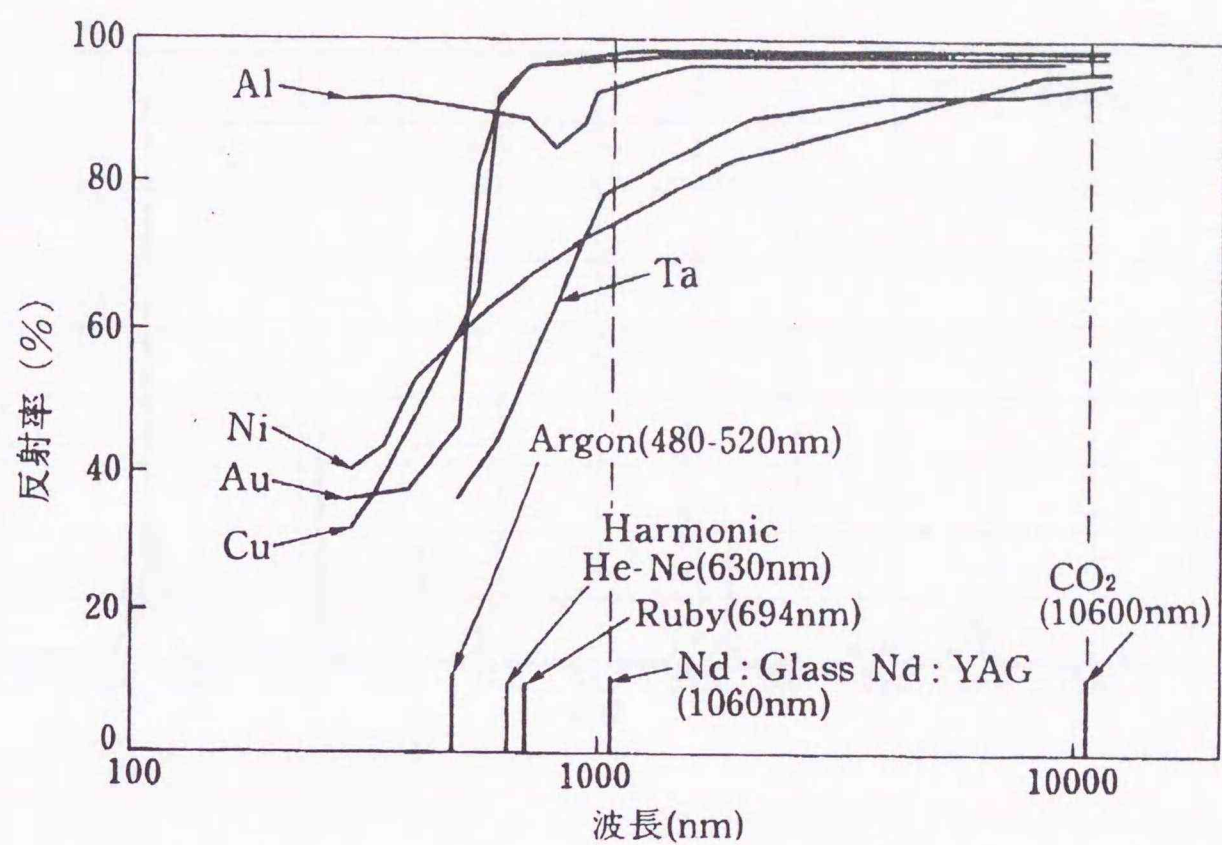


図 2-1 各レーザ波長における金属表面の反射率

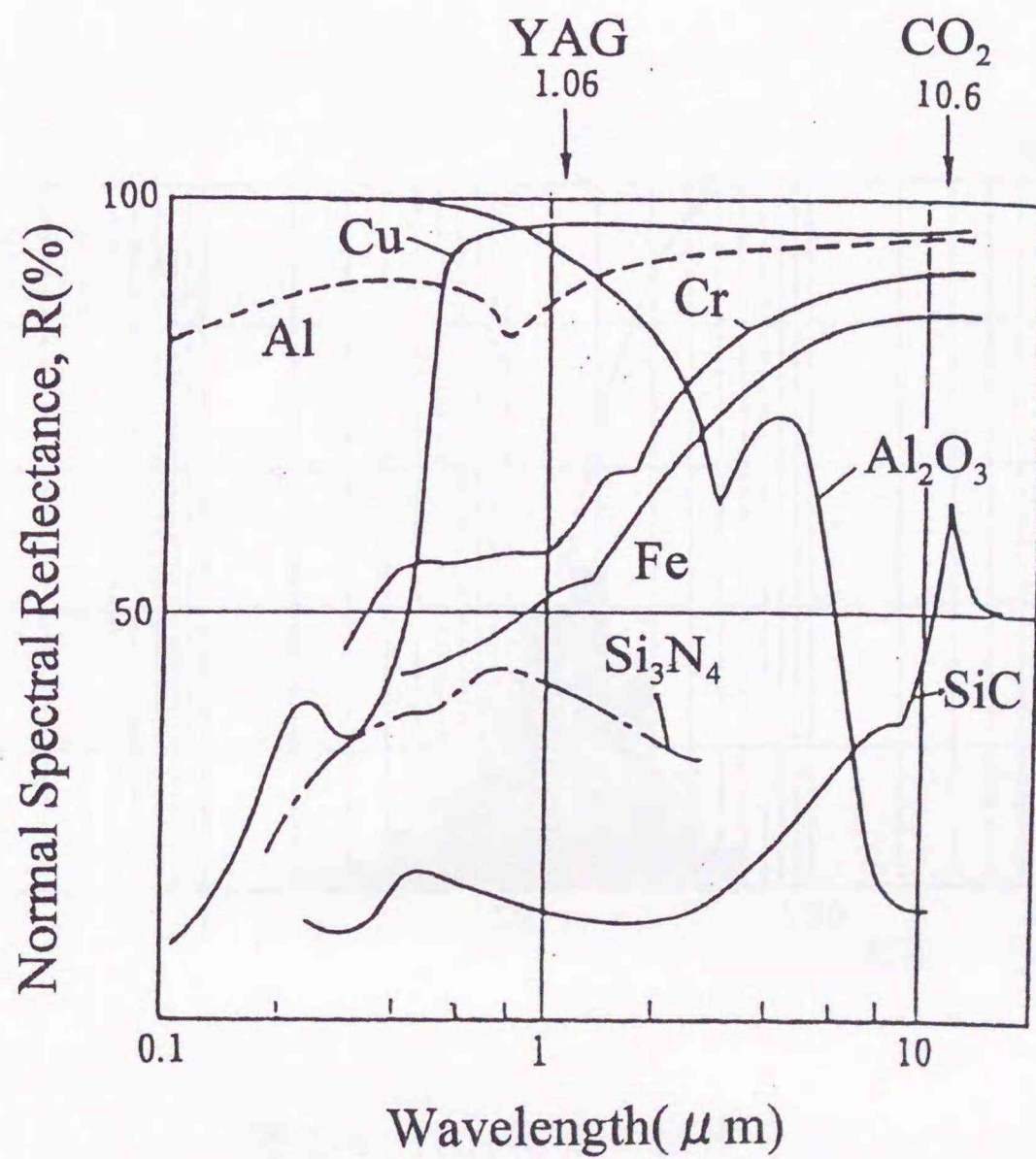


図 2-2 金属, セラミックスの反射率

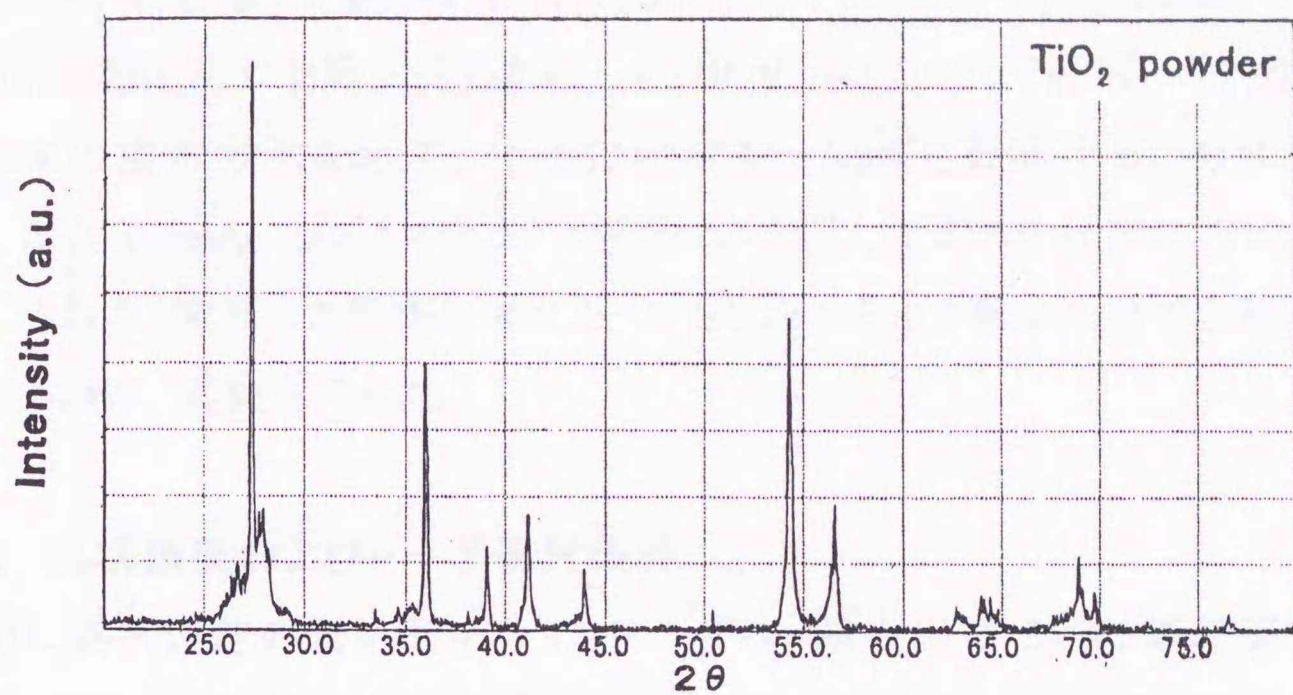


図 2-3 TiO₂ 粉末のX線回折パターン

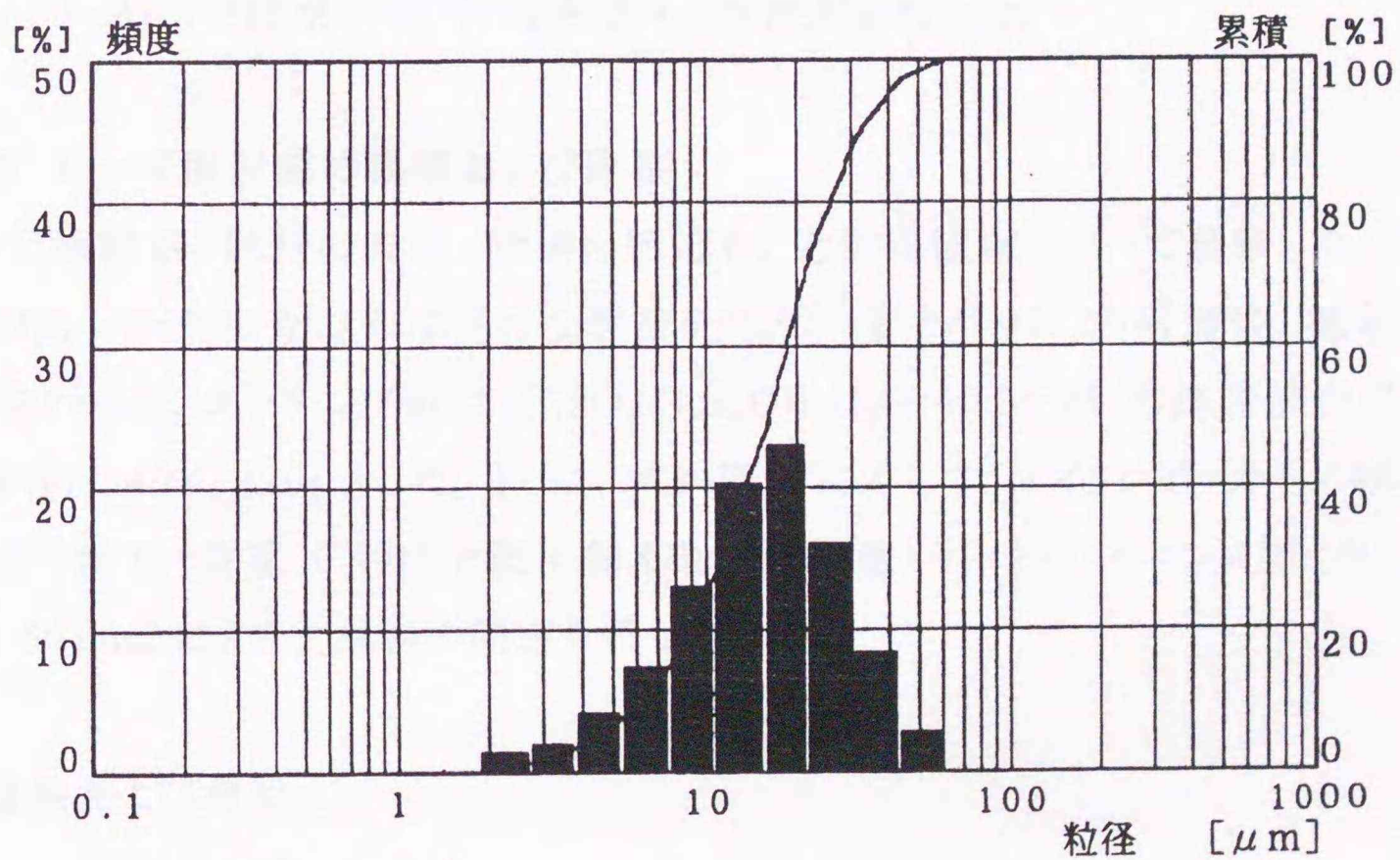


図 2-4 TiO₂ 粉末の粒度分布

末の粒度分布を示す。平均粒径は、約 $15\mu\text{m}$ であった。

実験に用いた基板は、純 Al 系 A1050 (試料寸法 $100\times 50\times 10\text{mm}$) である。基板表面の酸化膜と汚れを除去するため、#240 のエメリー紙で研磨した。図2-5に、合金化粉末の塗布方法を示す。合金化粉末を一定厚さ塗布するために、スリット幅 10mm 、厚さ 0.2mm のプラスチック板をマスクとし、そのスリット部に TiO_2 粉末を塗布した。さらに、塗布した粉末にエタノールをしみこませて粉末を固着させ、乾燥後マスクを取り除き、実験を行った。

2.2.2 実験装置およびレーザー照射条件

図2-6に実験装置の概略図を示す。レーザーは、最大出力 3kW 、連続発振、マルチモードの CO_2 発振器 (三菱電機製、ML30M) を使用した。放物面鏡で集光したレーザービームをXYテーブル上に置かれた試料表面に照射した。レーザービームの走査は溶融ビード長さが約 40mm になるようテーブルを移動させて行った。

レーザー照射条件は、スポット径 1.55mm 一定とし、レーザー出力を 0.5 、 1 、 1.5 、 2 、 2.4kW の5条件、走査速度を 0.3 、 0.5 、 1 、 1.5m/min の4条件とした。なお、シールドガス、アシストガスは用いず、大気中でレーザー照射を行った。

2.2.3 レーザー照射部の観察および評価

レーザー照射後、試料の表面と断面の組織を、光学顕微鏡によって観察した。断面観察では、レーザー走査方向に平行な断面をエメリー紙とバフにより研磨後、電解エッチングを行った。エッチング液は $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=40:35:25$ の混合液を用い、電解条件は 40V 、 120s とした。さらに、試料断面に対して、マイクロビッカース硬さ計による硬さ測定 (荷重 0.49N) と微小部X線回折装置 (マック・サイエンス製、コリメータ直径 $50\mu\text{m}$) による生成物の同定を行った。

2.3 結果および考察

2.3.1 合金化層の形成条件

図2-7に、レーザー照射後の試料断面で観察される代表的な溶融層の組織を示す。図2-7(a)は、レーザー走査速度 1m/min 、レーザー出力 1.5kW の条件で形成された溶

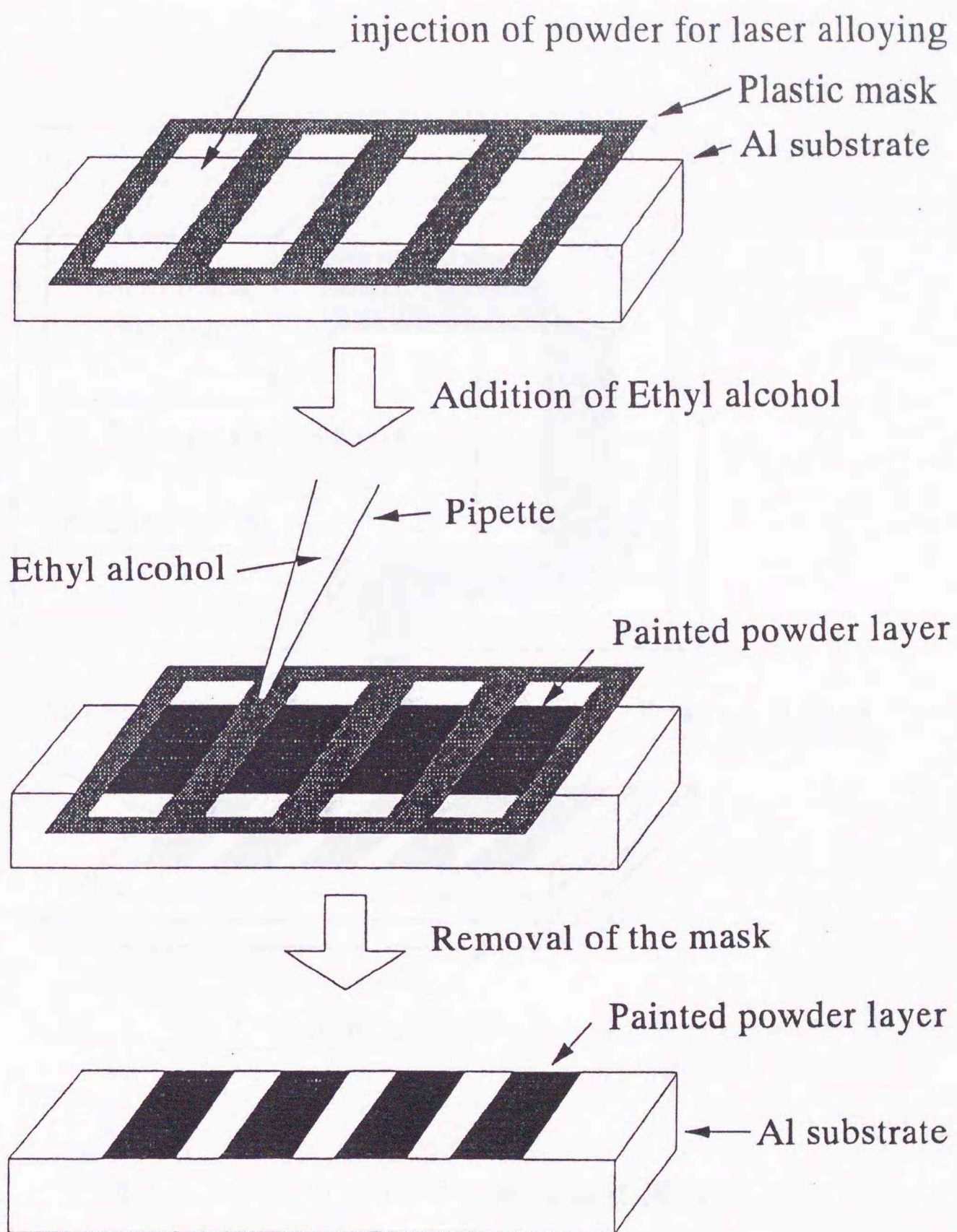


図 2-5 合金化粉末の塗布方法

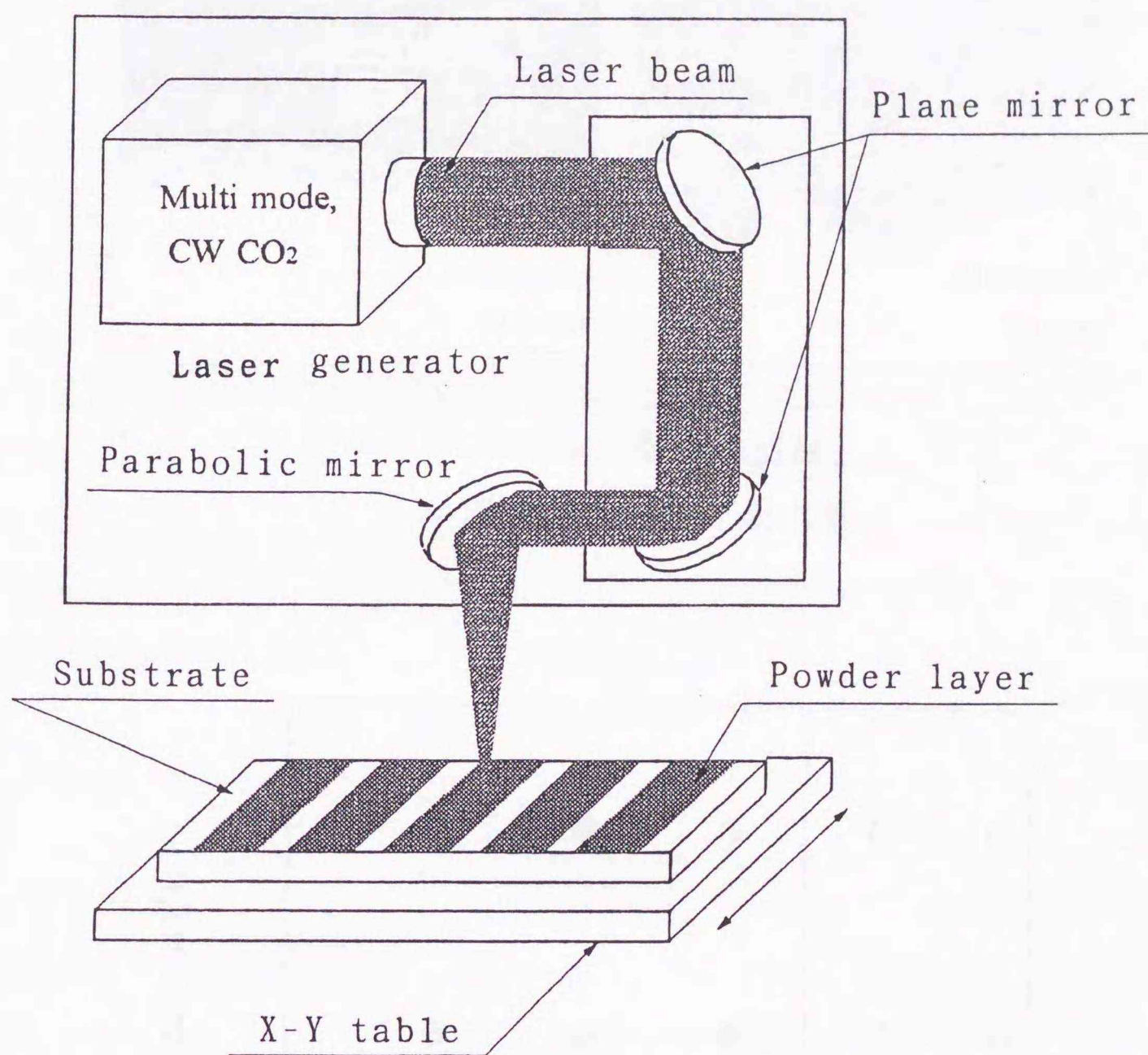


図 2-6 レーザアロイング実験装置の概略図

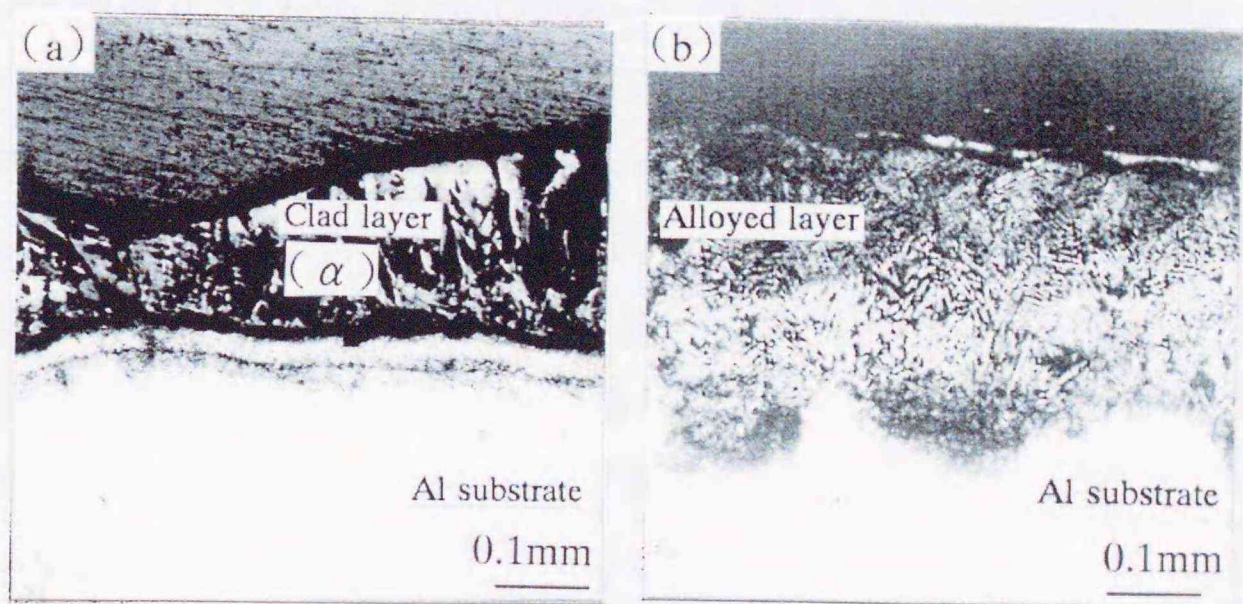


図 2-7 代表的な溶融層の組織，
(a)肉盛り層，(b)合金化層．

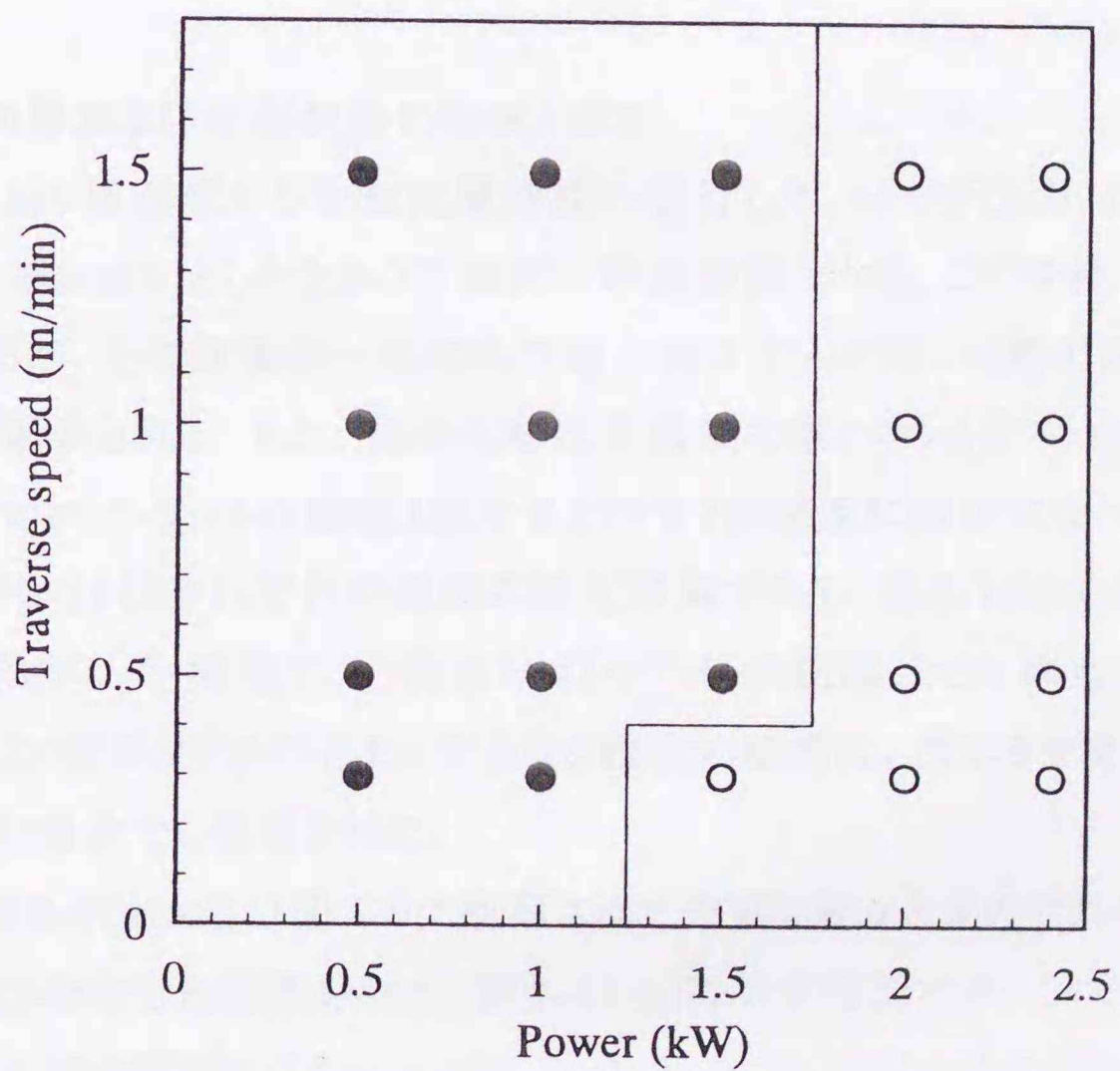


図 2-8 レーザ照射条件と溶融層の組織との関係，
●肉盛り層，○合金化層

融部である。Al 基板上の TiO_2 粉末は溶融して Al 基板上でそのまま凝固し、肉盛り状態となった(図中 α と示す)。一方、図2-7(b)は同じレーザー走査速度で、レーザー出力 2kW と増加したときの断面組織である。 TiO_2 粉末が溶融して Al 基板中に溶込み、Al と合金化された組織となっている。これまで、 TiO_2 粉末は溶融 Al と反応することなく、表面にスラグ状の堆積物、すなわち肉盛り層を形成する⁵⁾とされてきたが、このようにレーザー照射条件によっては合金化層の形成が可能であることが明らかとなった。次に、合金化層の形成が可能なレーザー照射条件範囲を調べるため、レーザー走査速度とレーザー出力を変えた実験を行った。

図2-8は、レーザー照射条件と形成される溶融層の組織との関係をまとめたものである。この図からレーザー出力が 2kW 以上では、どの走査速度条件でも合金化層が形成され、出力 1kW 以下では肉盛り層のみが形成されることがわかる。また、レーザー出力が 1.5kW のときには、走査速度が 0.3m/min と 0.5m/min との間で、合金化層形成から肉盛り層形成へ遷移することがわかる。

2.3.2 肉盛り層および合金化層の組成と硬さ

図2-9は、肉盛り層形成から合金化層形成へ移行した、レーザー出力 1.5kW、レーザー走査速度 0.3m/min としたときの溶融部の断面組織である。この条件では合金化層が形成されるが、その表面の一部には外観上図2-7(a)と同じ形態の肉盛り層(図中 β と示す)も観察される。また、合金化層は写真中で黒いコントラストの組織(図中 γ と示す)と白いコントラストの組織(図中 δ と示す)が交互に縞状になっているのが観察される。図2-10はそれぞれの組織の拡大写真である。図2-10から黒いコントラストの組織はデンドライト構造で、一方白いコントラストの組織はセル構造であることがわかった。このようなデンドライトとセルからなる縞状の組織は、図2-8で得られた合金化層のいずれの場合でも観察された。

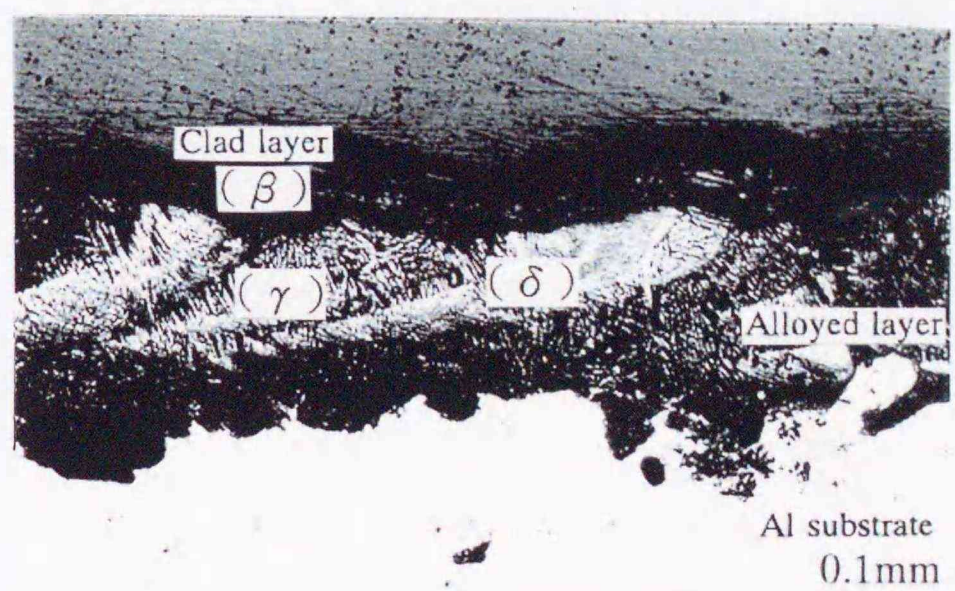
図2-11に、図2-7(a)および図2-9で観察された肉盛り層 α と β のそれぞれの部分をX線回折により分析した結果を示す。図2-11(a)に示す回折パターンでは Ti_3O_5 のピークが、図2-11(b)の回折パターンでは Ti_2O_3 と Al_2O_3 のピークがそれぞれ認められた。 TiO_2 は高温に加熱されると酸素を解離し、 Ti_2O_3 など低次酸化物を形成する⁷⁾。⁸⁾ また、 TiO_2 は溶融 Al と接触すると酸素の解離が進行し、その遊離した Ti は Al と反応し Al-Ti 系の金属間化合物を生成する。一方、解離した酸素は Al と反応し

て Al_2O_3 となる⁶⁾ことが知られている。これらの結果から、それぞれの肉盛り層における組成の形成過程が説明できる。すなわち、塗布された TiO_2 粉末はレーザ光を吸収して瞬時に熔融し、 TiO_2 はレーザのエネルギー密度が低い条件では還元のない Ti_3O_5 となり(図2-11(a))、レーザのエネルギー密度が高い条件では Ti_2O_3 となる(図2-11(b))。レーザのエネルギー密度が高い条件で形成された肉盛り層(図2-11(b))は、図2-11(a)のものより還元の進んだ低次酸化物であるため、高温状態にあったと推測される。そのため、Ti の遊離と酸素の解離が進行し、特に、解離した酸素は熔融した Al 基板と反応して Al_2O_3 となったと考えられる。

図2-12に図2-9の合金化層内で観察されたデンドライト構造部(γ 部)とセル構造部(δ 部)をX線回折により分析した結果を示す。どちらからも基板の Al と Al-Ti 系金属間化合物 Al_3Ti のピークが認められた。このことから、デンドライト、セルいずれの組織においても Al+ Al_3Ti からなる同じ共晶組成であることがわかった。このようなデンドライト、セルといった組織の違いを生むのは凝固速度の差が原因であることが Kurt⁹⁾らによって報告されている。本実験では、合金化層の形成過程で熔融した TiO_2 と Al との反応性が悪いため、レーザ走査方向に Ti 量の濃度差と凝固速度の差を生み、このことが同一の試料内でデンドライトとセルからなる組織の違いを生む原因となったと考えられる。

表2-1に、肉盛り層および合金化層各組織のマイクロビッカース硬さを示す。 β 部は α 部に比べ非常に硬く、Hv1000 以上であった。これは、図2-11の結果より β 部に Al_2O_3 が含まれていることに起因する。一方、セル組織の δ 部はデンドライトの γ 部より硬く、Hv210~566 であった。しかし、 Al_3Ti の硬さ Hv680¹⁰⁾と比較すると、低い値であった。これは、合金化層が軟質な Al(Hv30)と硬質な Al_3Ti の共晶組成であるため、合金化層の平均硬さは Al_3Ti の析出量の割合によって Hv30~680 の間で変化すると考えられる。

以上のように、レーザ照射条件を制御することにより、化合物(金属間化合物)と Al の共晶からなる合金化層が形成され、また硬さも十分に高いものが得られることがわかった。従って、 TiO_2 粉末はレーザアロイング用の添加材料として十分利用可能であると判断される。しかし、形成された合金化層には、Ti 量の濃度差および凝固速度の差に起因すると考えられる、デンドライトとセルの異なった組織が観察され、今後は組織均一化のための検討が必要である。



Laser power : 1.5kW

Beam traverse speed : 0.3m/min

図 2-9 合金化層の断面組織

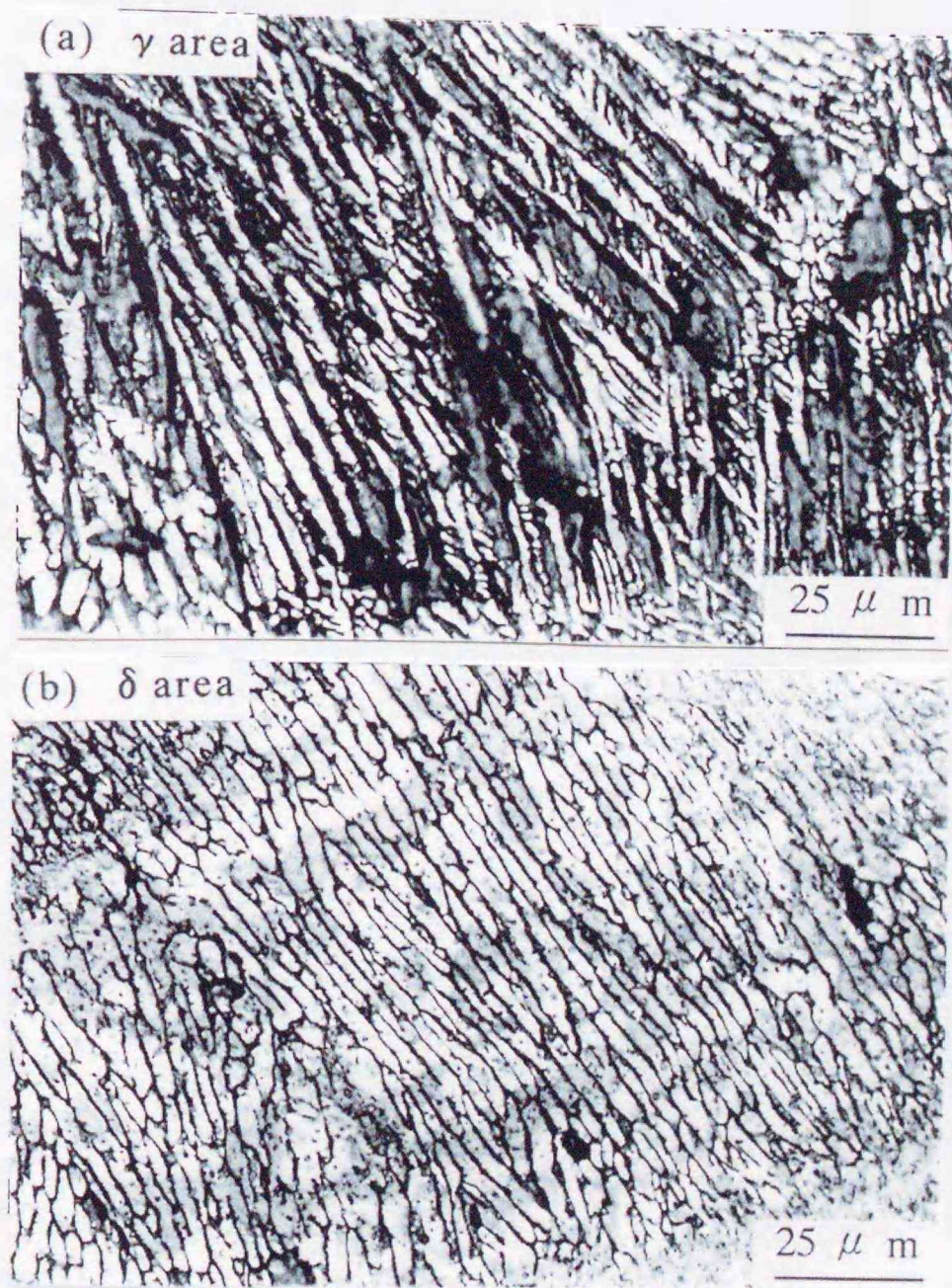


図 2-10 合金化層の微細組織,

(a) γ area, (b) δ area.

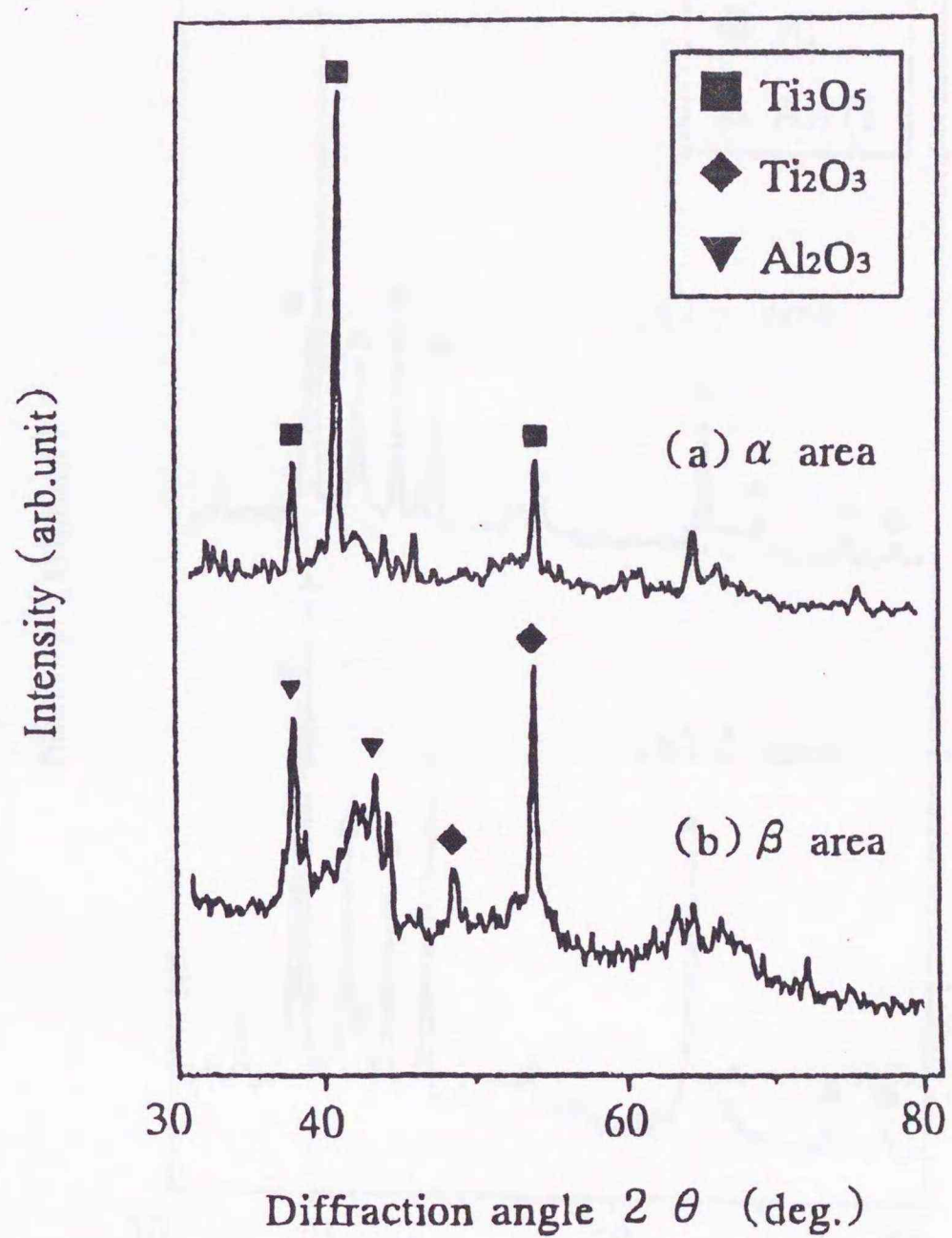


図 2-11 肉盛り層の微小X線回折パターン,
(a) α area, (b) β area.

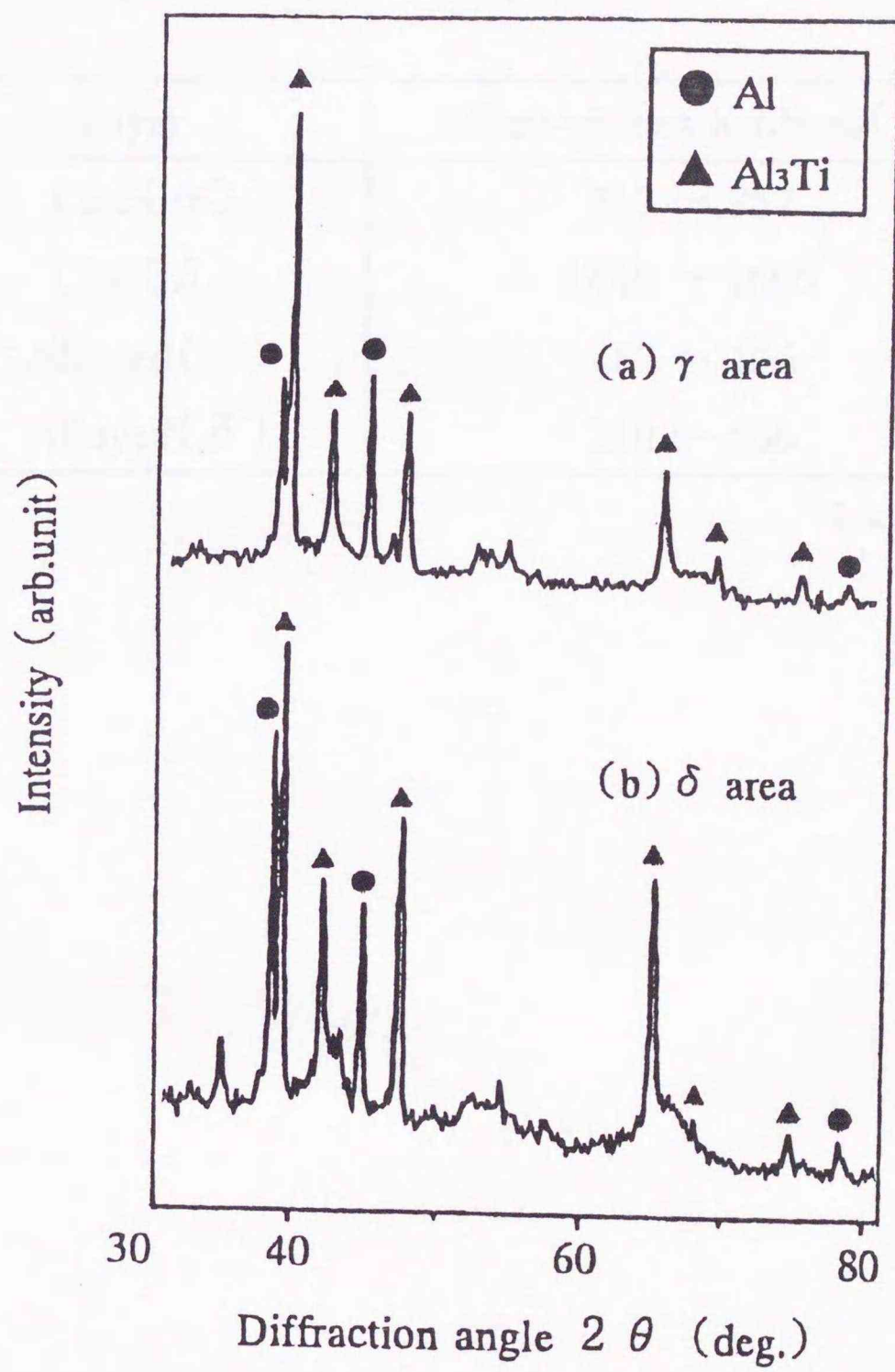


図 2-12 合金化層の微小X線回折パターン,
(a) α area, (b) δ area.

表 2-1 肉盛り層と合金化層の硬さ

Layer	Micro-vickers hardness (Hv)
Clad(α)	317 ~ 857
Clad(β)	1448 ~ 1605
Alloyed(γ)	82 ~ 156
Alloyed(δ)	210 ~ 566

Load : 0.49N

2.4 結言

TiO₂ 粉末を用いて、CO₂ レーザ光の照射による Al 表面のレーザアロイング実験を行い、熔融部の組織および組成を調べた結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) Al 表面に形成される熔融層の形態は、レーザ出力の増加とともに、肉盛り層から合金化層に変化することがわかった。
- (2) 肉盛り層の組成は主に Ti₃O₅、Ti₂O₃ であり、合金化層では、デンドライトおよびセル組織の Al+Al₃Ti の共晶であった。
- (3) TiO₂ 粉末は Al 表面のレーザアロイング用合金化材料として利用可能であることがわかった。

第2章の参考文献

- 1) 浜崎正信; 実用レーザ加工, p.102(テック出版, 1986)
- 2) R.W.Ohse; The Industrial Laser Annual Handbook, p.112(Penn Well Books, (1990)
- 3) 金田佳代, 松山秀信, 坂本宏規, 柴田公博; 1991 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, 1223(1991)
- 4) 長坂秀雄, 竹内学; 金属表面技術, **34**, 19(1983) 酸化チタンの吸収率高
- 5) 軽金属学会編; 第 13 回軽金属セミナー, アルミニウム材料のレーザによる表面改善, 9(1989)
- 6) 土取 功, 福永秀春; 軽金属, **43**, 26(1993)
- 7) 荒田吉明; セラミックス溶射と応用, p.97(日刊工業新聞社, 1990)
- 8) 田部浩三, 清山哲朗, 笛木和雄; 金属酸化物と複合酸化物, p.103(講談社, 1978)
- 9) W.Kurz, B.Giovanola, R.Trivedi; Theory of Microstructural Developing Rapid Solidification, Acta Metallurgica, **34**, 823(1986)
- 10) ゲ・ヴェ・サムソフ, イ・エム・ヴィニッキー; 高融点化合物便覧, p. 305(日・ソ通信社, 1976)

第3章 TiO₂ 粉末への Ni の添加効果

3.1 緒言

第2章において、TiO₂ 粉末がレーザアロイング用の添加材料として十分利用可能であることを明らかにした。金属の Ti 粉末を用いたレーザアロイング^{1)、2)}に比べて、TiO₂ 粉末は、材料コストが低くなると考えられる。さらに、TiO₂ はレーザビームの吸収率が高い³⁾ことから、高効率な合金化層形成が期待できる。しかし、これまでの実験では、形成された合金化層の厚さ、組織がレーザビームの出力、走査速度などの加工条件を選択しても均一とならず、問題であった。合金化層の厚さ、組織の不均一性は、TiO₂ と Al 間での反応性が低いことが原因であると推測された。これを改善するため、本研究では、まず Al と反応性の良い金属を選択し、その金属と TiO₂ との複合法について検討した。

Ni は Al と容易に反応し、硬質の金属間化合物を形成する代表的な金属である⁴⁾。そこで、本研究では Ni の添加効果について検討した。TiO₂ 粉末へ Ni を添加する方法については、TiO₂ 粉体表面に機械的エネルギーを加えることによって活性化させ、複合粉末を作製するメカノケミカル法⁵⁻⁷⁾も検討したが、生産性など工業的な観点から TiO₂ 粒子表面に Ni を無電解めっきする方法^{8)、9)}を採用した。適正な Ni の添加量を実験的に求めるため、Ni 量を変えた数種類の複合粉末を作製し、レーザアロイング実験を行い、形成された合金化層の表面粗さ、組織、組成および硬さを調べた。

3.2 TiO₂ 粉末への Ni の被覆方法

従来の無電解めっき法によって TiO₂ 粒子表面に Ni を被覆すると、水素ガスの大量発生、液濃度の変化、液の自己分解が生じるため、形成される Ni めっき皮膜は基材との密着性が悪く、厚さむらが認められた。そこで、本研究では川上らが開発した「滴下法^{8)、9)}」と呼ばれる無電解めっき法を採用し、複合化率の異なる数種類の TiO₂-Ni 複合粉末を作製した。

図3-1に、滴下法による TiO₂-Ni 複合粉末の作製概要を示す。まず、①少量の錯

化剤のみを溶解した水溶液を作業温度まで加温する。次に、②あらかじめ触媒化処理を行った TiO_2 粉末を投入し、攪拌機などを用いて粉末を液中に分散させる。最後に、③個々に調整した金属塩 (NiSO_4) と還元剤 (NaH_2PO_4) の濃厚水溶液を、定量ポンプで反応等量ずつ同時に添加してめっき反応を進行させる。この方法は、①めっき液の自己分解を防止できる。②平滑で緻密なめっき皮膜が得られる。③めっき速度を制御できる。④使用する薬剂量が少ない。などの特長を持つことから、工業的生産にも有利である。本研究では、あらかじめ TiO_2 粒子への Ni のめっき速度を把握しておくことにより、 TiO_2 と Ni の複合化率 (重量比) が異なる数種類の複合粉末を作製した。

3.3 TiO_2 -Ni 複合粉末を用いたレーザーアロイング実験

3.3.1 実験方法

3.3.1.1 合金化粉末の種類

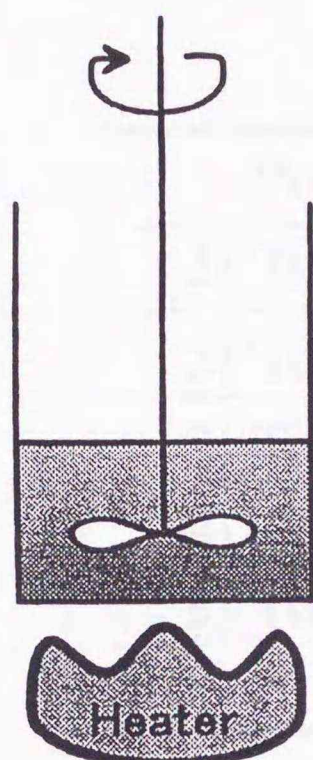
合金化材料には、粒径 $5\sim 25\ \mu\text{m}$ 、純度 99% のルチル型 TiO_2 粉末 (昭和電工 (株) 製 K-30F) とその粉末に Ni を無電解めっきした TiO_2 -Ni 複合粉末 (重量比で TiO_2 :Ni=9:1、3:1、1:1、1:3 の4種類、以後それぞれ順に TiO_2 -10Ni、 TiO_2 -25Ni、 TiO_2 -50Ni、 TiO_2 -75Ni と記す) および平均粒径 $36\ \mu\text{m}$ の Ni 粉末を用いた。表 3-1 に合金化粉末の種類と平均粒径を示す。図 3-2 および図 3-3 に合金化粉末の粒度分布を、図 3-4 に合金化粉末の断面写真を示す。

なお、基板の種類と前処理方法および基板への合金化粉末の塗布方法は前章 (2.2 実験方法) と同じとした。

3.3.1.2 実験装置およびレーザー照射条件

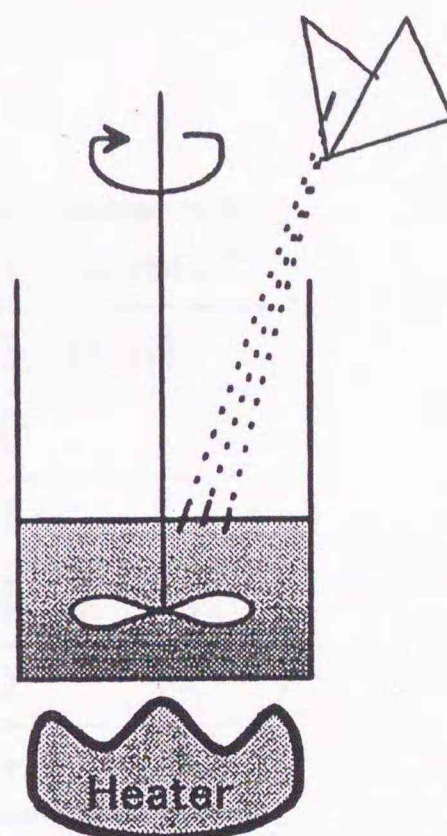
レーザーアロイング実験には、第 2 章で示した同じ装置 (図 2-6) を用いた。レーザー照射条件は、これまでの実験結果で最も再現性の良かった条件を選定し、すなわちスポット径 2mm、レーザー出力 2kW、走査速度 1m/min 一定とした。なお、シールドガス、アシストガスは用いず、大気中でレーザー照射を行った。

Stirring

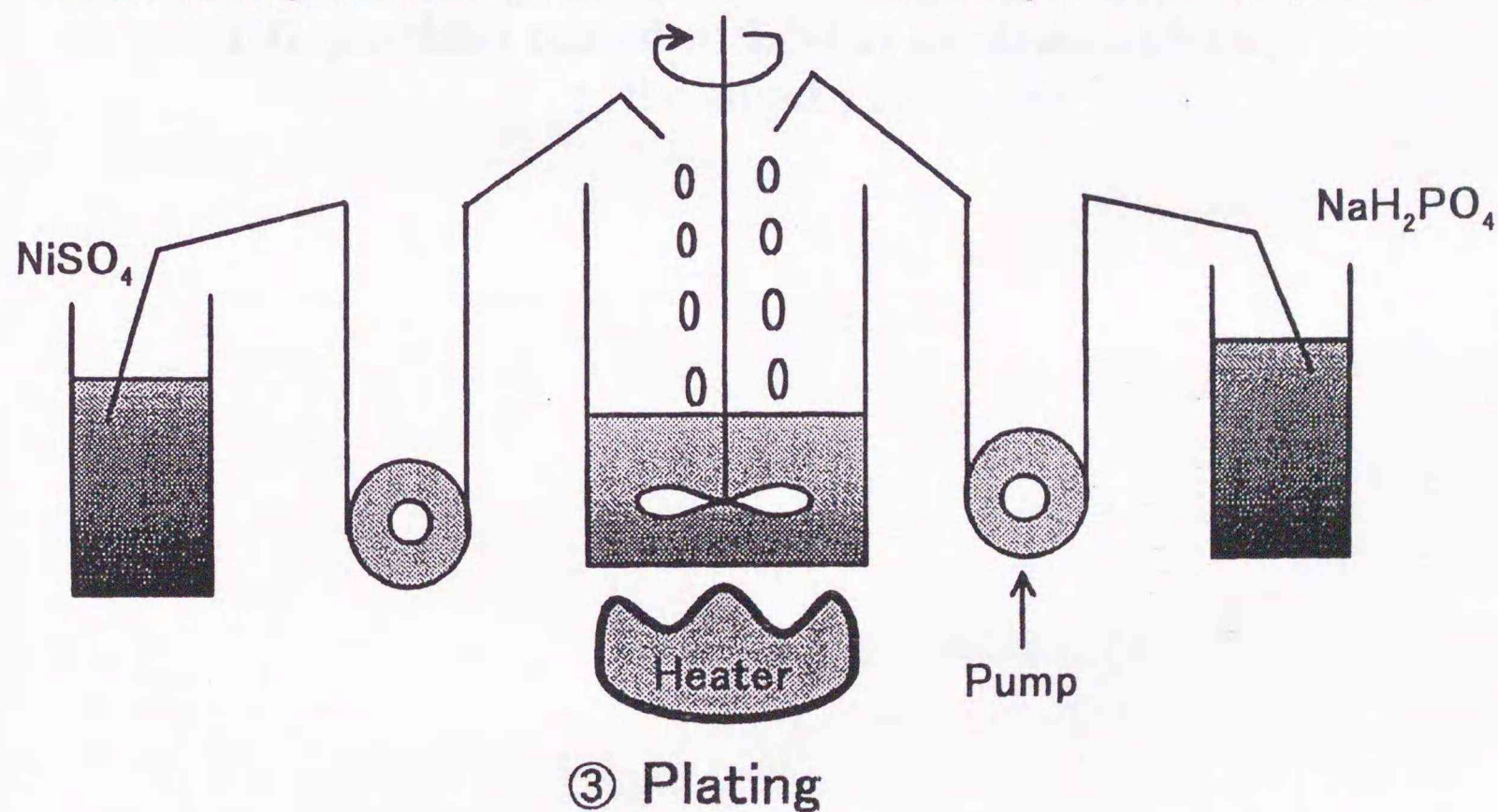


① Heating of solution

TiO₂ powder



② Dispersion of powder



③ Plating

図 3-1 無電解めっき法による TiO₂-Ni 複合粉末の作製

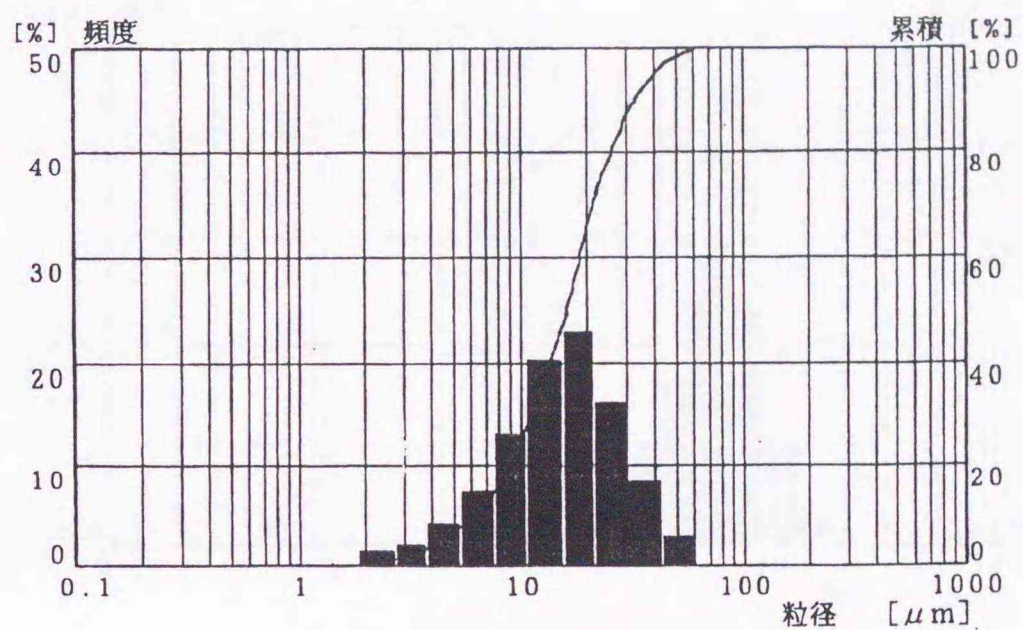
表 3-1 合金化粉末の種類

Powder	Average diameter
1) TiO ₂	15 (μ m)
2) TiO ₂ -10Ni *	21
3) TiO ₂ -25Ni *	30
4) TiO ₂ -50Ni *	54
5) TiO ₂ -75Ni *	60
6) Ni	36

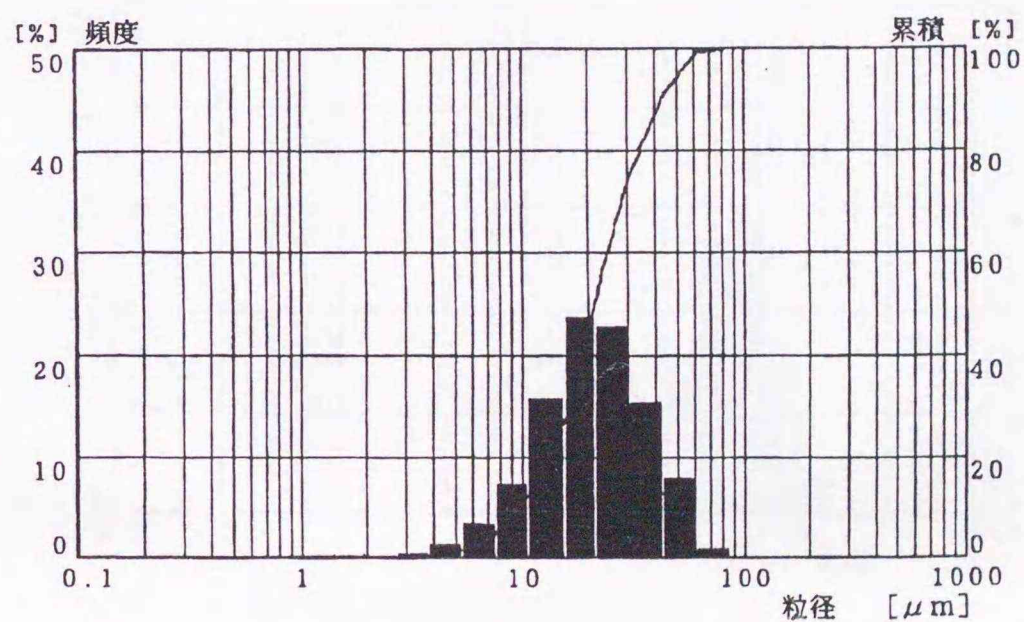
* TiO₂-Ni Composite powder

TiO₂ particles coated with Ni by electroless plating
(Ni content ; 10, 25, 50, 75wt%)

(a) TiO_2
平均粒径 $15 \mu\text{m}$



(b) TiO_2 -10Ni
平均粒径 $21 \mu\text{m}$



(c) TiO_2 -25Ni
平均粒径 $30 \mu\text{m}$

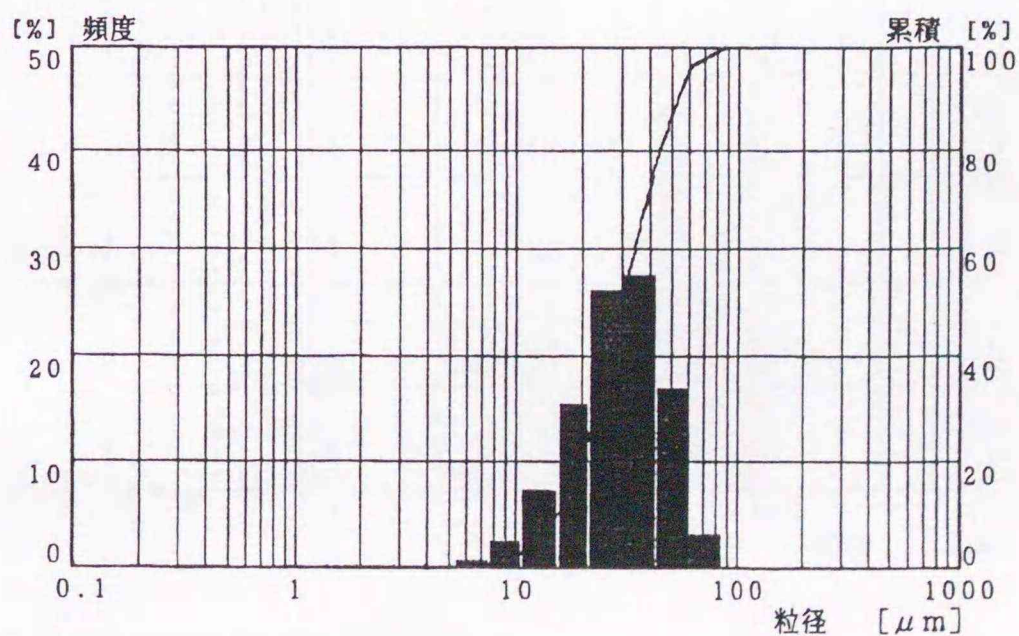
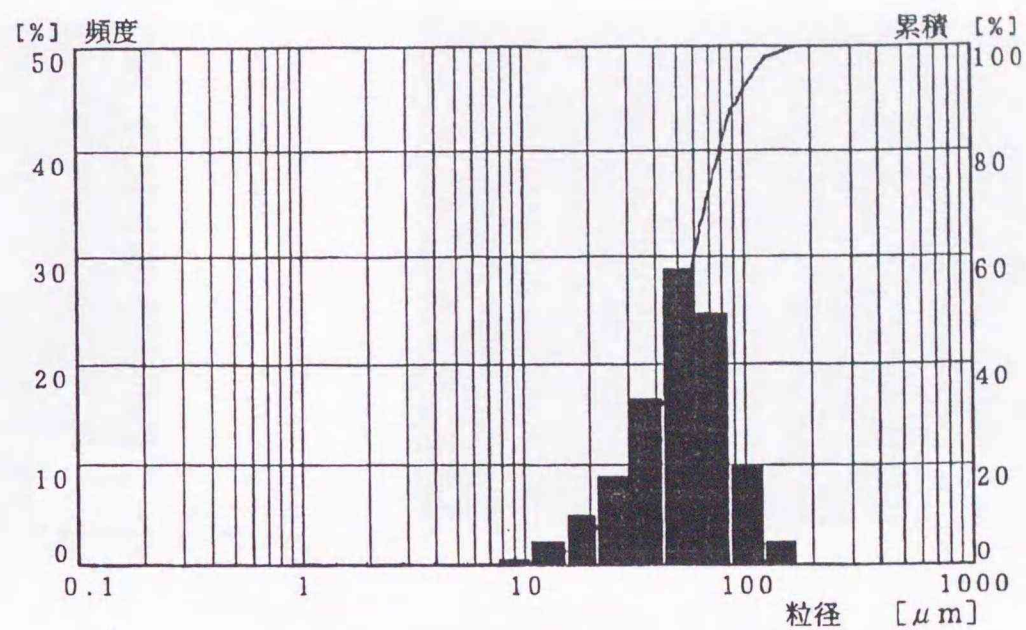
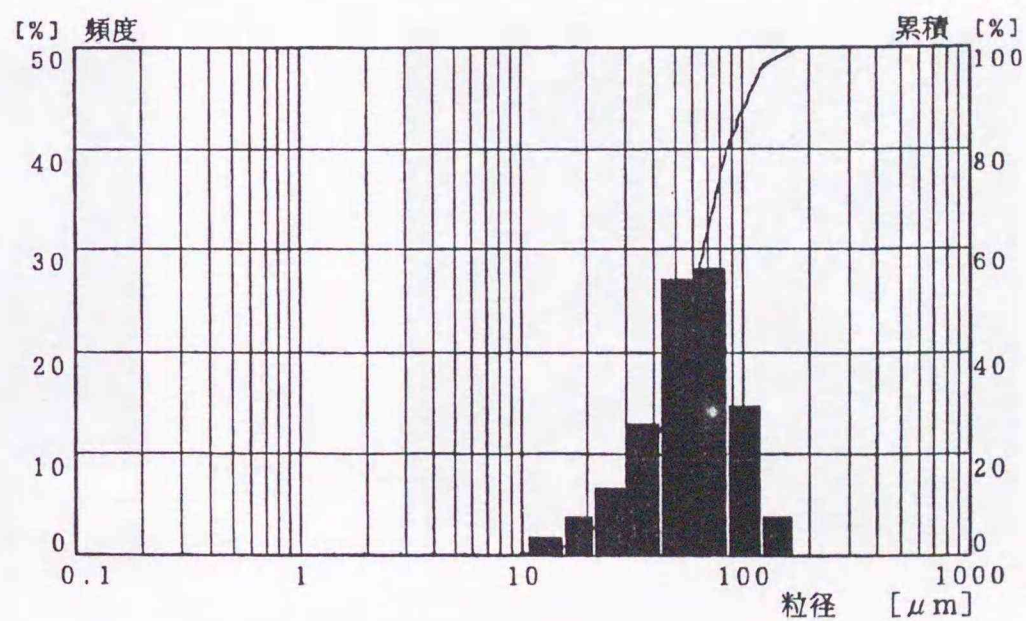


図 3-2 合金化粉末の粒度分布(1)

(d) $\text{TiO}_2\text{-50Ni}$
平均粒径 $54\ \mu\text{m}$



(e) $\text{TiO}_2\text{-75Ni}$
平均粒径 $60\ \mu\text{m}$



(f) Ni
平均粒径 $36\ \mu\text{m}$

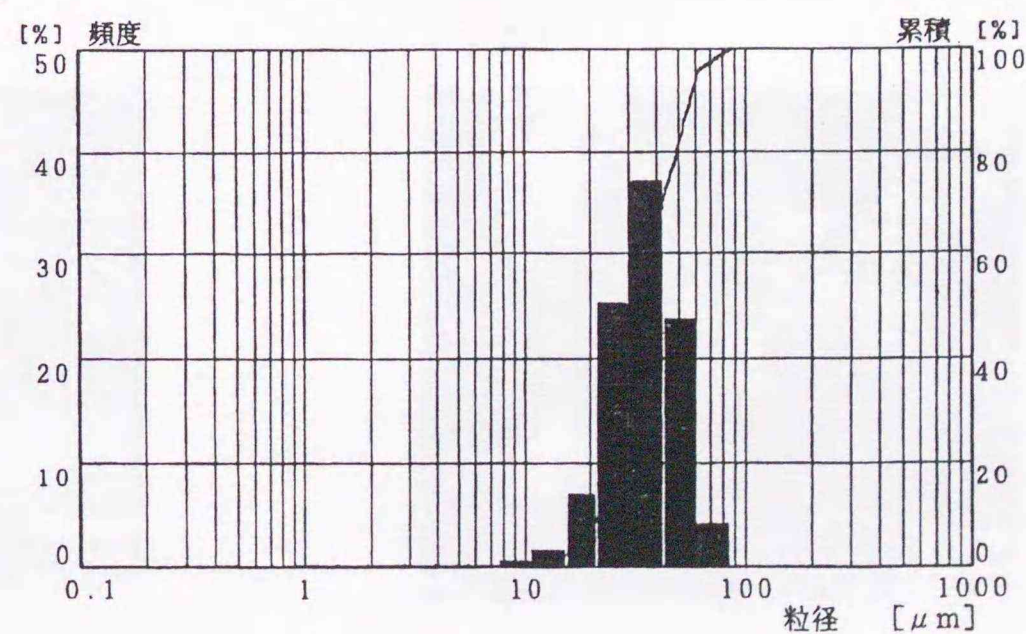
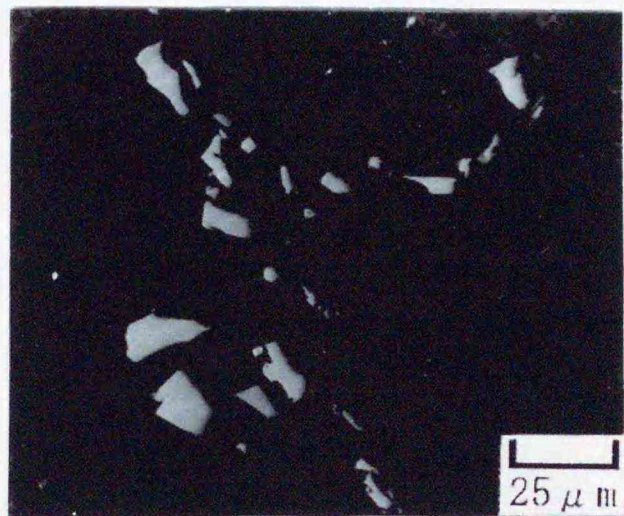
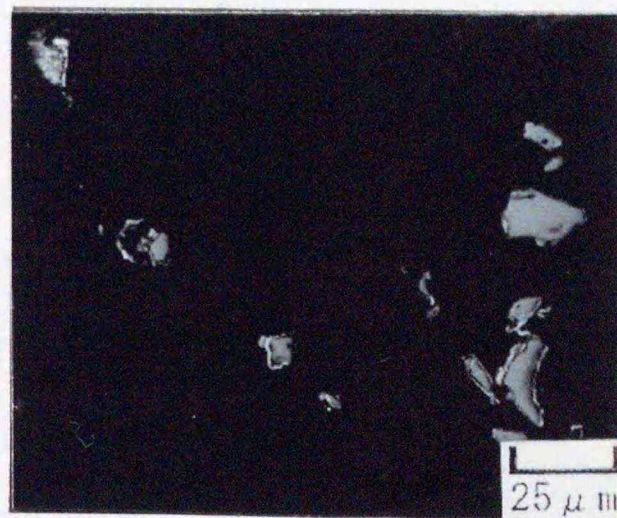


図 3-3 合金化粉末の粒度分布 (2)

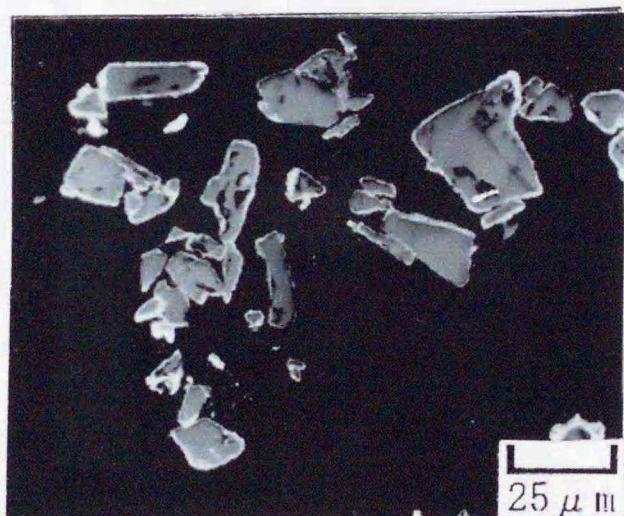
(a) TiO_2



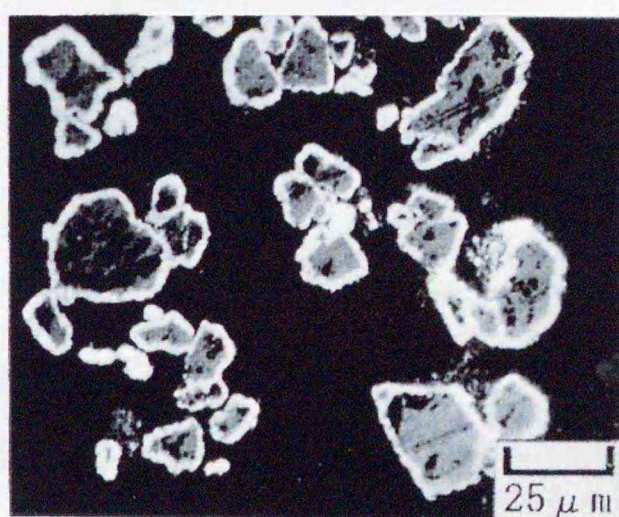
(b) TiO_2 -10Ni



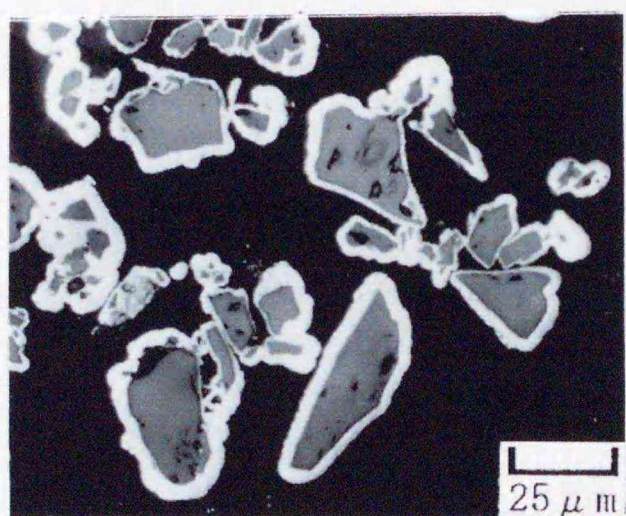
(c) TiO_2 -25Ni



(d) TiO_2 -50Ni



(e) TiO_2 -75Ni



(f) Ni

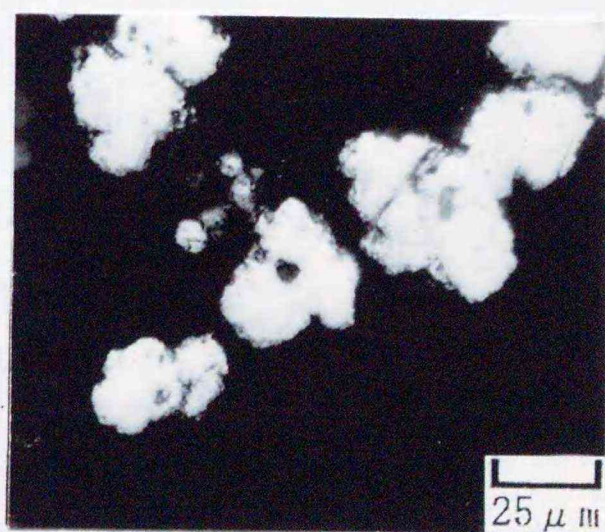


図 3-4 合金化粉末の断面写真

3.3.1.3 レーザ照射部の観察および評価

レーザ照射後、試料の表面と断面を、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM、日本電子 (株) 製 JSM-5800LV) で観察した。試料表面に対して、接触式表面形状測定器で粗さを測定した。断面観察では、断面をエメリー紙とバフにより研磨後、1wt%NaOH 水溶液中でエッチングを行った。さらに、試料の縦断面 (レーザ走査方向に平行) に対して、マイクロビッカース硬さ測定 (荷重 0.49N) とエネルギー分散型 X線マイクロアナライザー (EDX、OXFOAD 社製 100-09) による組成分析および微小部 X線回折装置 (microXRD、マック・サイエンス社製 M03X-HF、コリメータ直径 $50\mu\text{m}$) による生成物の同定を行った。横断面 (レーザ走査方向に垂直) に対しては、合金化層の断面積と Al 基板の熔融面積を測定した。

3.3.2 結果および考察

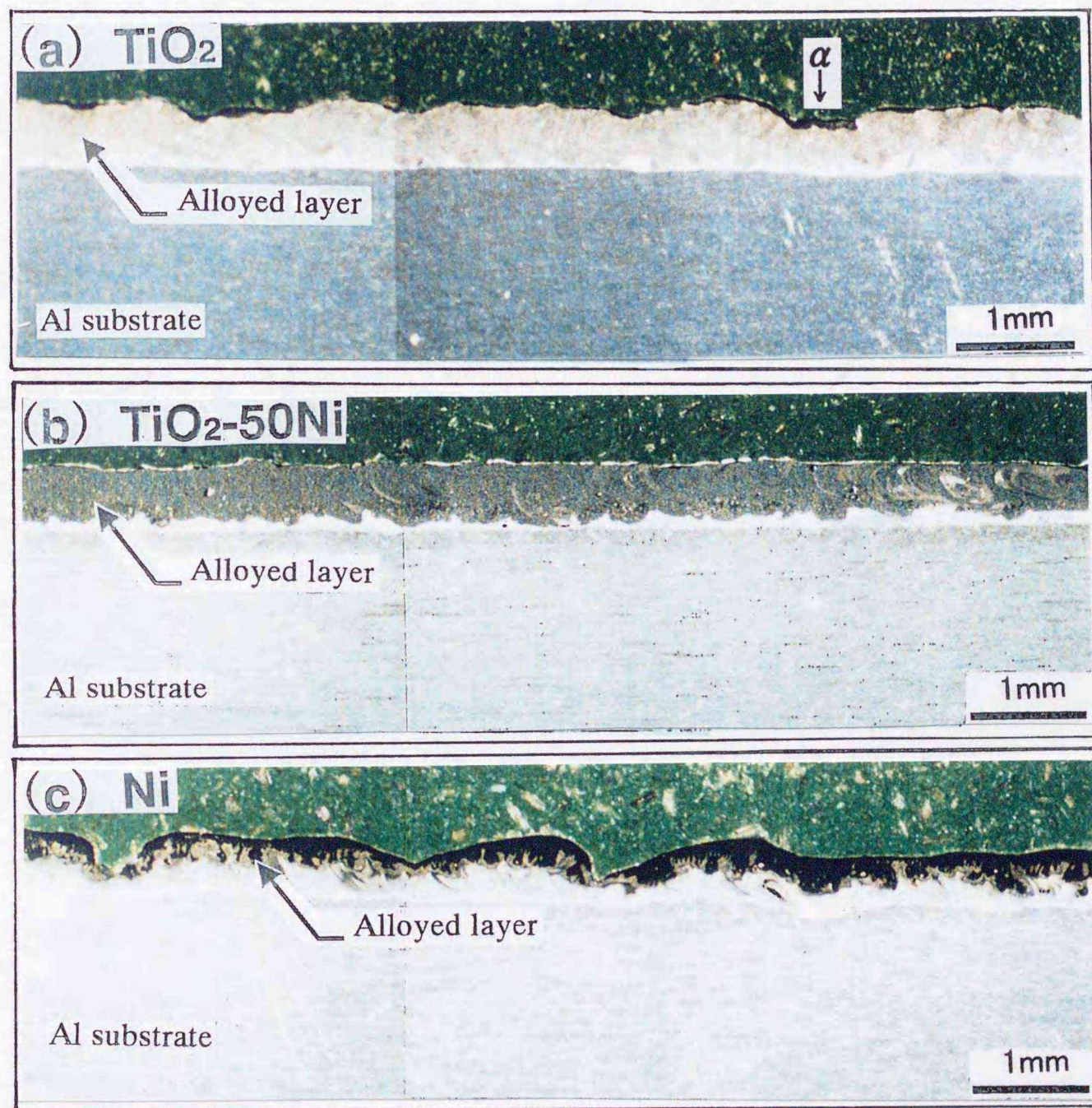
3.3.2.1 合金化層の断面形状

図3-5に、レーザ照射後形成された合金化層の縦断面写真を示す。図3-5(a)(c) はそれぞれ TiO_2 粉末、Ni 粉末を用いたときのものである。これらの合金化層の表面は粗く、大きくうねっている。これに対して、複合粉末を用いた場合には、図3-5(b) のように表面が滑らかで、また合金化層の組織は TiO_2 粉末あるいは Ni 粉末を用いたものに比べ均一であり、さらに合金化層の厚さは $0.6\sim 0.7\mu\text{m}$ とほぼ一定である。

3.3.2.2 合金化層の表面粗さ

図3-6に、合金化層の表面粗さと使用した複合粉末中の Ni 量との関係を示す。図から TiO_2 粉末に Ni を添加することで表面粗さは小さくなることがわかる。 TiO_2 -50Ni で最もその値が小さく、10 点平均粗さ (R_z) で約 $70\mu\text{m}$ となった。このような表面粗さの違いを生む原因は、それぞれの条件下で熔融池の表面張力が異なるためと考えられる。その表面張力に影響を及ぼしている要因は、主に熔融池の温度と組成であると考えられる。本実験の場合は、 TiO_2 と Ni の重量比を変えた合金化材料を用いて実験を行っていることから、熔融池の組成による影響が大きいと推測される。

Beam traverse direction →



Laser power : 2kW
Beam traverse speed : 1m/min
Thickness of powder layer: 0.2mm

図 3-5 合金化層の縦断面写真,
(a) TiO_2 粉末,(b) $\text{TiO}_2\text{-50Ni}$ 粉末,(c)Ni 粉末利用.

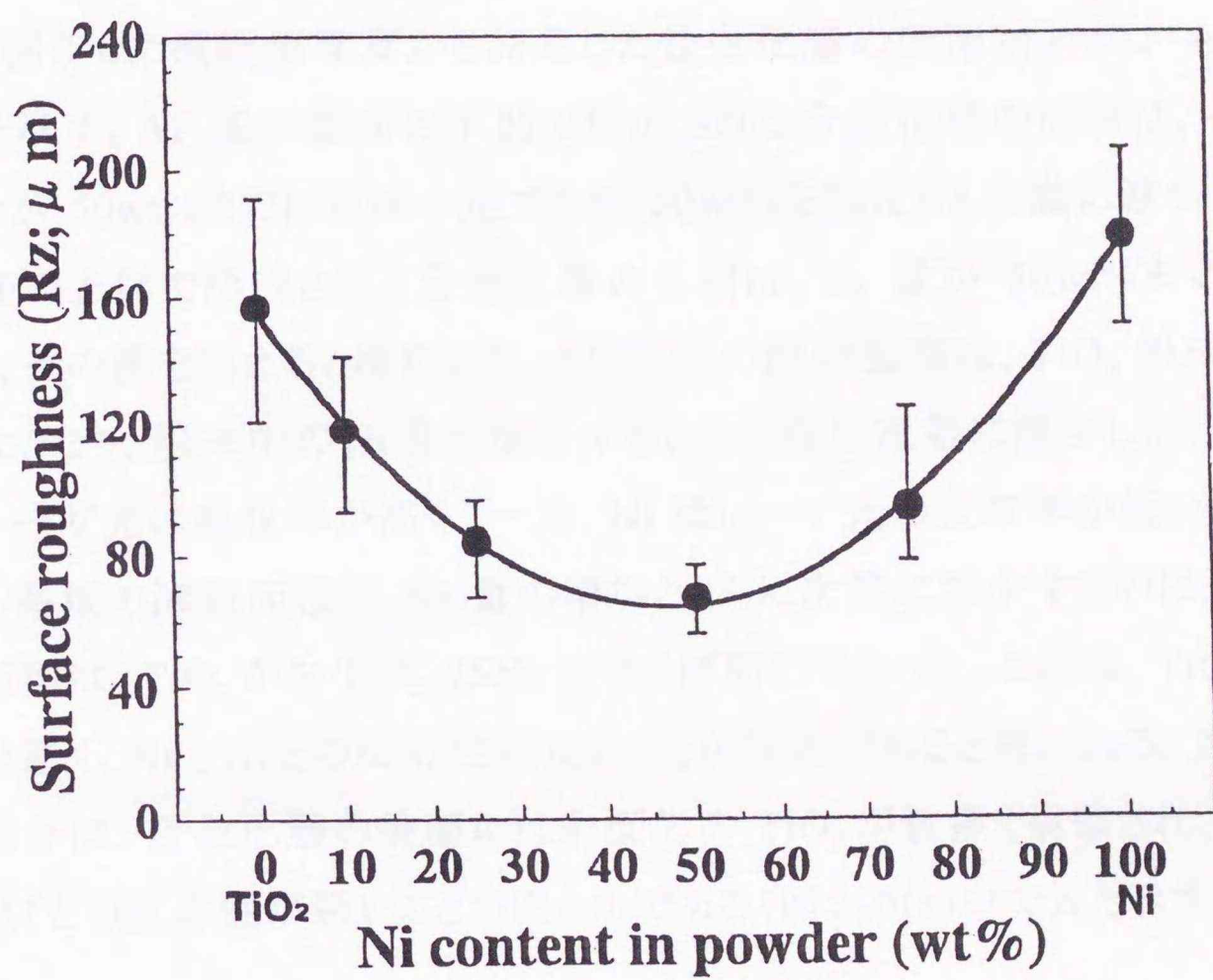


図 3-6 合金化層の表面粗さ

3.3.2.3 合金化層の断面積とAl基板の溶融面積

図3-7は、6種類の粉末を用いて形成された合金化層の横断面形状を模式図として表したものである。TiO₂粉末を用いた場合は、合金化層の表面中央部がくぼみ、一方複合粉末を用いた場合では表面が平滑となる特徴が認められた。しかし、TiO₂-75Ni粉末とNi粉末を用いた場合、合金化層はAl基板表面の上部で形成される割合が多くなった。

次に、図3-8に横断面写真から測定した合金化層の断面積およびAl基板の溶融面積を示す。Al基板表面の下部で形成される合金化層の面積は、複合粉末中のNi量が50wt%まではほぼ一定であり、50wt%を越えると急激に減少した。一方、基板表面の上部で形成される合金化層の面積は、Ni量が50wt%まではほぼ一定であるが、その値を越えると増加した。Al基板の溶融面積は、TiO₂粉末を用いた場合に最大となり、粉末中のNi量が増加するとその値は次第に減少した。この原因は、TiO₂はレーザ光の吸収率が高く、一方、Niはレーザ光の吸収率が低いためと考えられる。Al基板の溶融面積がNi量の増加とともに次第に減少するのに対して、合金化層の面積は、TiO₂からTiO₂-75Niまではほぼ同じであった。これは、TiO₂とAlとの反応性は悪く、NiとAlとの反応性は良いことが原因であると思われる。実際に、TiO₂粉末の場合は、合金化層の表面には未反応のTiO₂が数多く観察され、このことからTiO₂はAlとの反応性が悪いことが明らかである(図3-6(a)中でαと示す)。

3.3.2.4 合金化層の硬さおよび組成

図3-9に、合金化層のマイクロビッカース硬さを示す。測定は、合金化層の中心部をレーザ走査方向に対し平行に100μmの等間隔に30点測定した。Ni粉末を用いた場合は、合金化組織が不均一であるため、測定ができなかった。そのため、図中には任意の点での硬さを参考値として示した。いずれの粉末を用いた場合も、合金化層はAl基板の硬さ(Hv30)より高いことがわかる。TiO₂-75Ni粉末を用いた場合、合金化層の硬さは他に比べ非常に高くなるが、バラツキが非常に大きく(±150)、合金化層内に多数のクラックが観察された。

図3-10に、形成された合金化層中のTiとNiの濃度を示す。粉末のNi量が25wt%までは、合金化層中のTi濃度は徐々に減少するが、それ以上では、ほぼ一定であった。これに対して、合金化層中のNi濃度は粉末のNi濃度が25wt%を越

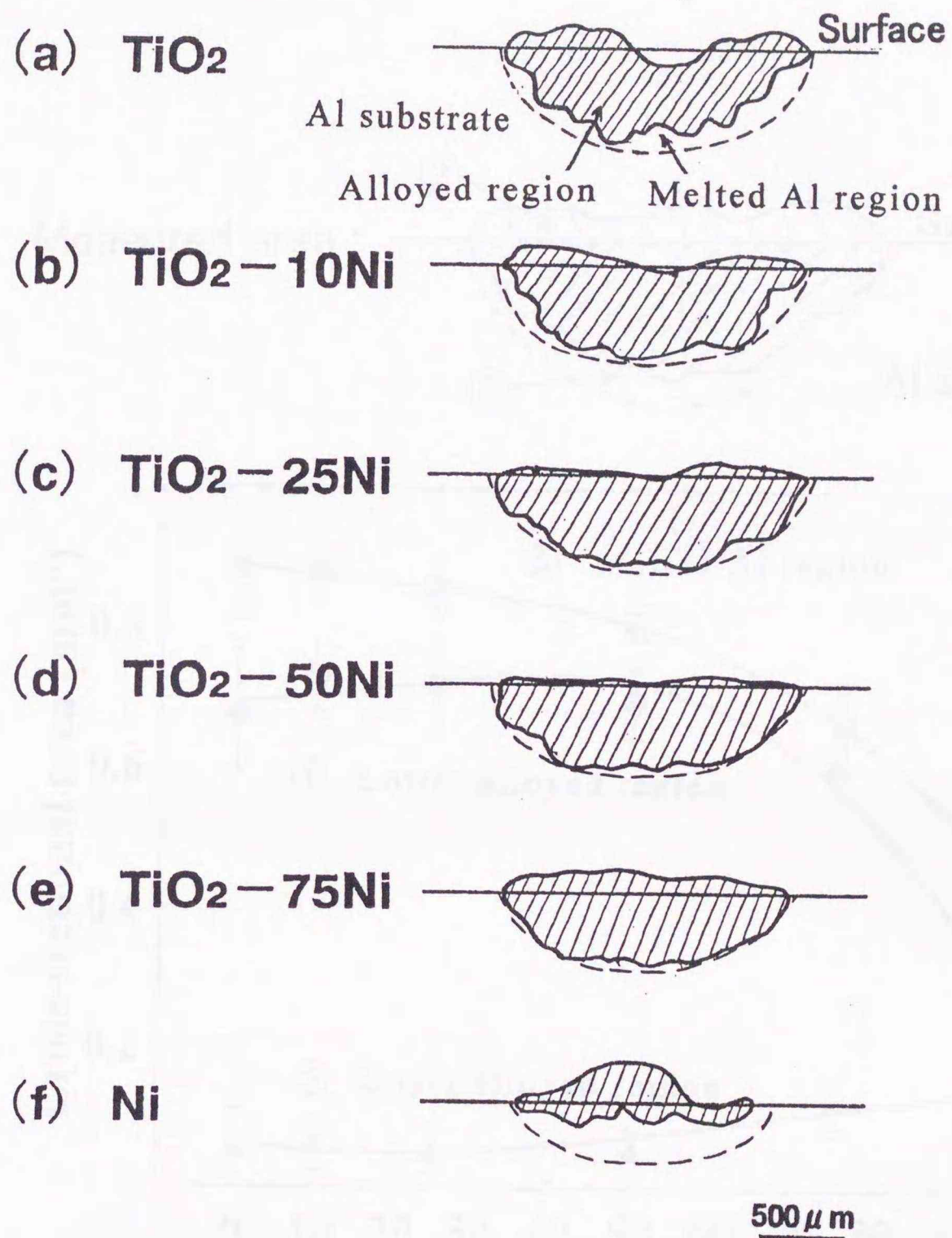


図 3-7 合金化層の横断面の形状

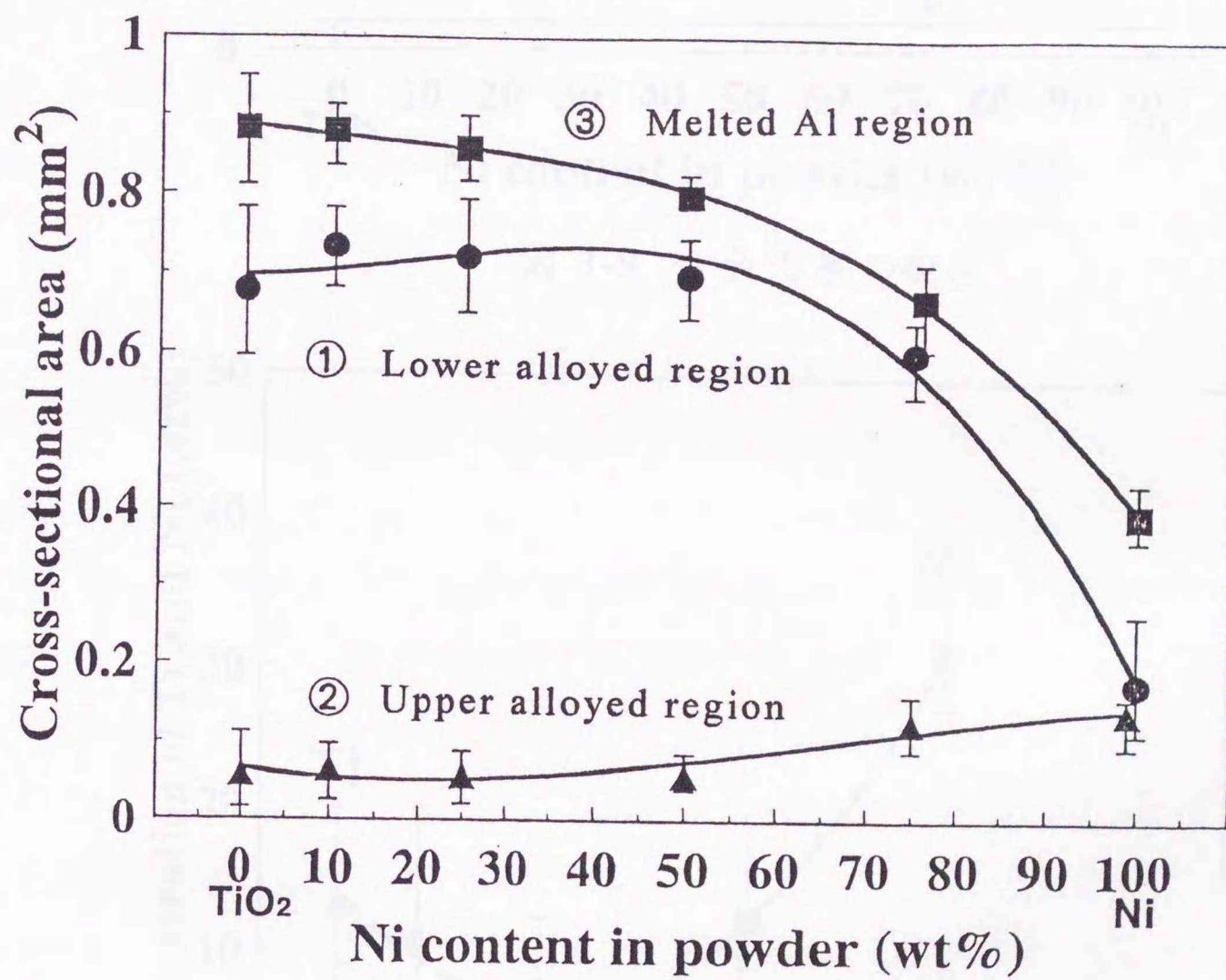
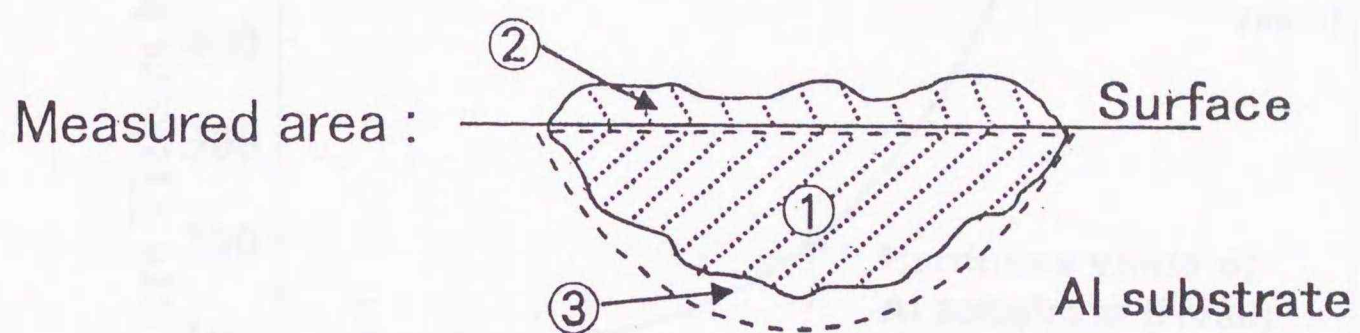


図 3-8 合金化層および熔融した Al 基板の断面積

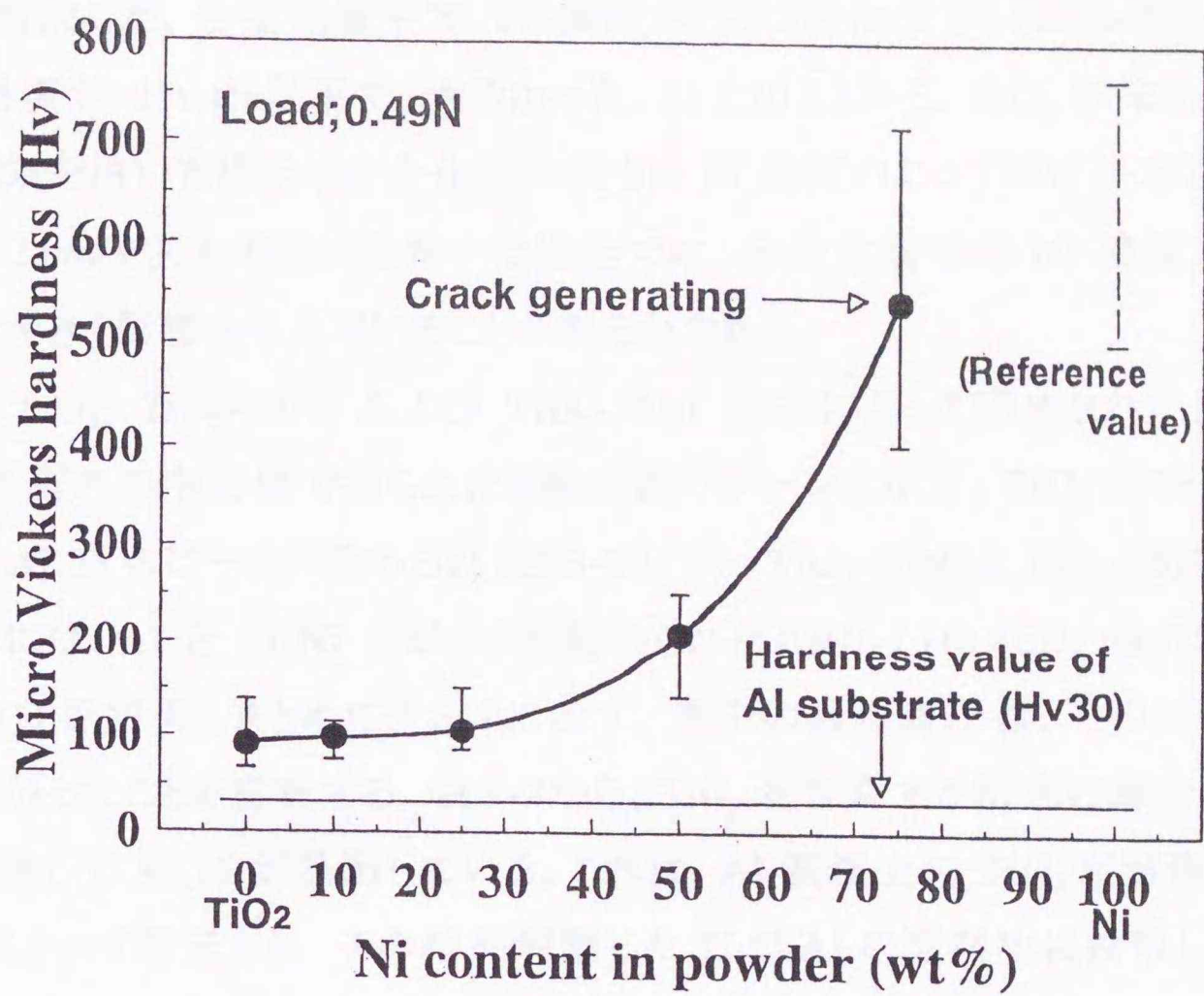


図 3-9 合金化層の硬さ

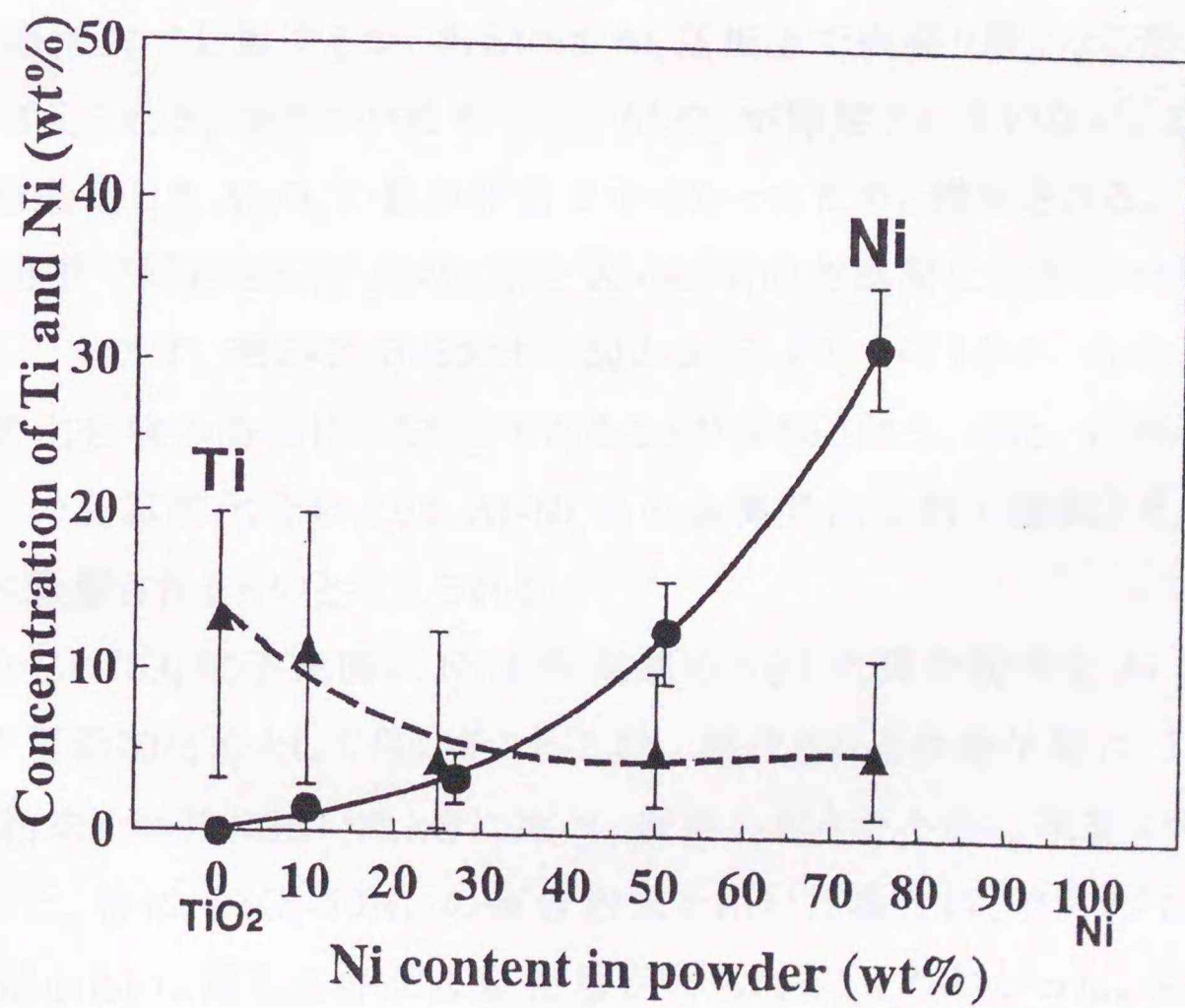


図 3-10 合金化層中の Ni および Ti の濃度

えると急激に増加した。合金化層中で Ti 濃度のバラツキは大きく ($\pm 8\text{wt}\%$)、特に粉末の Ni 濃度が $25\text{wt}\%$ 以下で、大きかった。以上のことから、 TiO_2 粉末あるいは TiO_2 -10Ni 粉末を用いた場合、合金化層の硬さは Ti 濃度によってほぼ決定され、さらに Ni 量が $25\text{wt}\%$ 以上の粉末を用いた場合では、合金化層中の Ni 濃度が合金化層の硬さに大きく影響を与えていることが明らかである。

図3-11に、 TiO_2 、 TiO_2 -50Ni および TiO_2 -75Ni 粉末によって形成された合金化層に対し、それぞれの中心部で得られたX線回折パターンを示す。 TiO_2 粉末を用いた場合、Al と Al_3Ti のピークが認められ(図3-11(a))、 TiO_2 -50Ni と TiO_2 -75Ni 粉末を用いた場合には、Al と Al_3Ni のピークが認められた(図3-11(b)(c))。他の粉末を用いた場合の分析結果もまとめて表3-2に示す。表中の括弧表示は、その物質のピーク強度が低かったことを意味する。表3-2から、 TiO_2 を含有する粉末の場合、合金化層には、共通して Al_3Ti が晶出している。これは、Al 基板上の TiO_2 が熔融 Al と接触することによって還元され、その結果解離した Ti が Al の熔融池に拡散し、その後 Al と反応して Al-Ti 系の金属間化合物を生成したためである。一方、 TiO_2 の酸素は Al と反応して Al_2O_3 となる¹⁰⁾ことが知られている。この生成された Al_2O_3 は、微粒子となって熔融池内で分散するか、あるいは Al 基板上で肉盛り層となる形態のいずれかであると考えられる。表3-2の結果では、 Al_2O_3 が同定されていない。これは、合金化層内で結晶化した Al_2O_3 の量が非常に少なかったためと推定される。

表3-3に、本実験で同定された Al-Ti 系と Al-Ni 系の金属間化合物のマイクロビッカース硬さ^{11)、12)}を示す。表3-2、3-3および図3-9、3-10、3-11から、合金化層での硬化は金属間化合物の晶出によるものであることが推察される。また、合金化層の硬さは、Al-Ti 系の金属間化合物よりも Al-Ni 系の金属間化合物の種類とその晶出量によって大きく影響されるものと考えられる。

以上の結果から、 TiO_2 粒子表面に Ni を無電解めっきした複合粉末を Al 表面のレーザアロイング用添加材料として用いることにより、形成される合金化層は TiO_2 粉末あるいは Ni 粉末を単独に用いたときに比べ、表面の粗さが小さく、組織が均一になることがわかった。特に、 TiO_2 -50Ni の複合粉末を用いた場合は、クラックが無く、硬さのバラツキが小さい、最も良好な合金化層が得られることがわかった。従って、 TiO_2 -50Ni 複合粉末は工業製品を対象としたレーザアロイング用材料として利用できる可能性が高いと判断される。

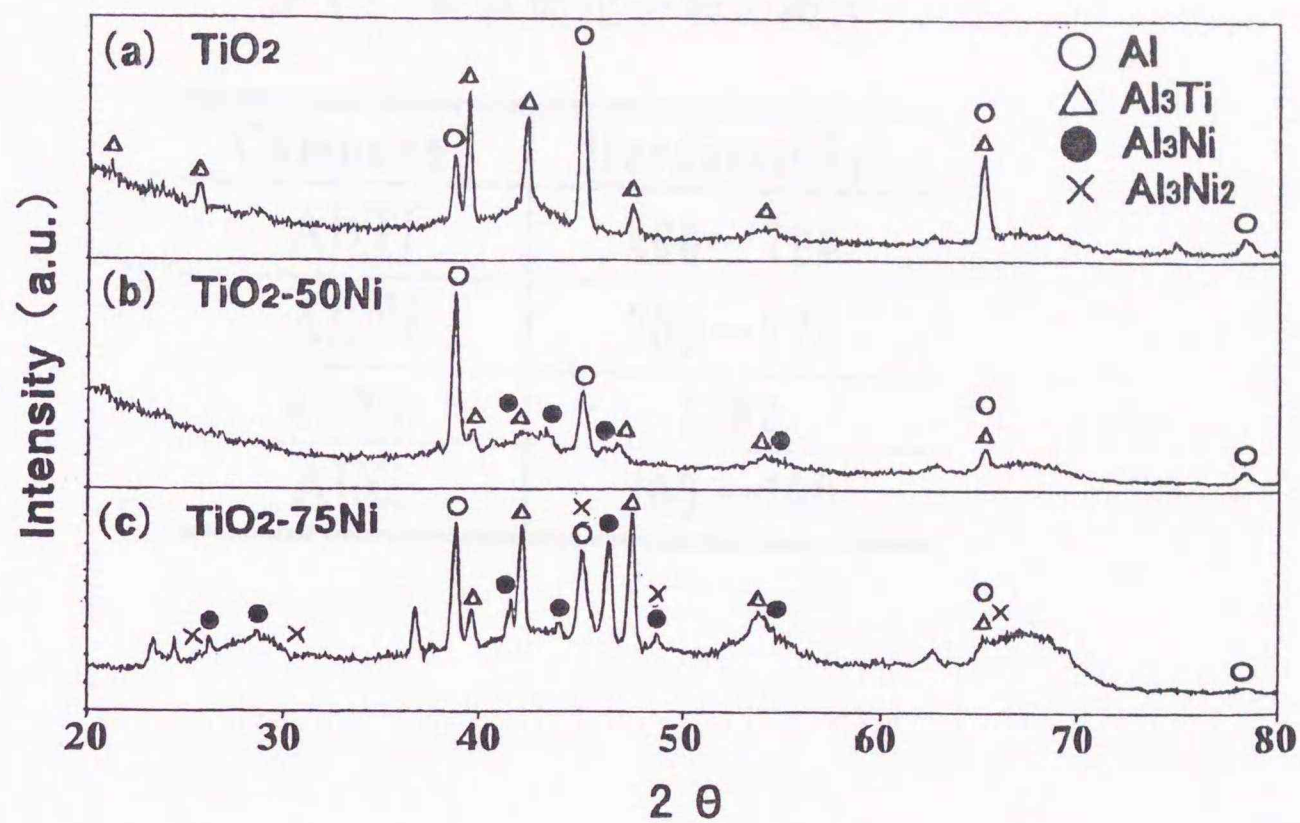


図 3-11 合金化層の断面における微小X線回折パターン

表 3-2 微小X線回折分析結果

Powder	Detected composition
TiO ₂	Al, Al ₃ Ti
TiO ₂ -10Ni	Al, Al ₃ Ti, (Al ₃ Ni)
TiO ₂ -25Ni	Al, Al ₃ Ti, (Al ₃ Ni)
TiO ₂ -50Ni	Al, Al ₃ Ti, (Al ₃ Ni)
TiO ₂ -75Ni	Al, Al ₃ Ti, Al ₃ Ni, (Al ₃ Ni ₂)
Ni	Al, —, Al ₃ Ni, Al ₃ Ni ₂ , (AlNi), Ni

表 3-3 金属間化合物の硬さ

Compound	Hardness(Hv)
Al_3Ti	400—700
Al_3Ni	700—770
Al_3Ni_2	1100
AlNi	300—700

3.4 結言

レーザアロイングによって形成される合金化層の組織を均一化させるため、レーザ光の吸収とAlとの反応性を考慮した新たなレーザアロイング用添加材料、 TiO_2 とNiの複合粉末を作製し、これを用いて実験を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (1)形成された合金化層は、 TiO_2 粉末あるいはNi粉末を用いたときに比べ、表面の粗さが小さく、均一な組織となり、 TiO_2 -Ni複合粉末利用の優位性が明らかとなった。
- (2) TiO_2 粉末にNiを無電解めっきした TiO_2 -50Ni(重量比で TiO_2 :Ni=1:1)の複合粉末が、レーザアロイング用の添加材料として最も適しているのがわかった。
- (3) TiO_2 -50Ni粉末利用によって形成された合金化層の硬さは、Al基板の硬さの約7倍、マイクロビッカース硬さで 200 ± 50 であった。
- (4)硬い合金化層が得られる原因は、金属間化合物 Al_3Ti と Al_3Ni の晶出であった。

第3章の参考文献

- 1) K.Uenishi, A.Sugimoto, T.Murakami, K.Kobayashi; Proc.LAMP'92
Nagaoka, p.807(1992)
- 2) 小原明, 奥富衛; 高温学会誌, **23**, 60(1997)
- 3) 長坂秀雄, 竹内学; 金属表面技術, **34**, 19(1983)
- 4) 井上雅博, 菅沼克昭; 軽金属, **44**, 658(1994)
- 5) 小野憲次; 化学装置, **9**, 19(1986)
- 6) 丹野浩一, 横山藤平; 粉体工学会誌, **27**, 153(1990)
- 7) 赤沼正信, 酒井昌宏, 高橋英徳, 内山智幸, 尾谷賢; 日本セラミックス協会
東北北海道支部研究発表会講演要旨集, 91(1993)
- 8) 川上浩, 竹下淳一; 表面技術, **42**, 308(1991)
- 9) 竹下淳一; 表面技術, **47**, 896(1996)
- 10) 土取功, 福永秀春; 軽金属, **43**, 26(1993)
- 11) L.F.Mondolfo; Aluminium Alloys, Structure and Properties, p.338
(Butterworths, 1976)
- 12) 渡辺勝也; 日本金属学会会報, **7**, 303(1968)

第4章 レーザ照射条件による合金化組織の変化

4.1 緒言

第3章では、 TiO_2 粉末に Ni を添加することにより、形成される合金化層は、 TiO_2 粉末あるいは Ni 粉末を用いたときに比べ、表面の粗さが小さく、均一な組織となること、また TiO_2 と Ni の重量比が1:1のとき、最も良好な合金化層が得られることを述べた。レーザアロイングの実用化に向けては、さらに合金化層の組織、硬さおよび厚さに関する基礎データの集積および合金化層に発生する欠陥の抑制方法の検討が必要である。

本章では、合金化粉末の塗布層厚さおよびレーザ照射条件が形成される合金化層の組織、硬さおよび厚さに及ぼす効果、また、クラック、ポロシティといった欠陥の発生する原因とその抑制方法について検討した結果を述べる。

4.2 実験方法

4.2.1 レーザ照射条件

レーザアロイング実験には、図2-6に示した装置を使用した。レーザビームの走査は溶融ビード長さが約 40mm になるようテーブルを移動させて行った。

レーザ照射条件は、スポット径 2mm 一定とし、レーザ出力を 0.5、1、1.5、2、2.4kW の5条件、走査速度を 0.3、0.5、1、1.5m/min の4条件とした。なお、シールドガス、アシストガスは用いず、大気中でレーザ照射を行った。

使用した合金化材料は、第3章で示した TiO_2 -50Ni 複合粉末(平均粒径、約 15 μm)である。試料の調整方法は、第2章および第3章と同じとした。

4.2.2 レーザ照射部の観察および評価

レーザ照射後、試料の表面と断面の組織を、光学顕微鏡によって観察した。断面観察では、レーザ走査方向に平行な断面をエメリー紙とバフにより研磨後、電解エッチングを行った。エッチング液は $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=40:35:25$ の混合液を用い、電解条件は 40V、120s とした。さらに、試料断面に対して、マイクロビッカース硬さ計

による硬さ測定(荷重 0.49N)と微小部X線回折装置(マック・サイエンス製、コリメータ直径 $50\mu\text{m}$)による生成物の同定を行った。

4.3 結果および考察

4.3.1 合金化層の形成条件

図4-1、4-2は TiO_2 -50Ni 粉末の塗布層厚さを 0.4mm、レーザ走査速度を 1m/min 一定とし、レーザ出力を 0.5、1、2kW の 3 条件で形成した熔融部の表面および断面写真である。レーザ出力 0.5kW では、合金化粉末はレーザ光を吸収することによって熔融するが、Al 基板と反応せずに凝固し、Al 基板上で肉盛り層となった(図4-1(a)、4-2(a))。EDX による分析結果から、図4-2(a)の写真で黒いコントラストの球状組織は Ni であり、そのまわりの白いコントラストの組織は TiO_2 であることがわかった。出力 1kW では、合金化中の Ni は基板 Al と反応し、合金化層を形成する。しかし、 TiO_2 は Al 基板と未反応のまま、合金化層の表面で大部分が肉盛り状態となった(図4-1(b)、4-2(b))。出力 2kW では、Ni および TiO_2 の両成分が Al 基板と反応し、合金化層を形成した(図4-1(c)、4-2(c))。このように、レーザ照射条件によって熔融部の形態が異なる。次に、合金化層の形成条件を調べるため、合金化粉末の塗布層厚さを 0.2、0.4、0.6mm とし、それぞれについてレーザ走査速度とレーザ出力を変えて実験を行い、熔融部の形態を観察した。

図4-3は、レーザ照射条件と熔融部の形態との関係をまとめたものである。この図から、粉末の塗布層厚さが同じ場合、レーザ出力が増加するにつれて熔融部の形態は、肉盛り層から肉盛り層+合金化層、合金化層へと変化する、また粉末の塗布層厚さが大きくなると、合金化層形成のためにはより高いレーザ出力が必要であることがわかる。

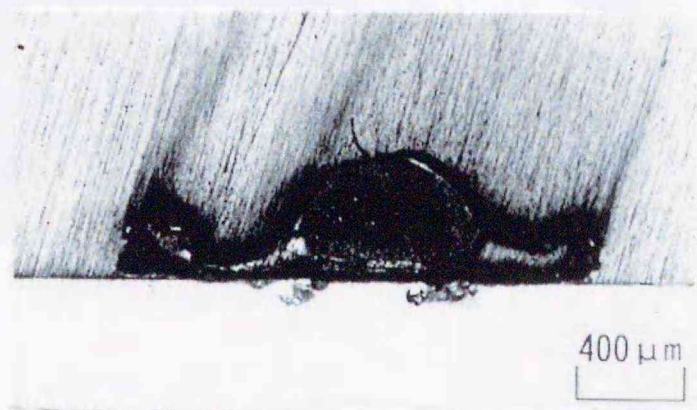
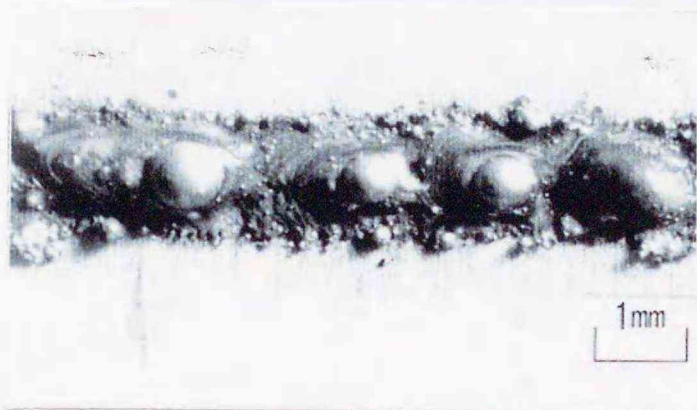
4.3.2 合金化層の断面組織と硬さ

図4-4は、レーザ出力を 2.4kW、レーザ走査速度を 0.5m/m 一定とし、粉末の塗布層厚さを 0.2、0.4、0.6mm として形成された合金化層の断面組織写真である。粉末の塗布層厚さが 0.2mm では、合金化層の中央部と下部で大きく成長したデンドライトが観察された(図4-4(a))。次に、塗布層厚さが 0.4mm のとき、合金化層の大部分

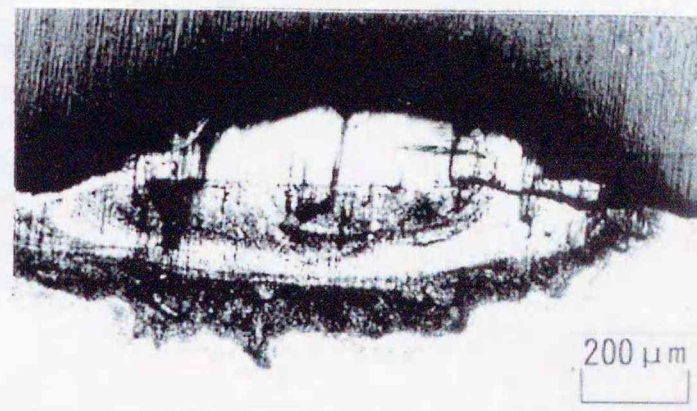
Surface

Cross-section

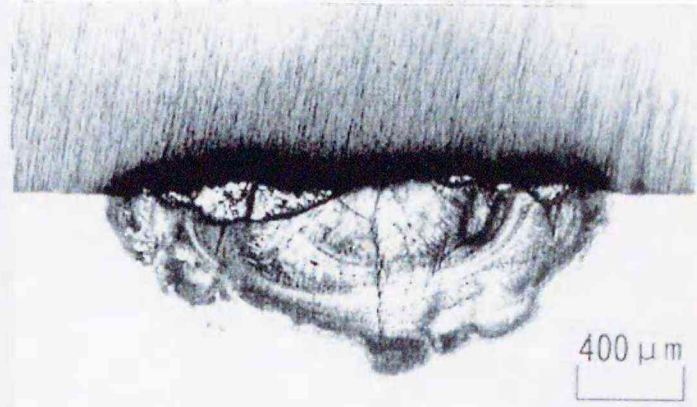
(a) 0.5kW



(b) 1kW



(c) 2kW

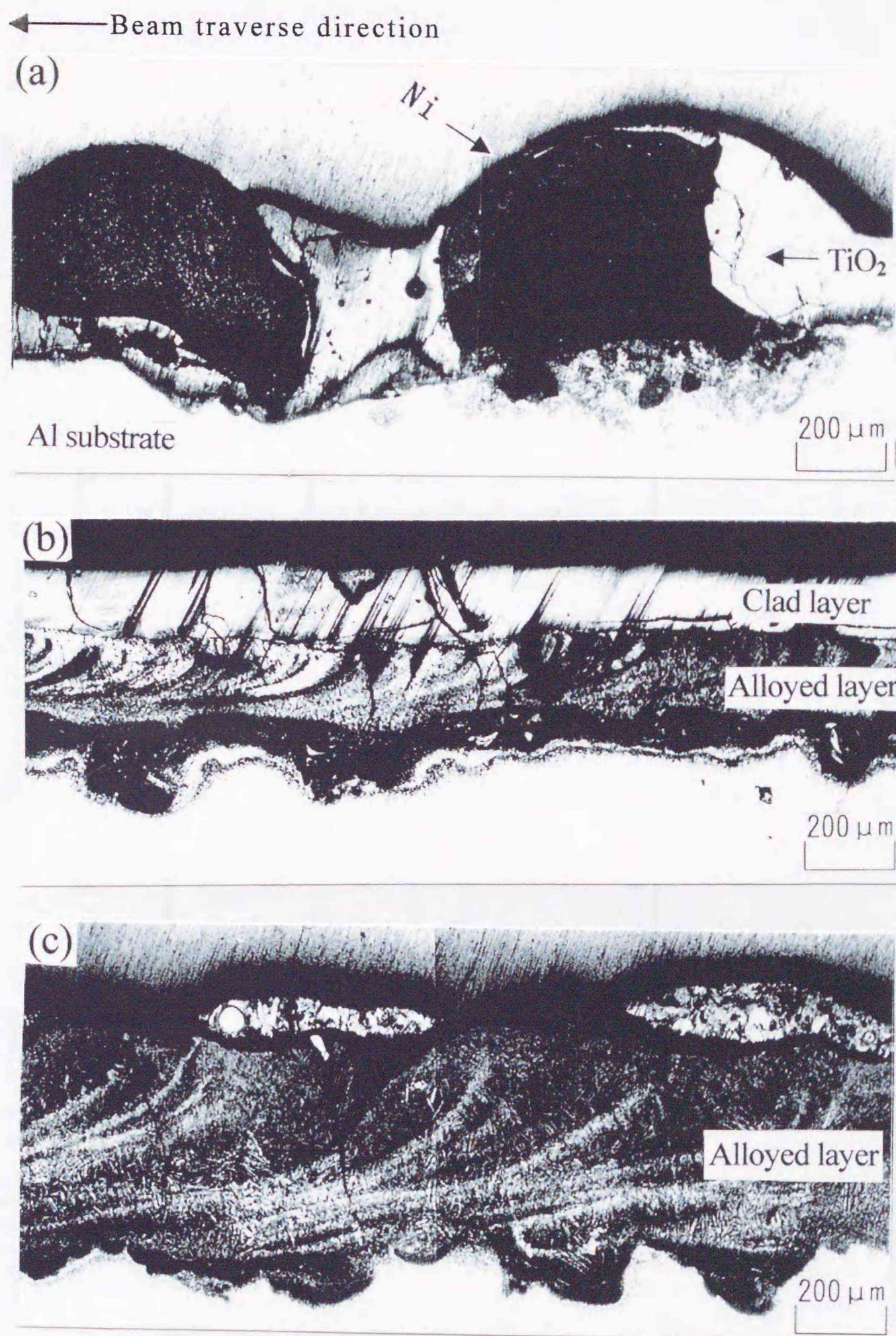


← Beam traverse direction

Beam traverse speed : 1m/min

Thickness of powder layer: 0.4mm

図 4-1 溶融部の表面および横断面写真,
レーザ出力:(a)0.5kW,(b)1kW,(c)2kW.



Beam traverse speed : 1m/min

Thickness of powder layer: 0.4mm

図 4-2 熔融部の縦断面組織,

レーザ出力: (a)0.5kW, (b)1kW, (c)2kW.

(Thickness of powder layer)

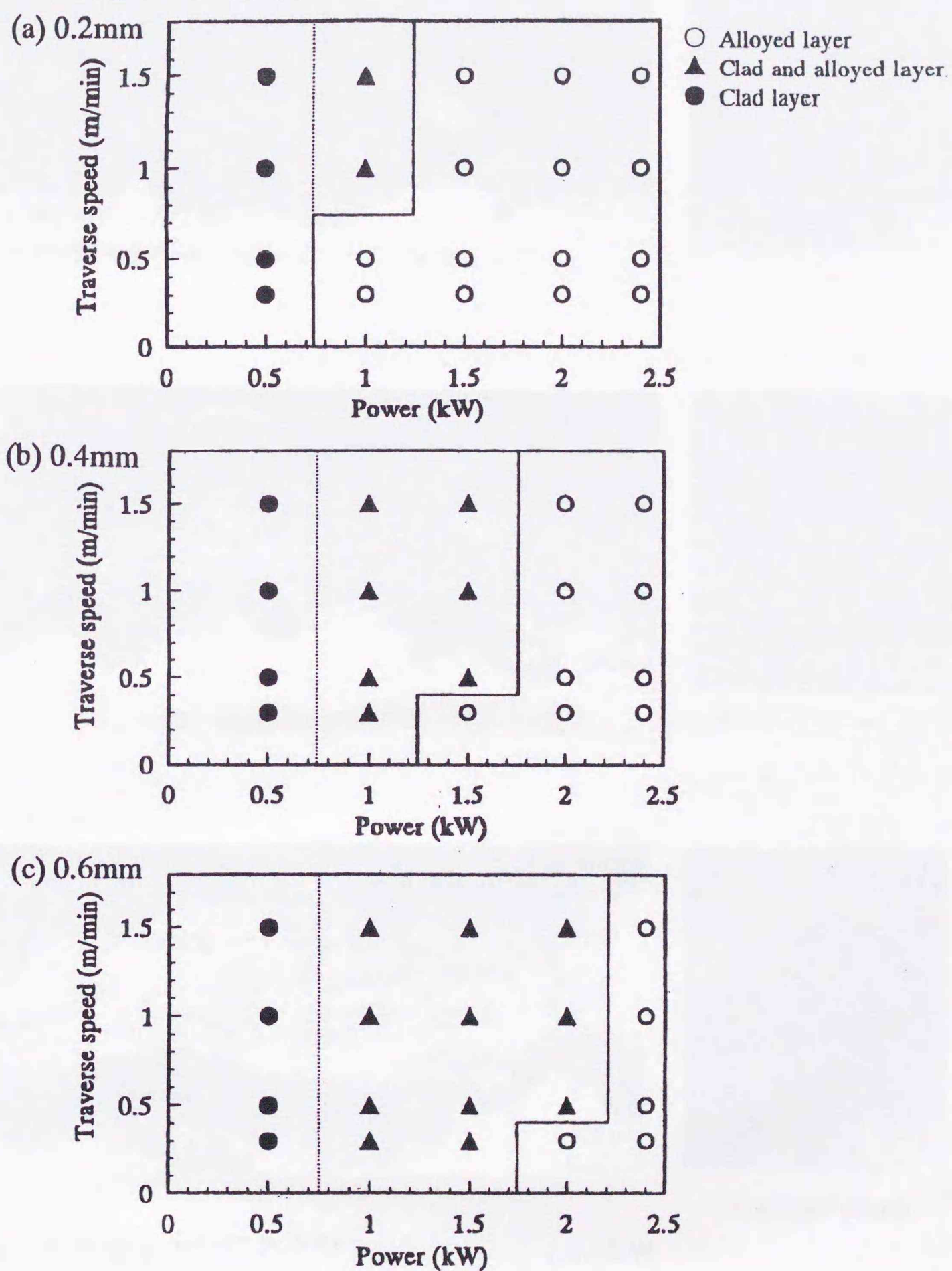
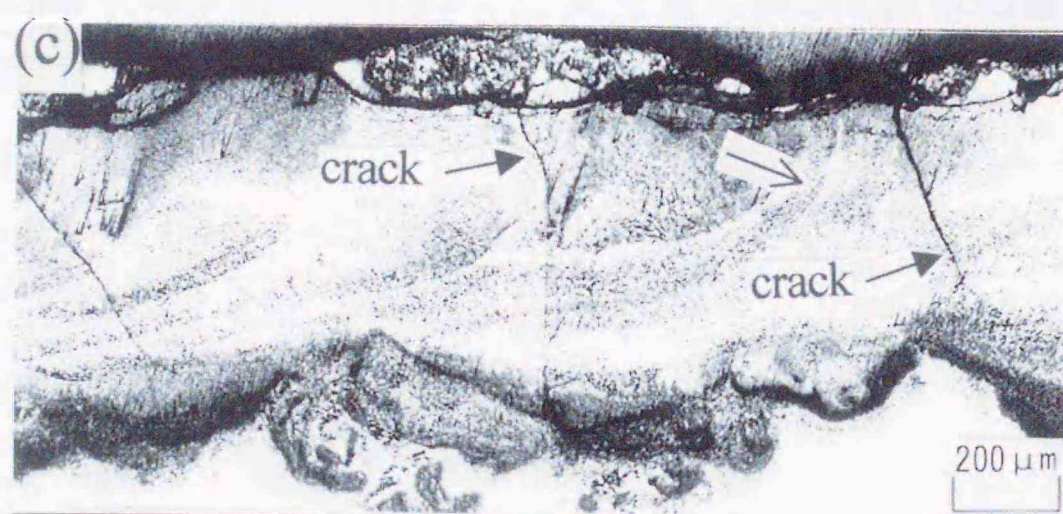
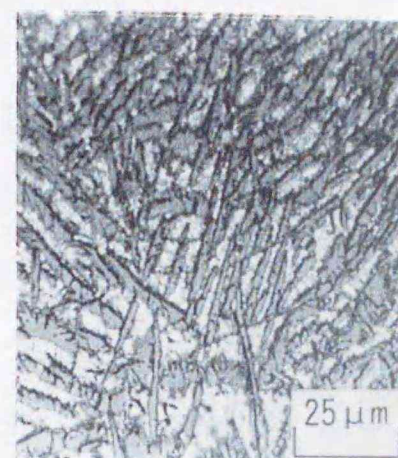
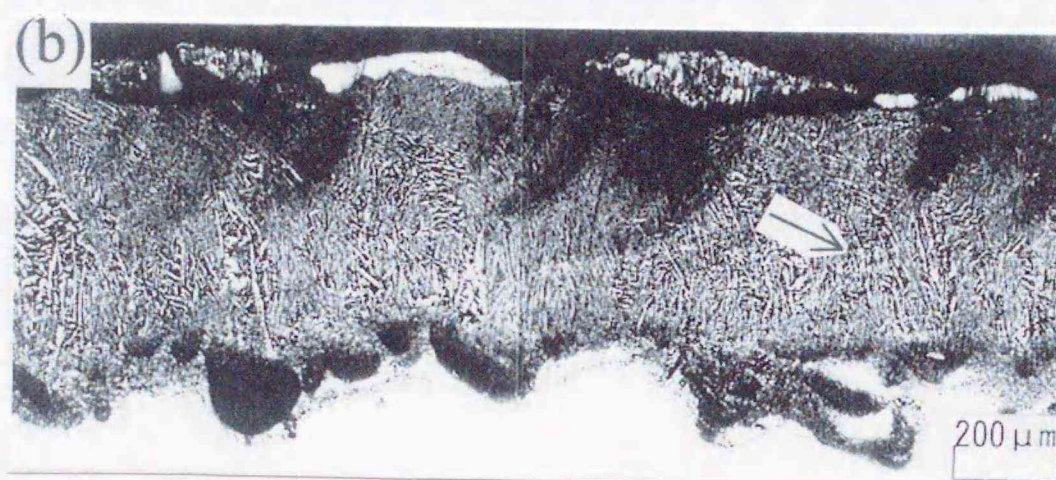
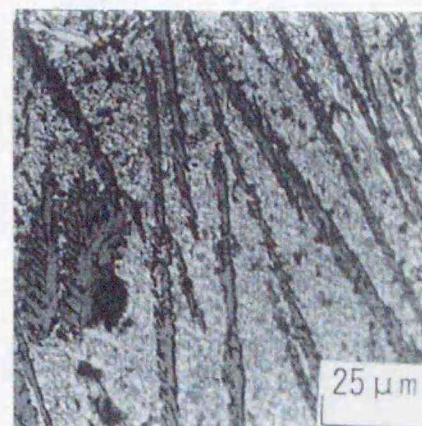
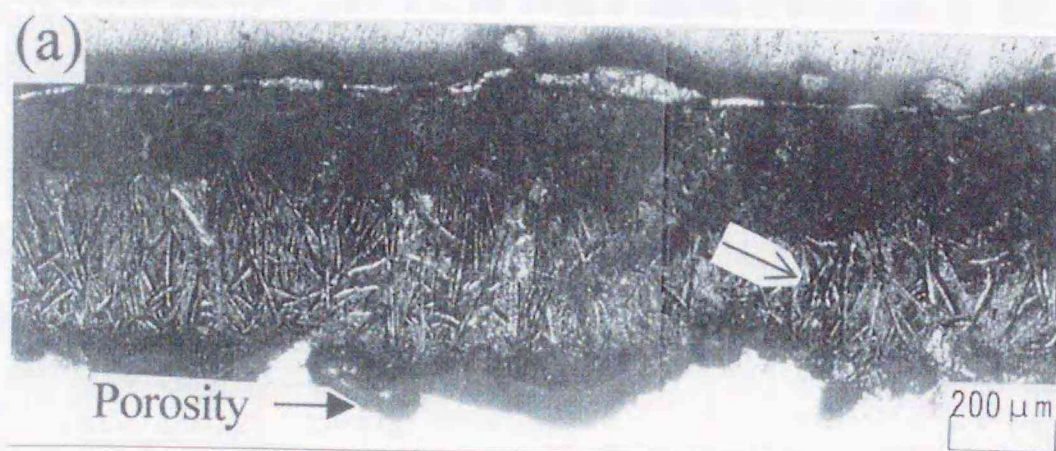


図 4-3 レーザ照射条件と溶融部構造との関係，
粉末塗布層厚さ: (a)0.2mm,(b)0.4mm(c)0.6mm.

← Beam traverse direction



Enlarged photo.

Laser power : 2.4kW

Beam traverse speed : 0.5m/min

図 4-4 合金化層の縦断面組織,

粉末塗布層厚さ: (a)0.2mm,(b)0.4mm,(c)0.6mm.

がデンドライトとなった(図4-4(b))。さらに、塗布層厚さを増加し 0.6mm にすると、図4-4(a)(b)でみられなかった白い層が観察された(図4-4(c))。この白層の部分(写真中矢印で示す)を拡大して観察した結果、デンドライトは認められず、エッチングによって黒く見えるマトリックス中に微細な針状組織となっていることがわかった。図4-4で示した合金化層の断面写真から、合金化粉末の塗布層厚さが 0.2mm のとき、最も合金化層の表面が平滑で、組織も均一であると判断される。

図4-5は、図4-4(a)(b)(c)に示した各合金化層の微小部X線回折パターンである。粉末の塗布層厚さが 0.2mm の場合(図4-5(a))は、Al、 Al_3Ni 、 Al_3Ti のピークが認められ、0.4mm の場合(図4-5(b))は、Al、 Al_3Ni 、 Al_3Ni_2 、 Al_3Ti 、 $\text{Al}_{23}\text{Ti}_9$ のピークが認められた。一方、0.6mm の場合(図4-5(c))は、Al のピーク強度が非常に小さくなり、 Al_3Ni 、 Al_3Ni_2 、 AlNi 、 Al_3Ti 、 $\text{Al}_{23}\text{Ti}_9$ からなる金属間化合物のピークその他、 Al_2O_3 のピークも認められた。デンドライトの点分析を行った結果、Ni は存在せず、Al、Ti のみが検出された。このことから、デンドライトは Al-Ti 系金属間化合物であり、図4-4(a)に示した合金化層は Al と Al_3Ni の共晶中に Al-Ti 系金属間化合物のデンドライトが分散した組織であると考えられる。

図4-6は、図4-4(a)(b)(c)に示した合金化層の表面から深さ方向へ測定したマイクロビッカース硬さ(Hv)の分布である。それぞれの値は、合金化層の表面から平行に 100~200 μm 間隔で5点の測定値である。それぞれの硬化層深さはいずれも約 0.5mm とほぼ同じであるが、合金化層の硬さは粉末の塗布層が厚いほど高く、塗布層厚さ 0.2mm と 0.4mm の場合は、それぞれ Hv 約 200 と約 600 で、0.6mm の場合は Hv 約 900 であった。しかし、塗布層厚さが 0.6mm の場合、形成された合金化層には、クラックが多数認められた。粉末塗布層厚さが 0.4mm および 0.6mm の条件で形成された合金化層の硬さ分布において、Al 基板と合金化層の境界近傍で数値(Hv)のばらつきが非常に大きいことがわかる。これは、塊状の Ni あるいは Al-Ni 系の金属間化合物が Al の熔融池の底部に未反応の状態で固化したためである。

塗布層厚さを 0.2mm としたとき、合金化層の組織は Al と Al_3Ni の共晶中に Al-Ti 系金属間化合物のデンドライトが分散した比較的均一な組織となった。 Al_3Ni 、 Al_3Ti の硬さは、それぞれ Hv700~770¹⁾、Hv400~700¹⁾である。これらのことから、クラックがなく Al 基板の硬さ(Hv 約 30)の 10 倍程度の硬さを持つ合金化層の形成は、こ

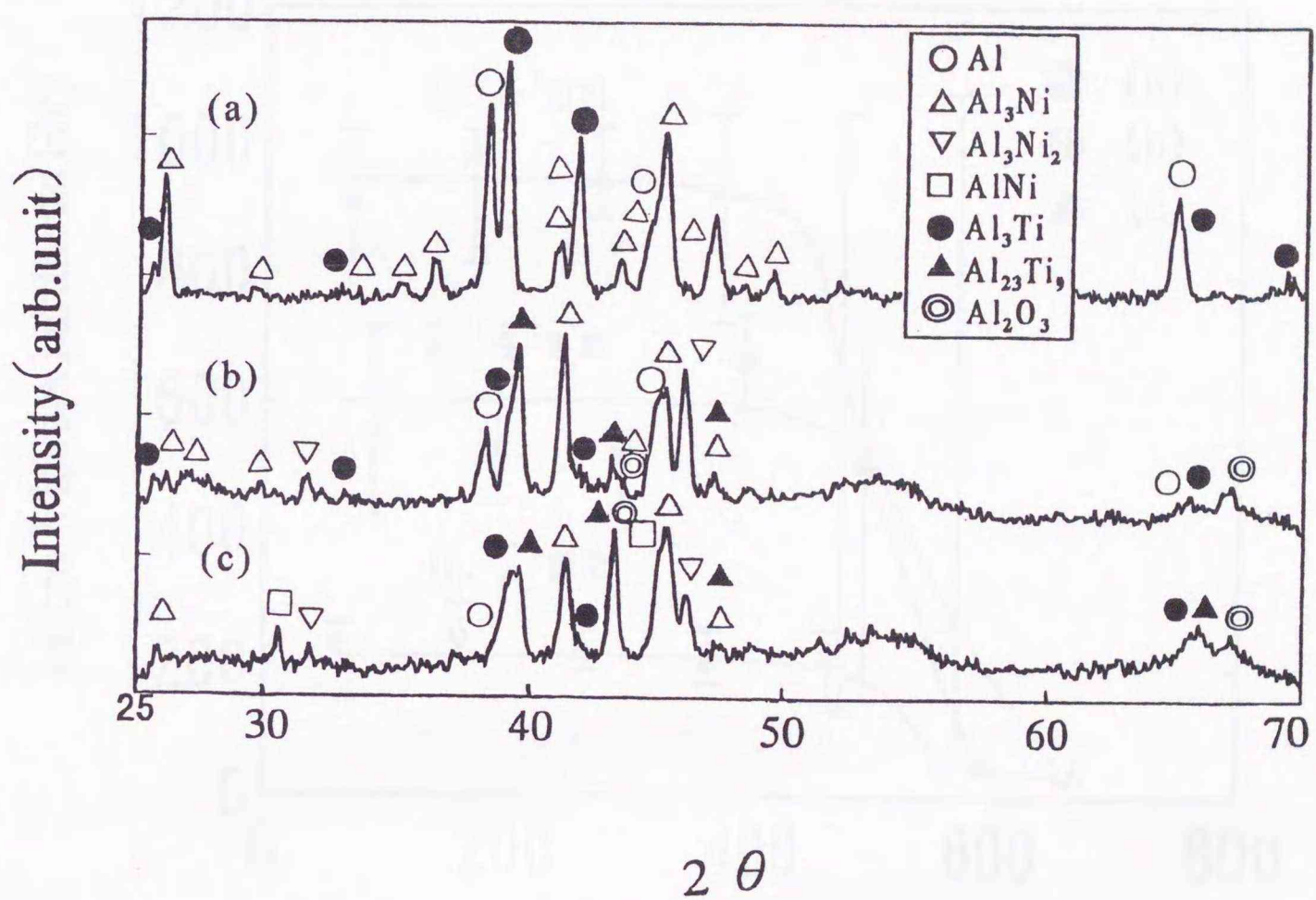
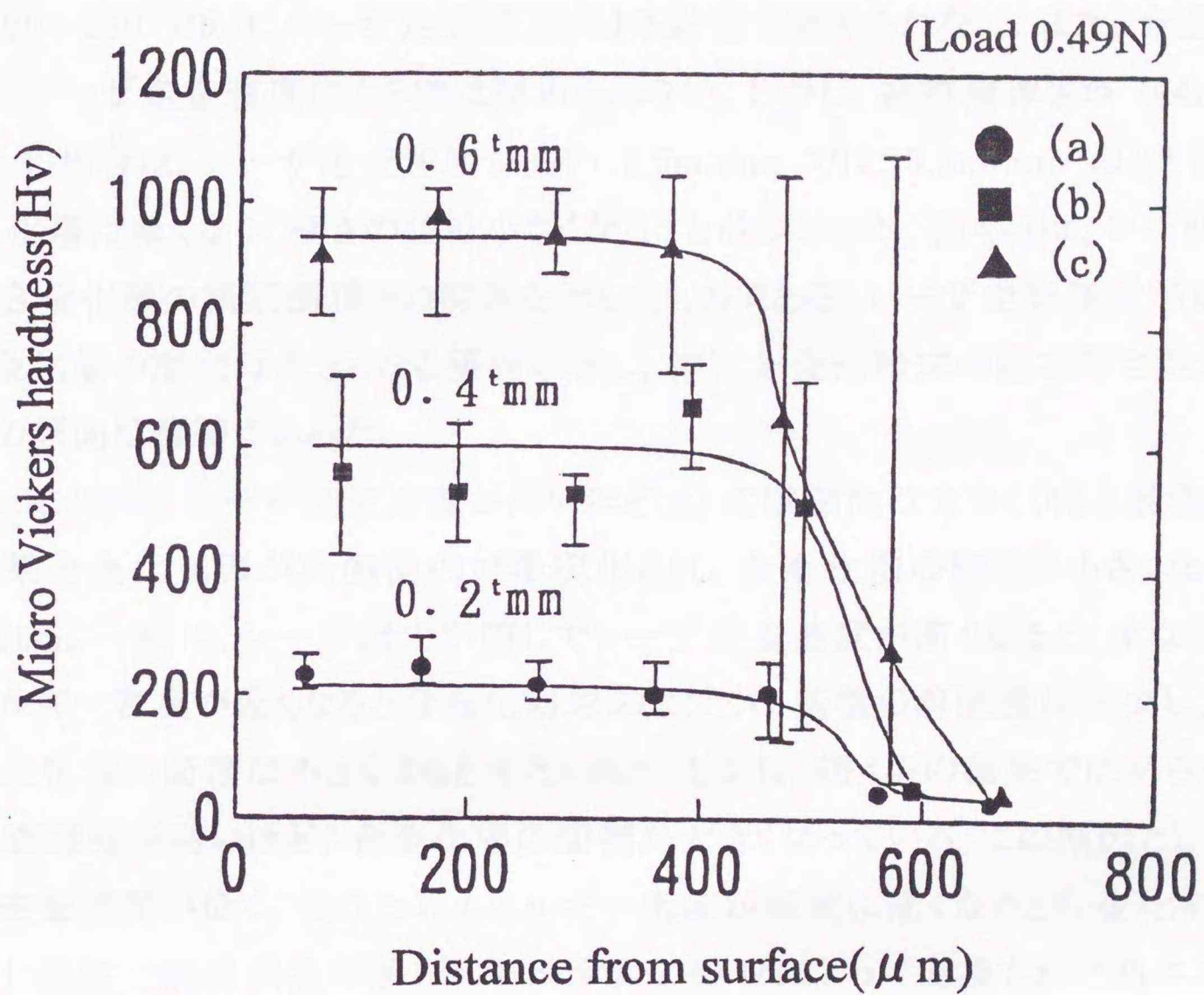


図 4-5 微小X線回折パターン,
粉末塗布層厚さ: (a)0.2mm,(b)0.4mm,(c)0.6mm.



Thickness of powder layer : (a) 0.2mm
(b) 0.4mm
(c) 0.6mm

図 4-6 合金化層の硬さ分布

れら金属間化合物の晶出量を制御することによって十分可能であると考えられる。

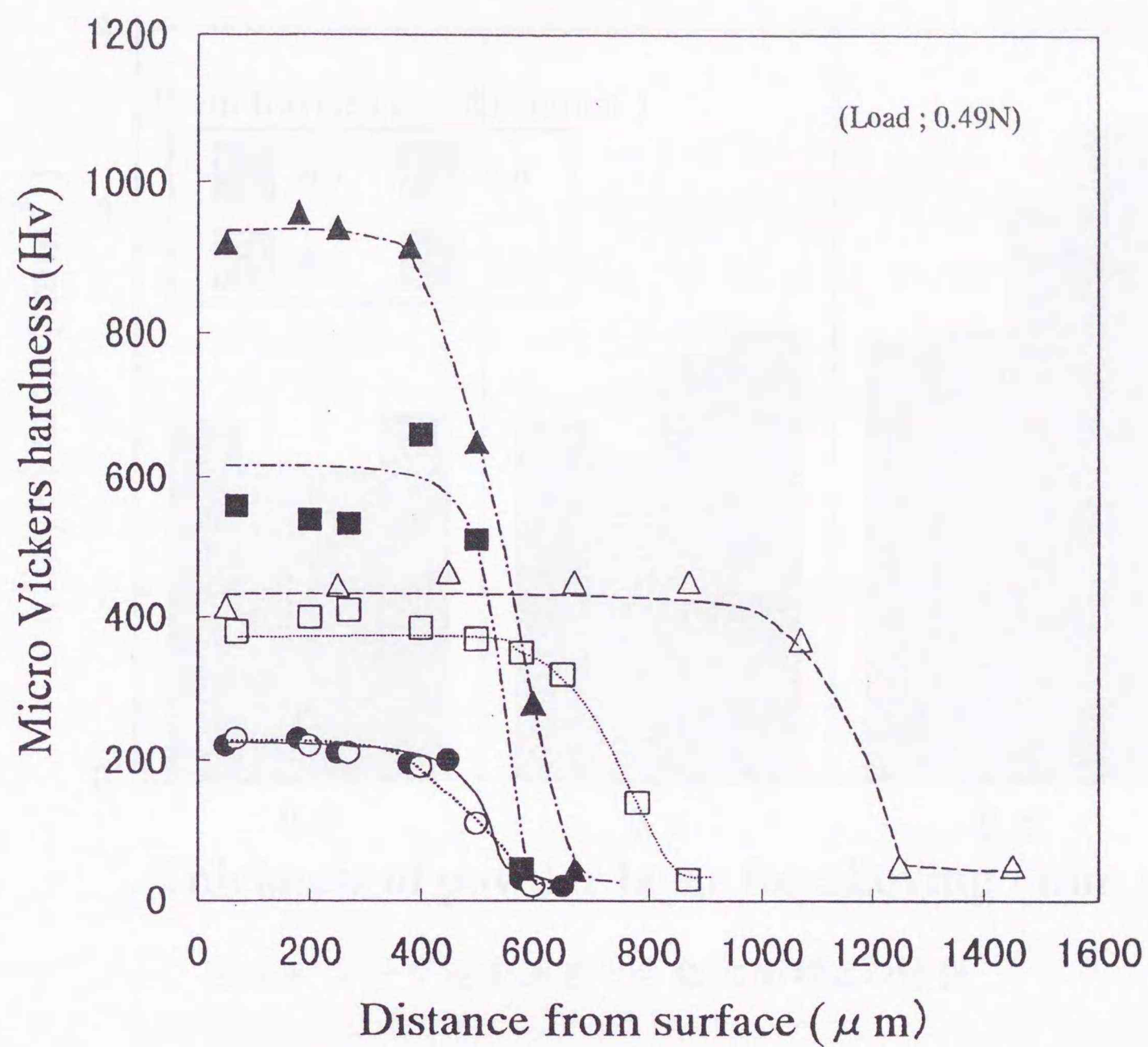
4.3.3 レーザ走査速度が合金化層の特性に及ぼす影響

図4-7に、レーザ走査速度が 0.5m/min と 1.5m/min の条件で形成した合金化層の硬さ分布を示す。粉末の塗布層厚さが 0.2mm の場合、合金化層の硬さはどちらも Hv200~250 であり、レーザ走査速度による影響は認められない。また、合金化層の厚さもレーザ走査速度による差は認められない。しかし、塗布層厚さが 0.4mm と 0.6mm の場合は、レーザ走査速度が高い 1.5m/min では、0.5m/min のときに比べて合金化層は厚くなり、硬さの値は小さくなることがわかった。図4-8は、レーザ走査速度と合金化層の横断面積との関係を示したものである。レーザ走査速度が高いほど、合金化層の面積は大きくなる傾向を示し、特に合金化粉末の塗布厚さが大きいほどその傾向は顕著であった。

以上のことから、レーザ走査速度が高いほど Al の熔融池は大きくなると推測され、その結果合金化元素が熔融池内で希釈化され、合金化層の硬さが小さくなったと考えられる。一般に、レーザ出力が同じでレーザ走査速度が高くなると、すなわち照射エネルギー密度が低くなると合金化粉末および Al 基板の熔融量は減少し、断面での合金化層の面積は小さくなると考えられる。しかし、図4-8の結果では明らかにレーザ走査速度が高いほど、合金化層の面積が大きくなっている。この原因としては、レーザ走査速度が低く、そのためエネルギー密度が極度に高くなると合金化材料および Al 基材で蒸発現象が起こり、レーザ光の吸収によって変換された熱エネルギーが蒸発熱として消費される、あるいは蒸発によって生じたプルームがレーザ光を吸収し、試料に照射されるエネルギーが低減される等の理由が考えられる。

4.3.4 合金化層でのポロシティおよびクラック

形成された合金化層中に、欠陥としてしばしばポロシティやクラックが観察された。ポロシティはレーザ出力が大きく、走査速度が小さい条件、すなわちレーザのエネルギー密度が高い条件で、しかも粉末の塗布層厚さが 0.2mm と小さいときに多く発生した。しかし、粉末の塗布層厚さが 0.4mm 以上になるとポロシティの発生はほとんど認められなくなった。また、ポロシティは図4-9に示すように、Al 基板と合金化層との境界近傍に多く観察され、その直径は数十 μm から数百 μm であった。これらのこと



Sample	Thickness of powder layer (mm)	Beam traverse speed (m/min.)
● A	0.2	0.5
○ B	0.2	1.5
■ C	0.4	0.5
□ D	0.4	1.5
▲ E	0.6	0.5
△ F	0.6	1.5

Laser power : 2.4kW

図 4-7 レーザ走査速度と硬さ分布との関係

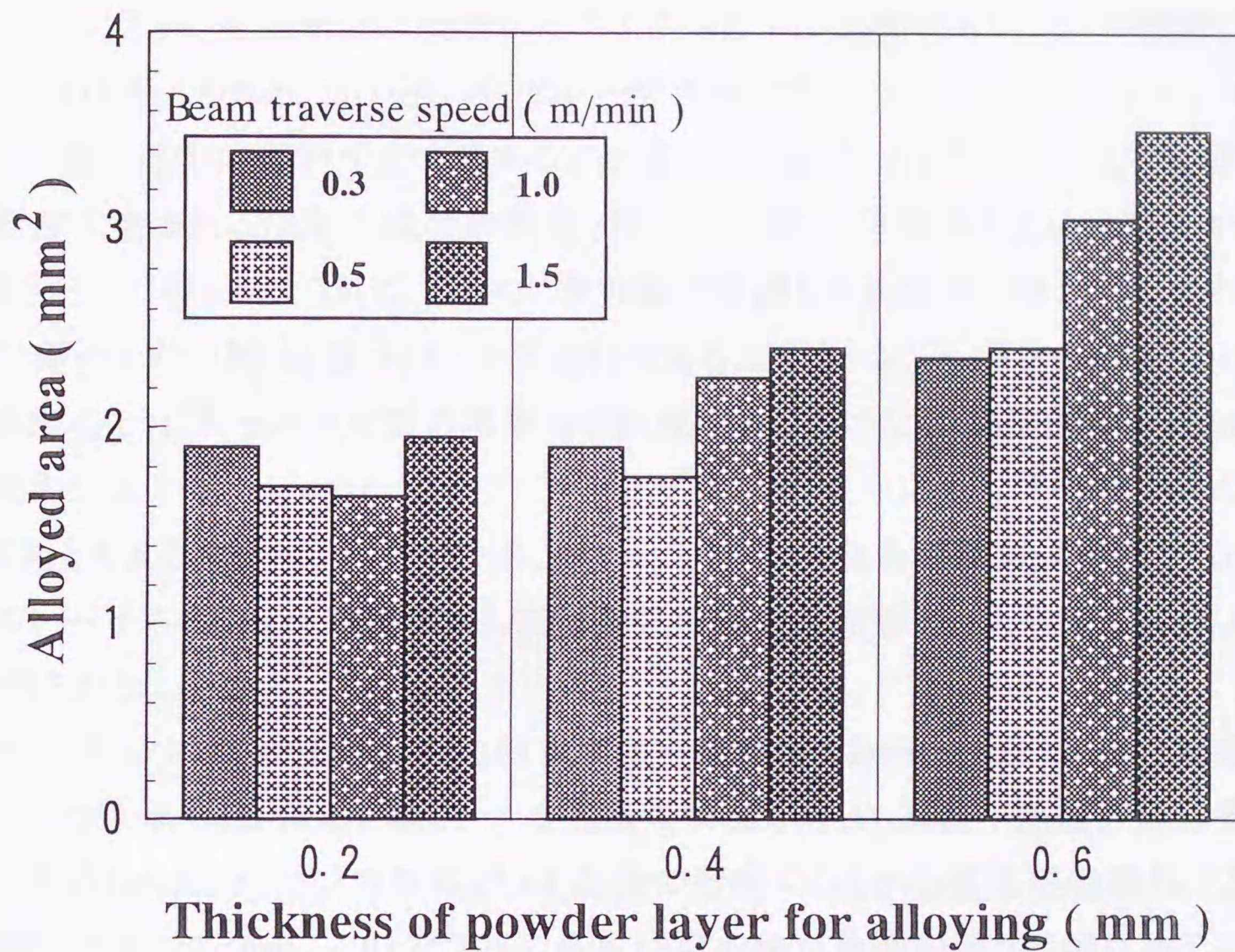
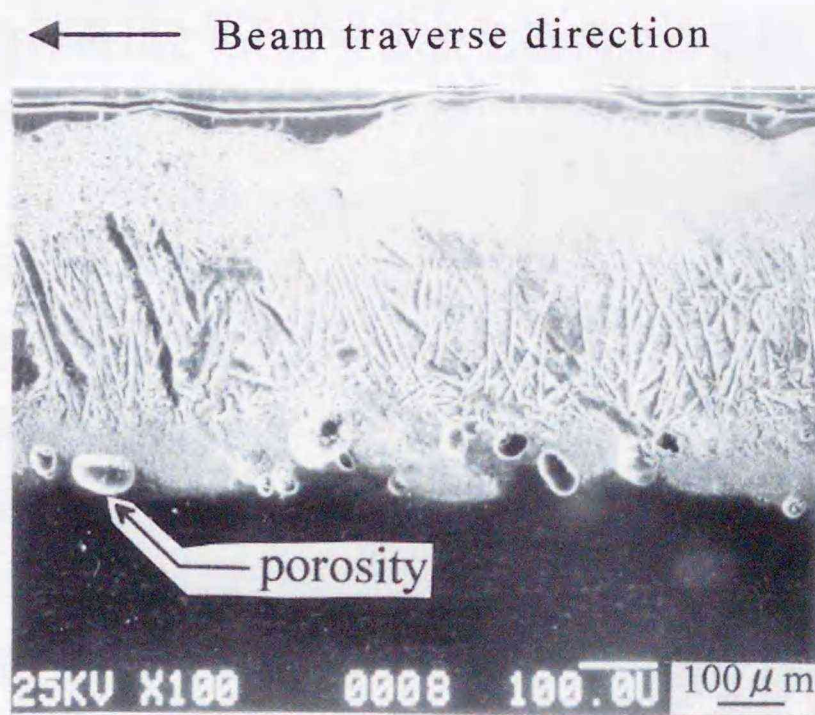


図 4-8 レーザ走査速度と合金化面積との関係



Laser power : 2.4kW
 Beam traverse speed : 0.5m/min
 Thickness of powder layer: 0.2mm

図 4-9 合金化層中のポロシティー(SEM 像)

から、ポロシティの発生原因は照射レーザーエネルギーが過剰であり、Al が沸騰、蒸発したためと考えられる。その他、Al のレーザー溶接で報告されているポロシティの発生原因、例えば①Al 基材中の水素あるいは基材表面に付着した水分による影響²⁾、②基材中に含まれる合金化成分の蒸発、固化した痕³⁾、③空気あるいはアシストガスの巻き込み⁴⁾等も考えられる。しかし、本実験で使用した基材が水素および含有合金化元素の少ない純 Al 系 1050 の圧延材であること、さらにレーザーアロイングではレーザー溶接のようにキーホール型の熔融池を形成するのではなく、熱伝導型の熔融池を形成することから、レーザーアロイングにおけるポロシティ発生主な原因は Al の沸騰、蒸発と考えられる。以上のことから、ポロシティのない合金化層形成のためには、一定のレーザーエネルギー密度に対して合金化粉末の塗布層厚さを調整すればよいことが明らかとなった。

一方、クラックについては、合金化粉末の塗布層厚さ 0.2mm では、ほとんど観察されなかったが、0.4mm 以上になると合金化層の表面から Al 基板へ垂直方向にその発生が認められた。クラックの形態が Al 合金の溶接でみられる高温凝固割れ⁵⁾とほとんど同じであることから、このクラックの発生は熔融部が急冷凝固する際に生じる熱応力が主な原因であると考えられる。さらに、クラックの感受性については合金化層の組織による影響、例えば硬くて脆い Al_3Ni_2 ($\text{Hv}1100^{1)}$ などの金属間化合物や Al_2O_3 ($\text{Hv}1600 \sim 2300^{6)}$ の晶出とそれらの合金化層内での不均一分布が影響していると考えられる。以上のことから、硬く、しかもポロシティのない合金化層を形成するためには、合金化粉末の塗布層厚さを大きくすればよいことがわかった。しかし、合金化層の硬さが Hv300 以上になるとほとんどの合金化層でクラック発生が認められた。この結果は、李らが行った Ni 粉末を用いたプラズマアークによる合金化層形成実験の報告⁷⁾とほぼ一致する。

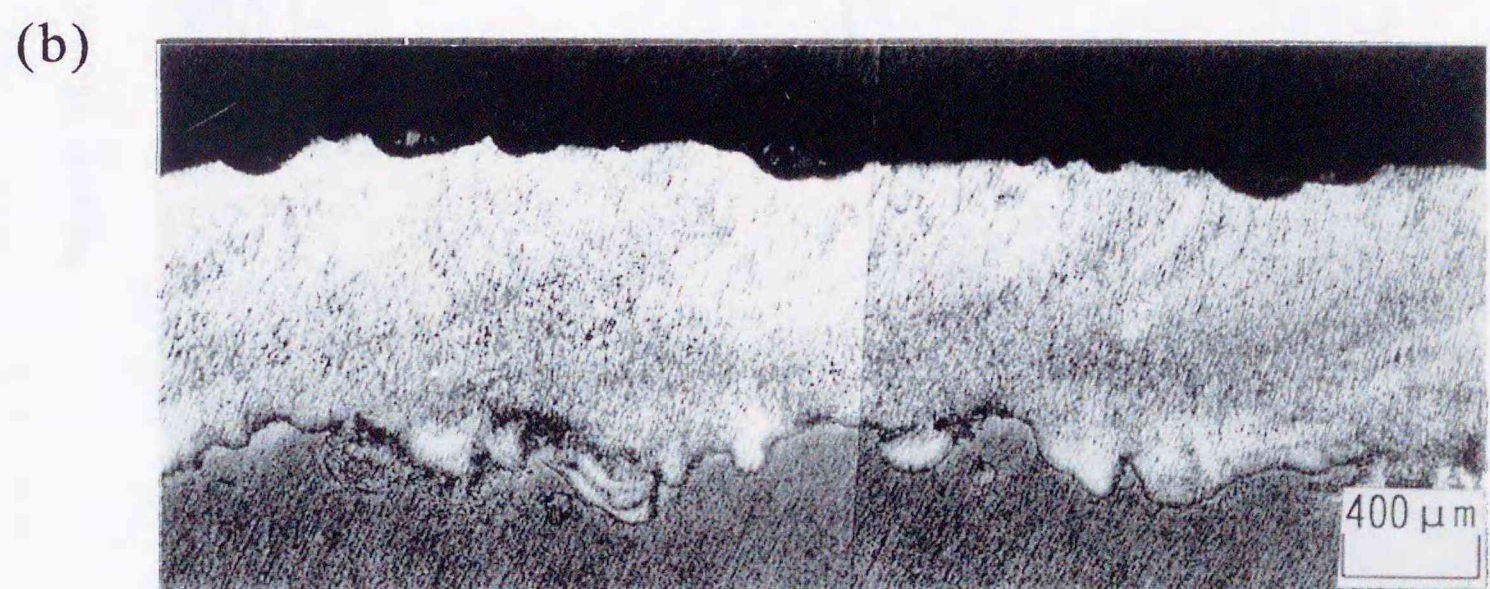
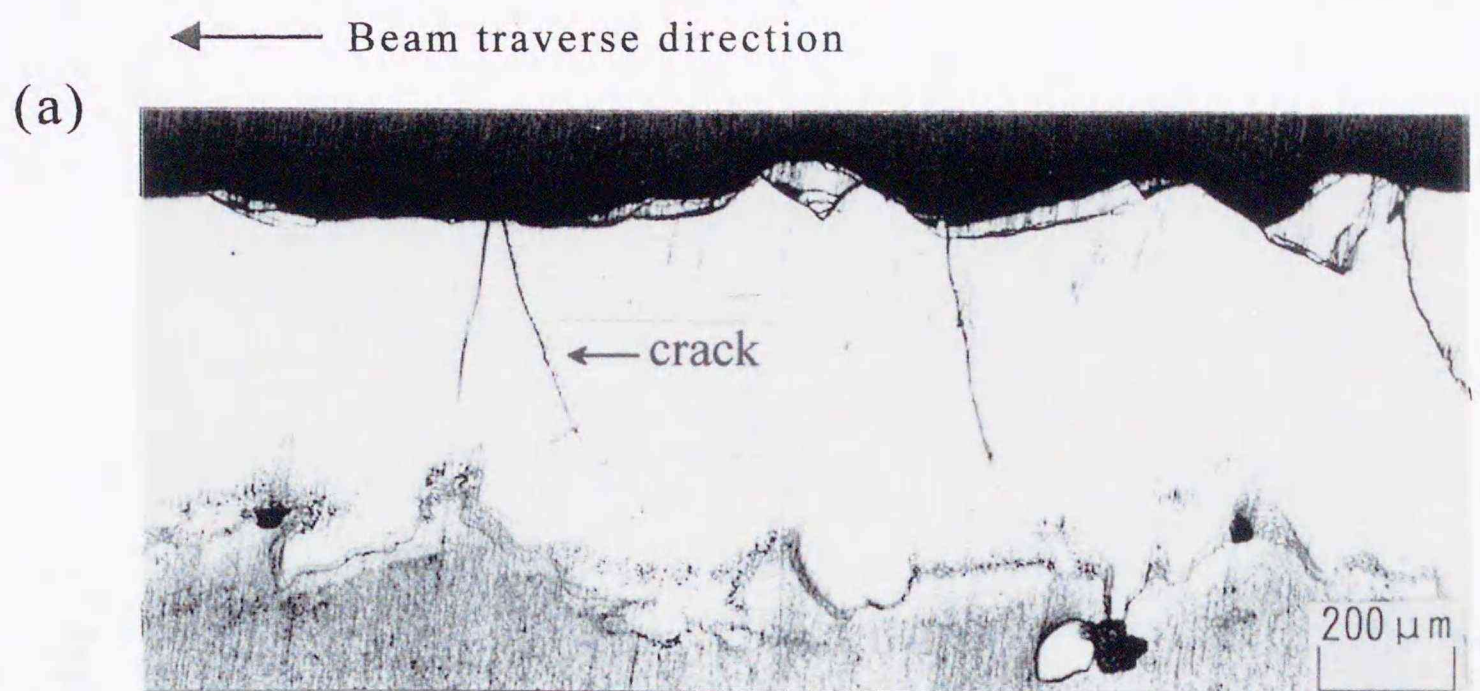
クラックの発生が、熔融部の急冷凝固による熱応力が原因となっている以上、クラックを発生させずに Hv300 以上に合金化層を硬質化させることは非常に難しいとされてきた。そこで、本研究では熔融部の急冷凝固を緩和してクラックの発生を抑制するため、基板をホットプレート上で 473K に加熱(予熱)して、レーザーアロイング実験を行った。

図4-10、図4-11に、その結果を示す。図4-10の断面写真から、予熱によるクラック発生抑制効果が明らかである。しかし、図4-11の結果から、硬化層の厚さは増

加するが、その硬さは低下することがわかる。これは、予熱によって Al の熔融池が拡大され、合金化元素の希釈化が生じたためである。図4-11の結果は、図4-7に示したレーザ走査速度の増加による合金化層硬さの減少と似た傾向を示した。

本研究では、 TiO_2 -50Ni 複合粉末を用いて、さらに予熱を行うことにより、レーザ出力 2.4kW、ビーム走査速度 0.5m/min の条件で、ポロシティおよびクラックがなく、しかも均一な組織で、最大厚さ 0.7mm、最大マイクロビッカース硬さ(Hv) 500 の合金化層を形成することができた。この合金化層は、これまでの研究⁸⁾(表1-9)によるものと比較して、厚膜で、高硬度である。

なお、複合粉末利用によって形成された合金化層の微細組織、すなわち Al と Al_3Ni の共晶組織(図3-5(b)、図4-4(a))は、Ni 粉末を用いた場合の組織(図3-5(c))⁹⁾と比べ、非常に微細であった。これは、熔融池の凝固過程で高融点の Al_3Ti が最初に晶出して核を生成することにより、遅れて晶出する Al_3Ni のデンドライト成長および粗大化を抑制した¹⁰⁾ためと考えられる。このように、合金化層を構成する金属間化合物の種類が複数存在することは、組織の微細化をもたらし、その結果合金化層の機械的性質(靱性、耐摩耗性)を向上させる効果があると推測される。

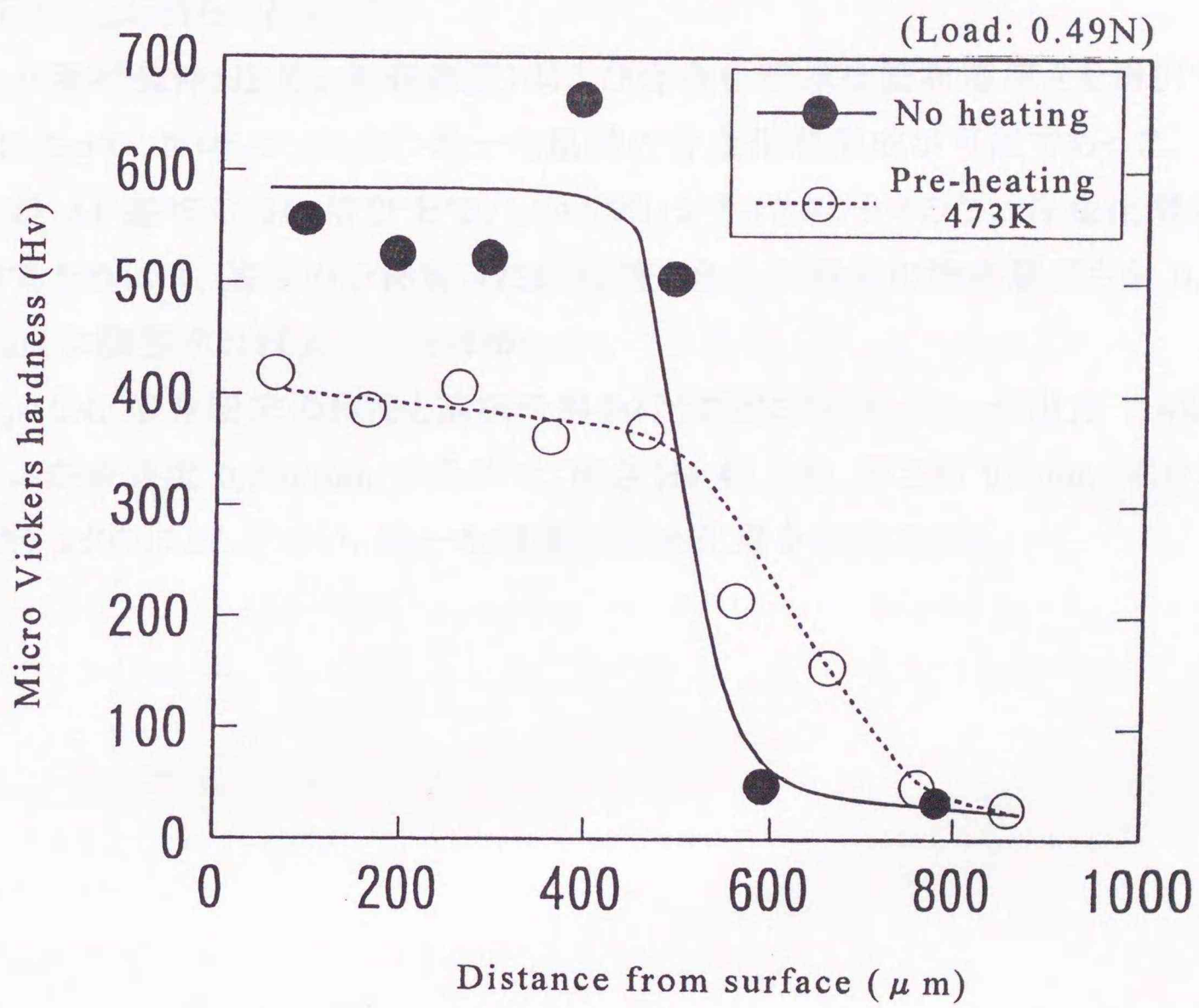


Pre-heating 473 K

(No etching)

Laser power : 2.4kW
 Beam traverse speed : 0.5m/min
 Thickness of powder layer: 0.6mm

図 4-10 予熱によるクラック抑制効果,
 (a)予熱なし,(b)予熱あり.



Laser power : 2.4kW
 Beam traverse speed : 0.5m/min
 Thickness of powder layer: 0.4mm

図 4-11 予熱と合金化層の硬さ分布との関係

4.4 結言

TiO₂-50Ni 複合粉末を用いて、その塗布層厚さおよびレーザー照射条件を変えてアロイング実験を行い、形成された合金化層の組織、硬さ、厚さを調べた。また、クラック、ポロシティといった欠陥の発生する原因とその抑制法について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) レーザー照射条件(出力、走査速度)および合金化粉末の塗布層厚さを選択することによって、ポロシティのない均一な組織の合金化層形成が可能であった。
- (2) 硬さが Al 基板の 10 倍以上で、しかもポロシティとクラックのない合金化層を形成するためには、基板の予熱を 473K 程度、合金化粉末の塗布層厚さを 0.4～0.6mm に調整すればよいことがわかった。
- (3) TiO₂-50Ni 複合粉末の利用と基板予熱を行うことによって、レーザー出力 2.4kW、ビーム走査速度 0.5m/min の条件で、硬さ Hv 約 500、厚さ約 0.7mm、ポロシティ、クラックのほとんどない、均一な組織の合金化層を形成できた。

第4章の参考文献

- 1) L.F.Mondolfo; Aluminium Alloys, Structure and Properties, p.338
(Butterworths, 1976)
- 2) I.Masumoto, M.Kutsuna, J.Suzuki; Proc.of The 5th Int. Sym. of the Japan
Welding Society, p.23(1990)
- 3) A.Blake, J.Muzumder; Proc.of ICALEO '82, **31**, p.33(1982)
- 4) 片山聖二; 第 26 回レーザー熱加工研究会論文集, 150(1991)
- 5) 片山聖二, C.D.Lundin; 第 24 回レーザー熱加工研究会論文集, 1(1990)
- 6) 鈴木明; 新素材・新材料のすべて, p.118(日刊工業新聞社, 1986)
- 7) 李揆千, 中田一博, 李暎浩, 松田福久; 高温学会誌, **17**, 191(1991)
- 8) S.Jobez, J.M.Pelletier, A.B.Vannes; Proc.2nd IFHT Seminar "Surface
Engineering with High Energy Beams", p.317(1989)
- 9) N.Pirch, G.Backes, E.W.Kreutz, X.He, A.Weisheit, B.L.Mordike; Proc.Section
D-ICALEO 1998, p.189(1998)
- 10) 岩佐孝, 郡司貴浩, 岡部伸治, 渡部直也; 第 28 回レーザー熱加工研究会論文
集, 109(1992)

第5章 合金化層の耐摩耗性の評価

5.1 緒言

第3章および第4章において、 TiO_2 -Ni 複合粉末を用いたレーザアロイングでは、 TiO_2 のレーザ光に対する高い吸収特性と Ni の Al に対する高い反応特性の相乗効果によって、厚さおよび組織の均一な合金化層が形成されること、さらに、基板の予熱と合金化粉末の塗布層厚さを調整することによって、合金化層中のクラックおよびポロシティの発生は抑制可能であることを明らかにした。

本章では、レーザアロイングによって Al 表面に形成された合金化層の耐摩耗性について述べる。レーザアロイングによる Al の表面改質技術を実用化し、広く普及していくためには、形成された合金化層の機械的性質、特に耐摩耗性を評価することは、非常に重要である。本研究では、大越式すべり摩耗試験機を用いて合金化層の摩耗特性を評価した。この試験方法は、すべり速度や荷重を簡便に変えることが可能であるため、他の試験法より迅速に表面改質層のすべり摩耗特性と荷重特性を評価できる。比較材料として Al 基材と熱処理された炭素鋼を用いて、摩耗実験を行った。

5.2 実験方法

5.2.1 試料

基板は、これまでの実験と同様に純 Al 系 A1050 (試料寸法 $100 \times 50 \times 10\text{mm}$) を用いた。研磨された基板表面に、スリット幅 10mm、厚さ 0.6mm と 0.9mm、2種類のプラスチック板をマスクとして用いて、 TiO_2 -50Ni 複合粉末 (重量比で $\text{TiO}_2:\text{Ni}=1:1$) を塗布した。さらに、塗布した粉末にエタノールをしみこませて粉末を固着させ、乾燥後マスクを取り除き、次にこれをホットプレート上に置き、その表面に放物面鏡によって集光したレーザビームを照射した。レーザアロイングには、図2-6に示した装置を使用した。

図5-1に示すように、レーザビームの走査は、まず1パスの熔融ビード長さが約40mm になるよう X-Y テーブルを移動させ、次にレーザビームの走査位置を1mm ず

れるよう X-Y テーブルを移動させた。これを連続的に繰り返すことによって、熔融面積を拡大させた。レーザ照射条件は、スポット径 2mm、レーザ出力 2.4kW、走査速度 0.5m/min、一定とした。合金化層の急冷によって起こるクラック発生を抑制するため、ホットプレートにより基板を 473K に予熱した。なお、シールドガス、アシストガスは用いず大気中でレーザ照射を行った。

レーザ照射後の Al 基板を試料寸法 $20 \times 50 \times 10\text{mm}$ に切断し、その表面をエメリ一紙 #1500 まで研磨し、その後アセトン脱脂、乾燥した。比較材料として用いた、未処理の Al 基板と熱処理された炭素鋼板 (S55C、ソルバイト組織) に対しても、同様の表面調整を行った。

図 5-2 に、摩耗実験用に作製した合金化層の断面組織を示す。形成された合金化層は、Al 基板との界面で一部大きなうねりが認められるが、ポロシティ、クラックなどの欠陥がほとんどない、ほぼ均一な組織であった。図 5-2(a)(b) に示した各右側の写真は、左側写真の矢印部分での拡大写真である。粉末の塗布厚さが 0.6mm では、合金化層の下部で大きく成長した Al_3Ti のデンドライトが観察された (図 5-2(a))。一方、塗布層厚さが 0.9mm では、合金化層の大部分がデンドライトとなった (図 5-2(b))。合金化層のマイクロビッカース硬さを測定した結果、(a) は Hv180~220、(b) は Hv450~500 であった。

図 5-3 は、図 5-2(a)(b) で示した矢印部分での微小部 X 線回折パターンである。(a)(b) とともに、Al、 Al_3Ni 、 Al_3Ti のピークが認められたことから、どちらの合金化層も Al と Al_3Ni の共晶がマトリックスとなり、初晶の Al_3Ti が分布した組織であると考えられる。従って、(a)(b) での硬さの違いは、合金化層中での Al_3Ni と Al_3Ti の晶出量の違いによると考えられる。表 5-1 に、摩耗実験に用いた試料の種類とマイクロビッカース硬さを示す。

5.2.2 摩耗実験

図 5-4 に、合金化層の耐摩耗性を評価するために用いた大越式すべり摩耗試験機の概略図を示す。この実験では、試料表面に回転円盤 (直径 30mm、厚さ 3mm、工具鋼 SKD11 調質材、硬さ HCR63、 $R_{\text{max}} 1.01 \mu\text{m}$) を押しつけ、大気中、無潤滑下で試料を摩耗させた。実験条件は、すべり距離を 66.6m 一定とし、すべり速度を 0.054、0.099、0.208、0.51、1.97、3.62m/s の 6 条件、荷重を 20.6、31.4、61.7、

123.5N の4条件とした。摩耗実験中、試料の温度を測定した。測定位置は、試料側の摩擦面から1mm内側とし、そこにK熱電対(CA)を裏面から挿入、固定した。摩耗実験後、試料の摩耗体積を測定し、比摩耗量(mm^3/Nm 、単位荷重と単位すべり距離あたりの摩耗体積)を算出した(図5-5)。さらに、摩耗粉の観察と分析、および試料あるいは相手材(回転試験片)での摩擦面の観察と分析を SEM-EDX により行った。

5.3 結果および考察

5.3.1 合金化層のすべり速度特性

図5-6と図5-7は、荷重が20.6N一定で、各すべり速度における回転円盤の摩耗増減量と試料の比摩耗量を示したものである。図5-6から、試料が炭素鋼の場合、回転円盤の摩耗量が他の試料に比べ多いことがわかる。これは、両方の摩擦面から微小な酸化鉄が摩耗粉として排出されているためであると考えられる。これに対して、他の試料では摩耗量が少ない。これは、軟質で、かつ鋼と凝着性の高いAlが摩耗粉となり、回転円盤に移着したためと考えられる。

一般に、乾燥摩耗条件下において、比摩耗量が $1 \times 10^{-5}(\text{mm}^3/\text{Nm})$ 以下であれば、その材料は耐摩耗性が良いと評価される¹⁾。この基準に従うと、図5-7の結果から、調質された炭素鋼は、すべり速度1.97m/sの条件を除けば、耐摩耗性が良いと判断される。Al基板の場合、他の試料に比べ摩耗量が非常に多いが、これはAl基板の硬さがHv約30と小さいためであることは明らかである。一方、硬さの異なる2種類の合金化層の場合は、2種類の試料間で有意差は認められず、いずれも0.51m/s以下の低速度域でやや摩耗量が多く、高速度域で少ないという特徴を示した。

この大越式すべり摩耗試験において、0.1m/s以下の低速度域では回転円盤から $1\mu\text{m}$ 以下の赤褐色または褐色の酸化鉄(Fe_2O_3 または Fe_3O_4)が摩耗粉となって排出され、さらに0.1m/s以上の高速度域になると、摩耗粉は黒褐色または黒色で $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の他、数 μm の塊状のものも観察されるようになり、同時に、試料あるいは回転円盤の摩擦面では、摩耗粉と相手材からの移着物が観察されるようになることが報告されている²⁾。また、この摩耗粉は非常に硬い(Fe_2O_3 : Hv505~1100、

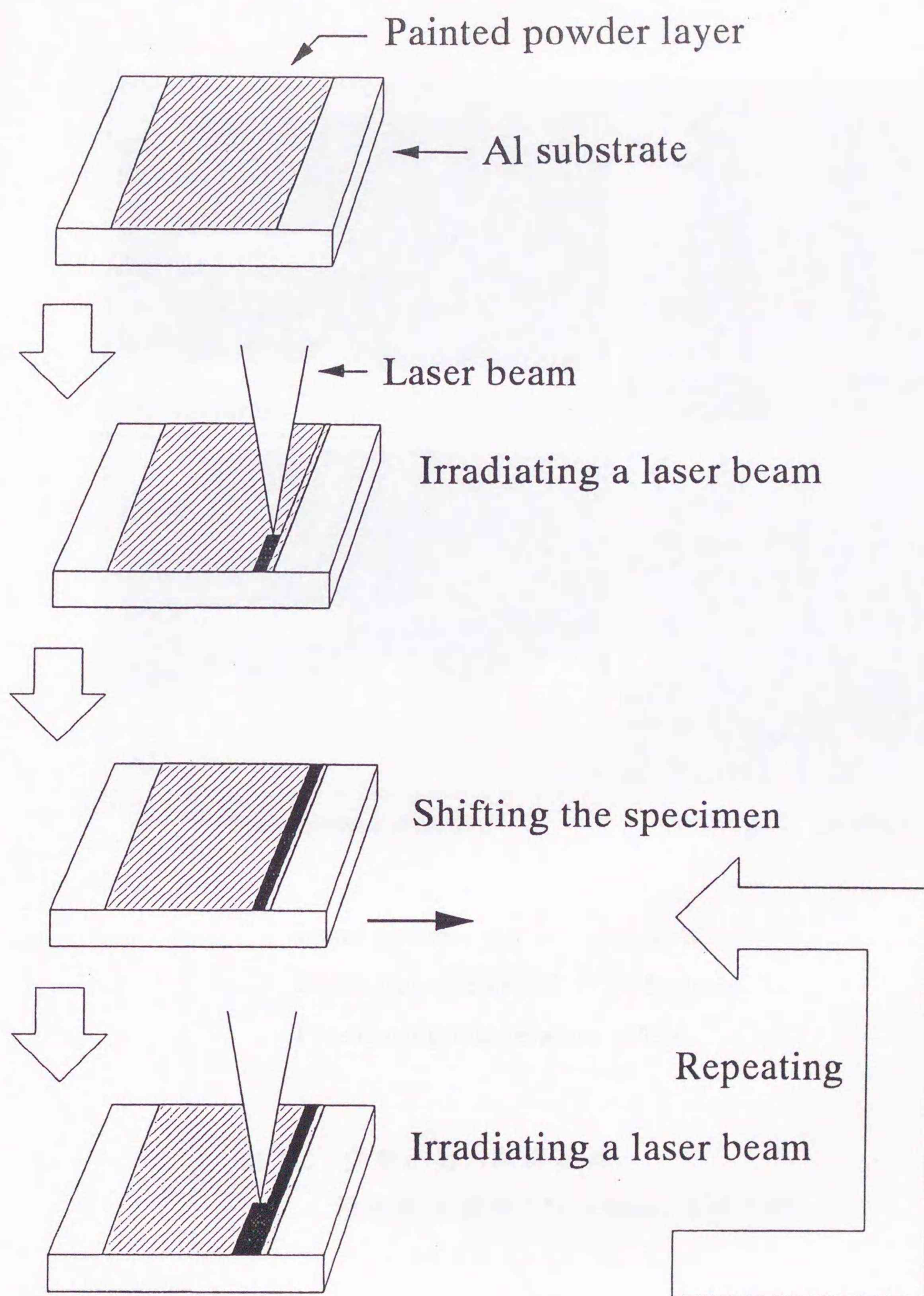
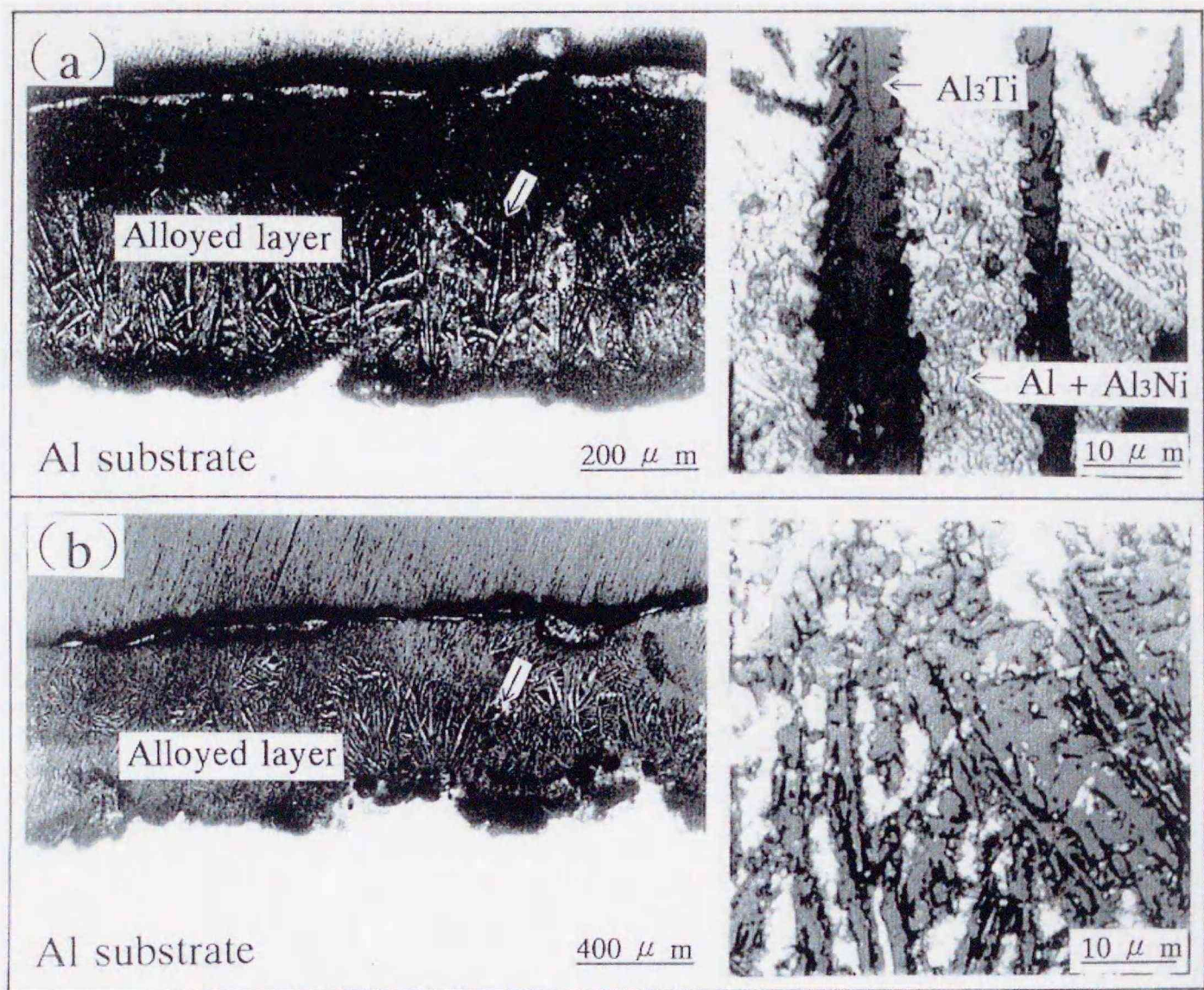


図 5-1 摩耗実験用試料の作製方法



← Beam traverse direction

(enlarged photo.)

Laser power : 2.4kW

Beam traverse speed : 0.5m/min

Pre-heating temperature : 473K

図 5-2 合金化層の断面組織，
粉末塗布層厚さ(a)0.6mm, (b)0.9mm.

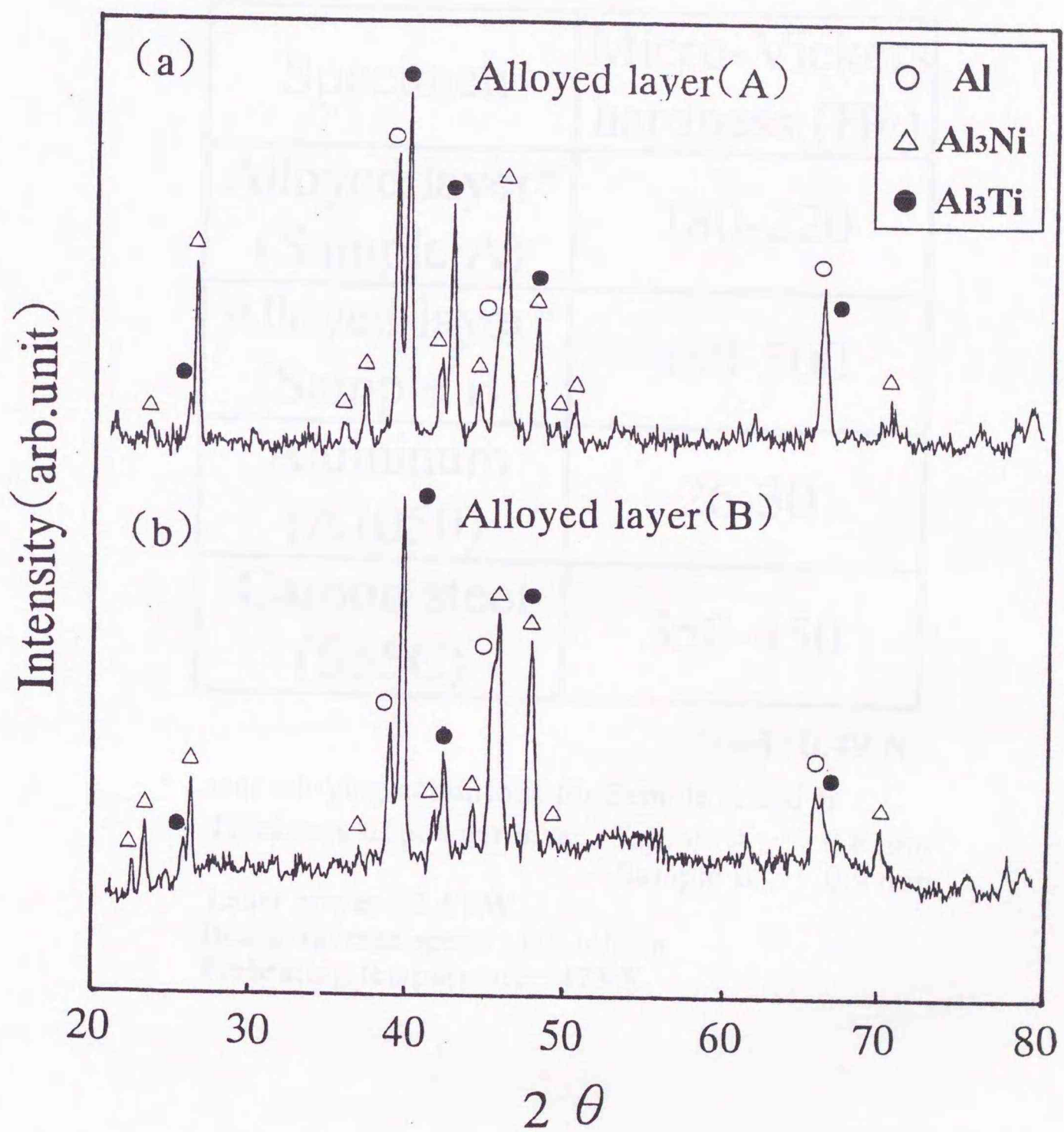


図 5-3 合金化層の微小X線回折パターン,
(a)図 5-2(a), (b)図 5-2(b)に対応する.

表 5-1 摩耗実験用試料の硬さ

Specimen	Micro-Vickers hardness (Hv)
Alloyed layer* (Sample A)	180-220
Alloyed layer* (Sample B)	450-500
Aluminum (A1050)	26-30
Carbon steel (S55C)	350-450

Load : 0.49 N

* Laser alloying conditions for Sample A and B
 Thickness of powder layer : Sample A ... 0.6 mm
 Sample B ... 0.9 mm

Laser power : 2.4 kW
 Beam traverse speed : 0.5 m/min
 Preheating temperature : 473 K

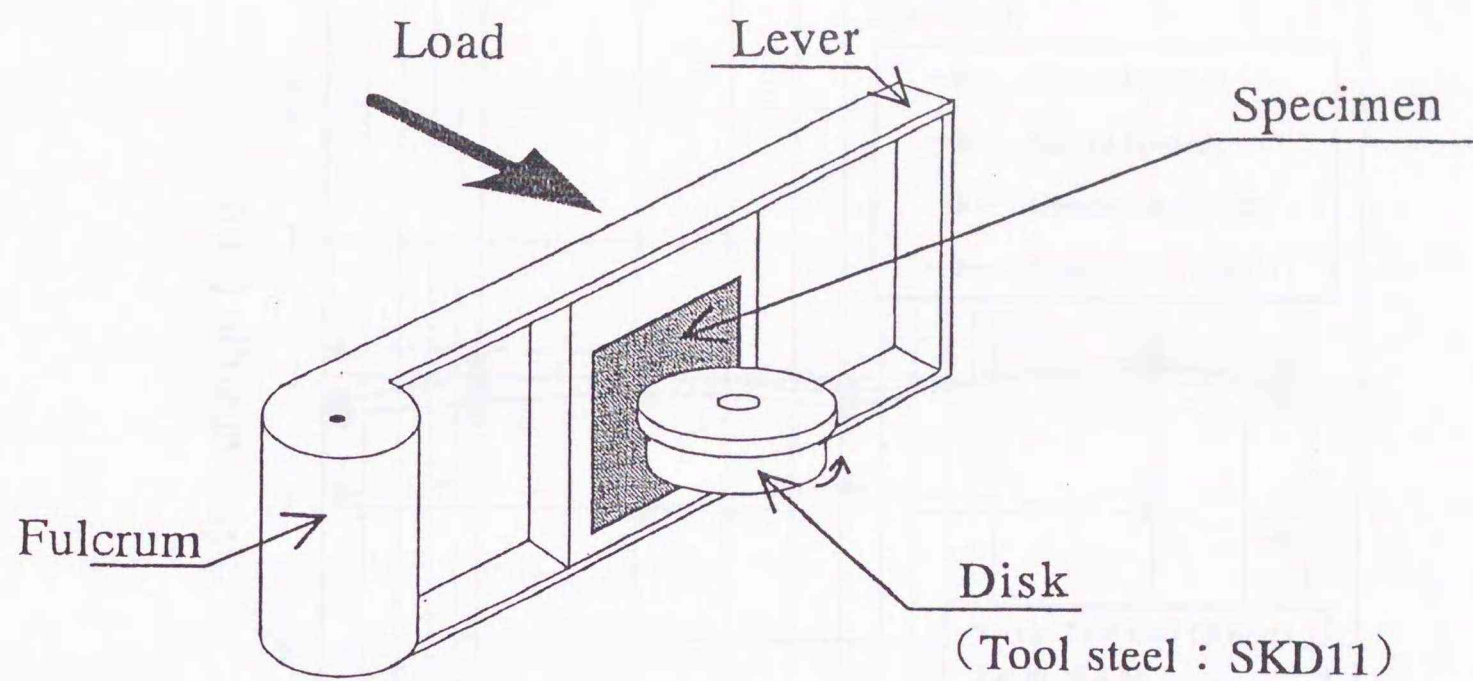
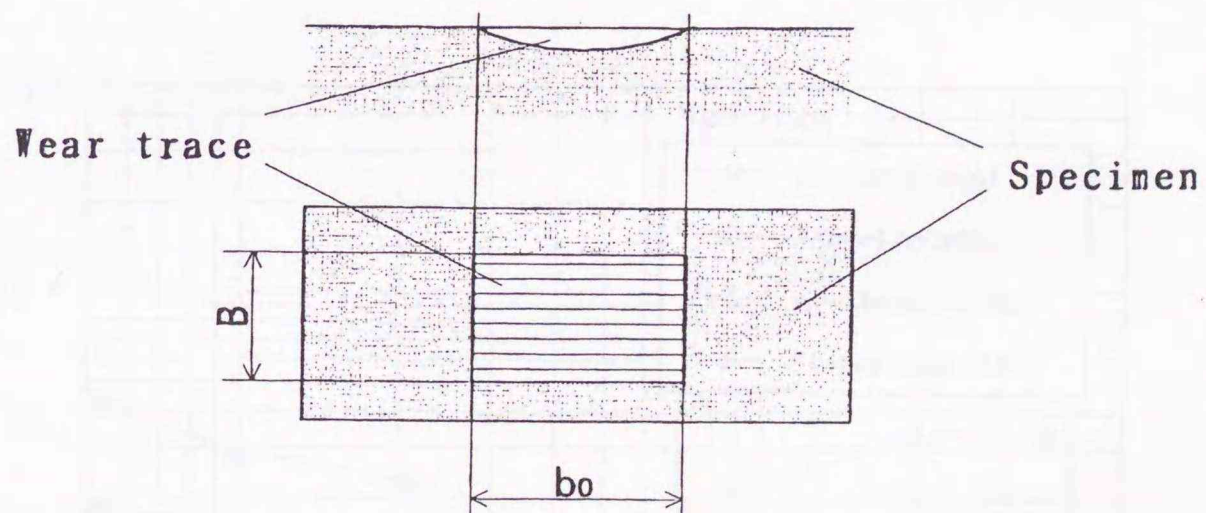


図 5-4 摩耗実験の概略図



Specific wear amount (W_s) :

$$W_s = \frac{B \cdot b_0^3}{4D \cdot P_0 \cdot l_0} \text{ (mm}^3\text{/N} \cdot \text{m)}$$

B : Width of rotating disk

b_0 : Width of wear trace

D : Diameter of rotating disk

P_0 : Load

l_0 : Friction distance

図 5-5 比摩耗量の測定

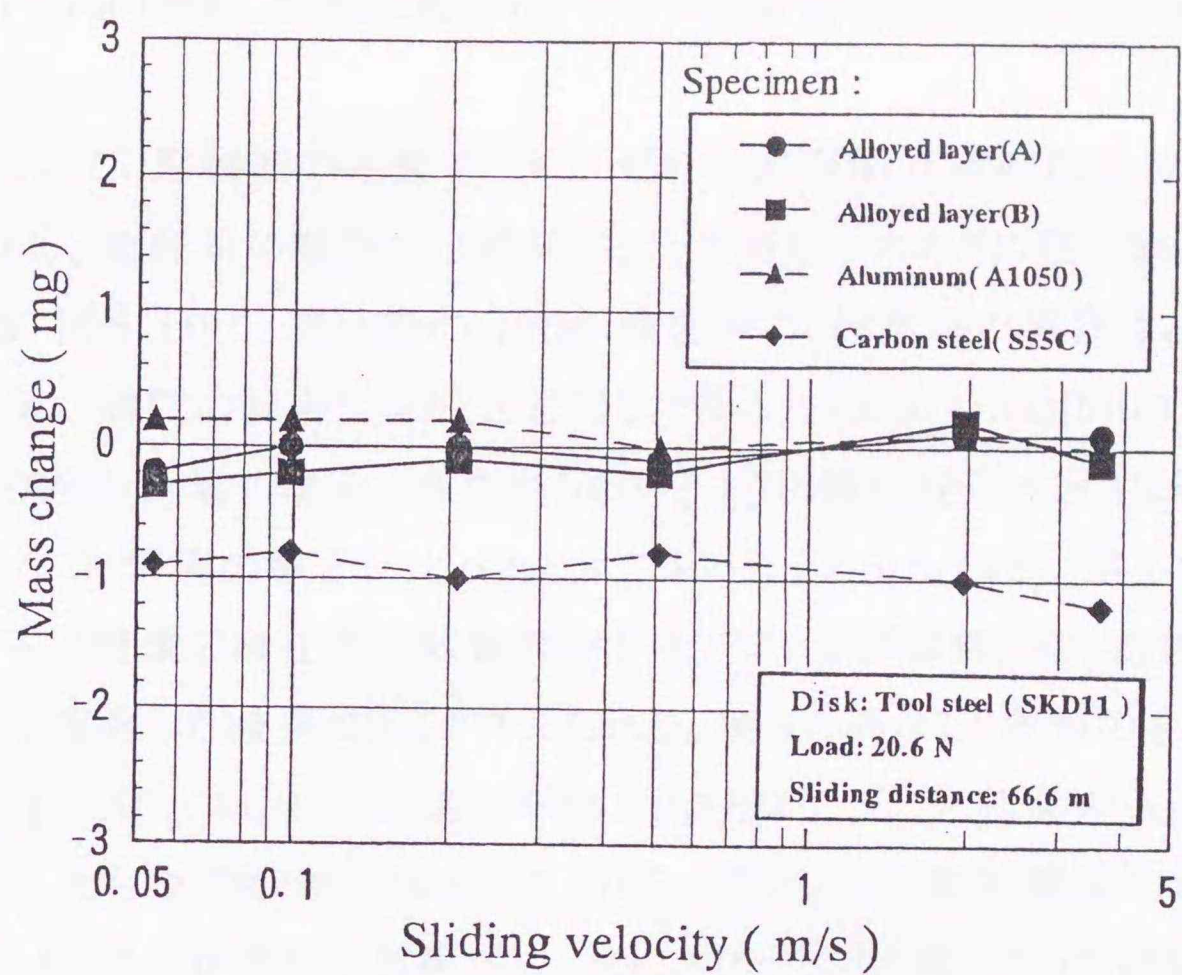


図 5-6 回転円盤の摩耗増減量(すべり速度特性)

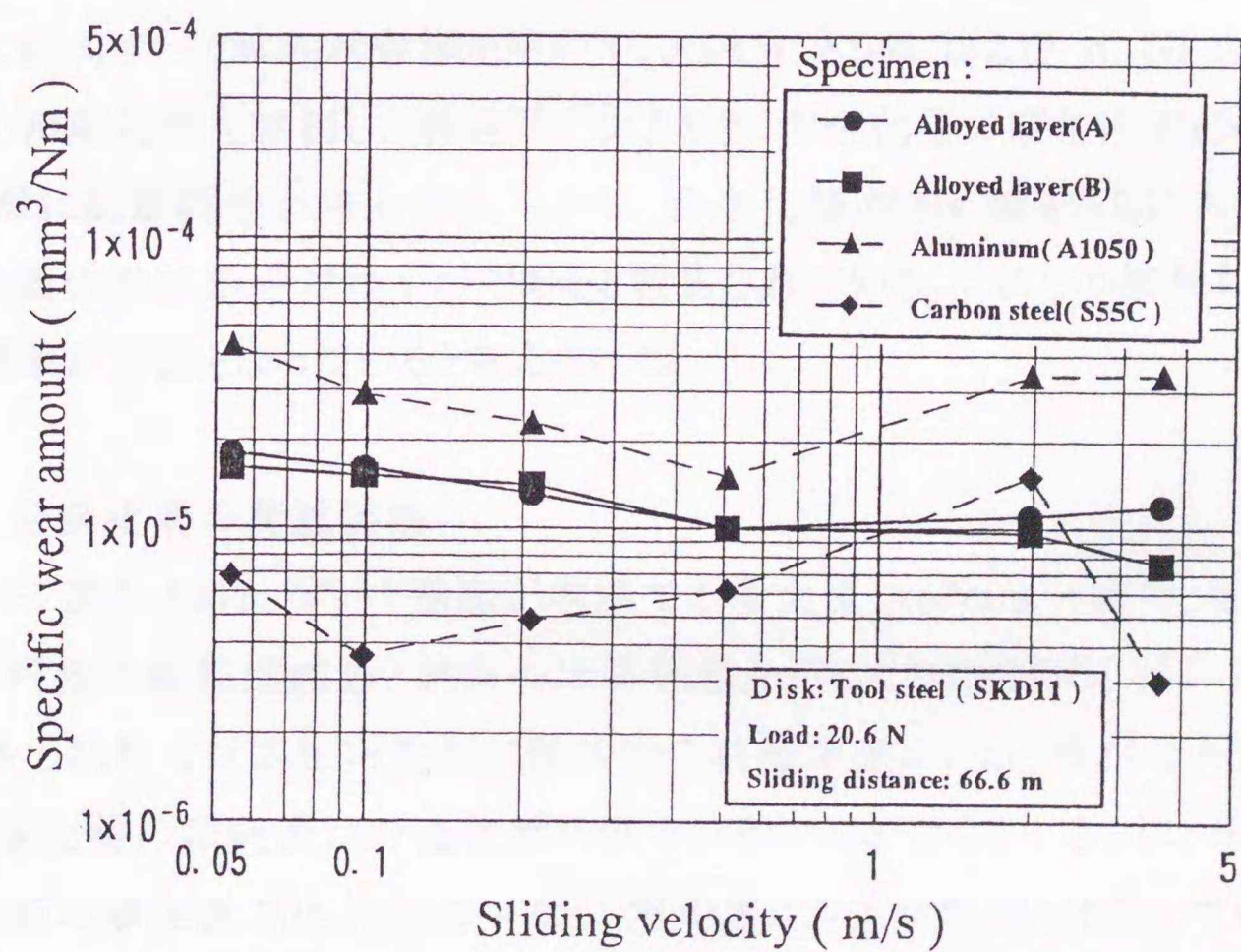


図 5-7 試料の比摩耗量(すべり速度特性)

Fe_3O_4 :Hv480~740)ため、試料に対してアブレシブ摩耗をもたらすことが報告されている³⁾。

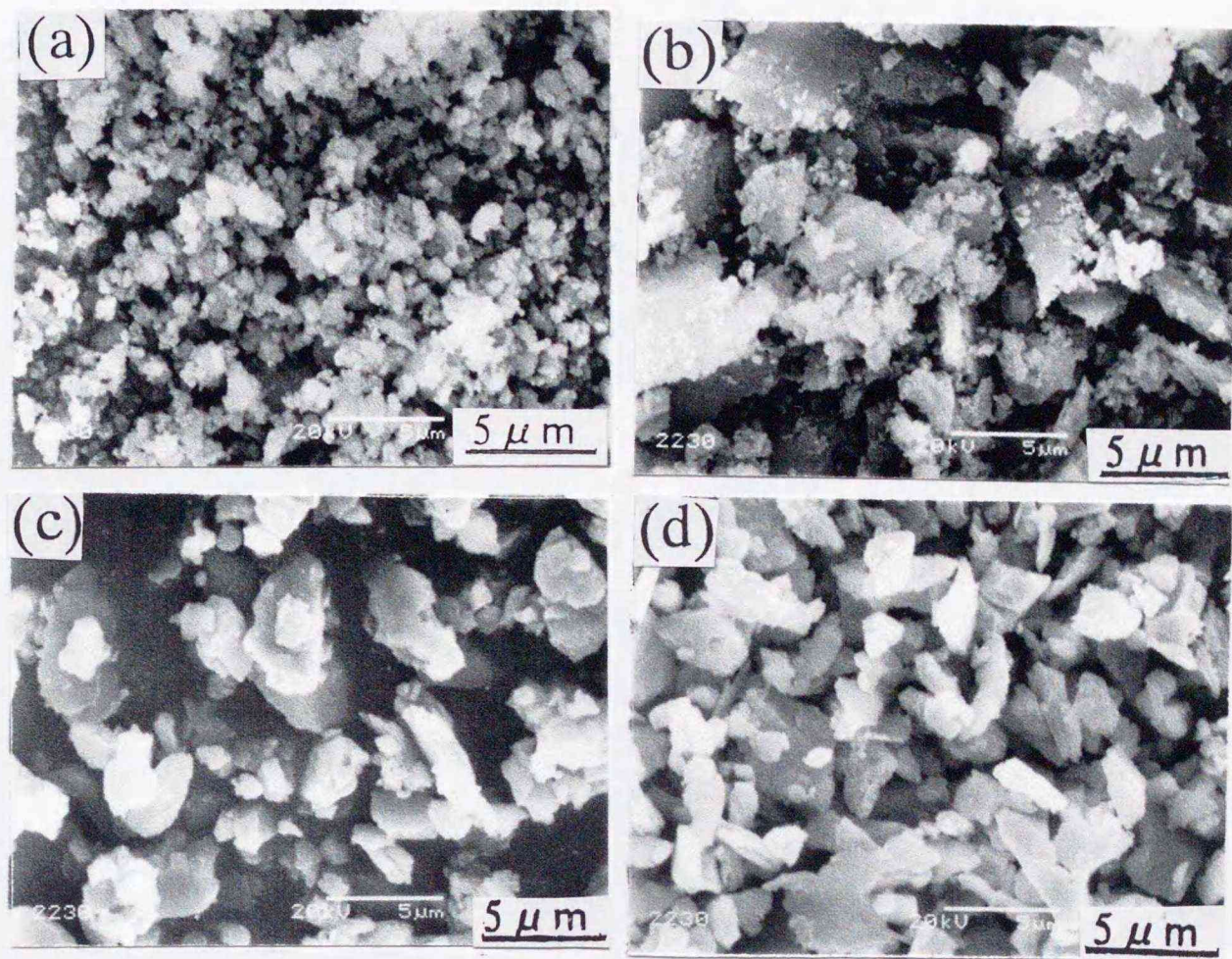
本実験において、摩擦面の観察ではそれぞれの試料間で大きな違いは認められなかった。しかし、摩耗粉の観察では試料によって形状、大きさに差が認められた。図5-8、図5-9、図5-10に、摩耗粉のSEM像を示す。炭素鋼の場合は、摩耗粉の色、大きさともに、前記の報告²⁾とほとんど同じであった(図5-10(a)(b)(c))。しかし、Al基板および合金化層の場合、写真からわかるように摩耗粉の大きさは数 μm 程度のものが多く、炭素鋼の場合に比べると大であった(図5-8(a)(b)、図5-9(a)(b))。これは、微粒子で硬質の酸化鉄が軟質のAlをアブレシブ摩耗させ、次に、摩耗粉同士が凝集し、成長した結果であると考えられる。硬さの異なる2種類の合金化層の組織は、いずれもAlと Al_3Ni の共晶がマトリックスとなり、そこに初晶の Al_3Ti のデンドライトが分布したものであった。以上のことから、アブレシブ摩耗環境においては、始めに軟質のAl部分が選択的に摩耗し、次にスケルトン状態となった硬質の Al_3Ni と Al_3Ti が摩擦によって容易に脱落するという摩耗機構(図5-11)が考えられる。そのため、図5-7の結果において硬さの異なる2種類の合金化層(A)(B)間で、摩耗量に差が認められなかったと推定した。

同じ大越式すべり摩耗試験機を用いて、Al-Cu、Al-Si および Al-Ni の共晶系合金化層の耐摩耗性を評価した報告^{4)、5)}によると、合金化層の硬さがHv200以上になると急激に耐摩耗性が向上する。しかし、合金化層のHv値をさらに大きくしても、その摩耗量の減少割合はわずかであると報告されている。これらの結果も、上記ような摩耗現象が原因となっていると考えられる。

5.3.2 合金化層の荷重特性

図5-12、図5-13は、すべり速度が本機での最大値3.62m/s一定で、各荷重における回転円盤の摩耗増減量と試料の比摩耗量を示したものである。図5-12から、炭素鋼以外の試料では回転円盤側に摩耗粉の移着現象があると推定できる。図5-13から、合金化層の摩耗量は合金化層の硬さが高いほど少ない。さらに、その摩耗量はAl基板の摩耗量よりも非常に少なく、熱処理された炭素鋼と比較しても、高荷重条件では少ないことが明らかとなった。

摩耗現象を推定するため、摩擦面近傍の温度測定と回転円盤側摩擦面の顕微



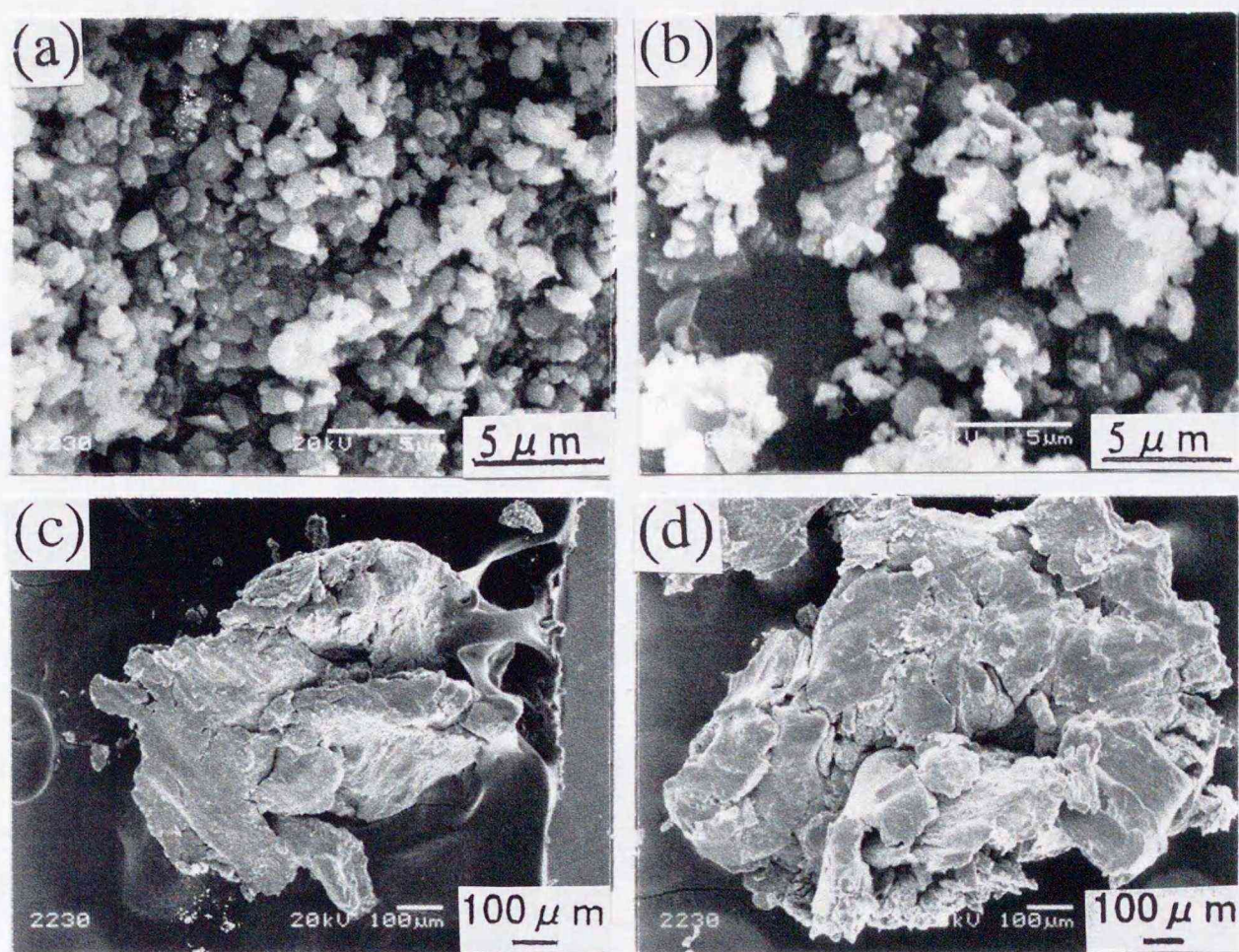
(a) Sliding velocity: 0.054 m/s, Load: 20.6 N

(b) Sliding velocity: 0.51 m/s, Load: 20.6 N

(c) Sliding velocity: 3.62 m/s, Load: 20.6 N

(d) Sliding velocity: 3.62 m/s, Load: 123.5 N

図 5-8 合金化層と回転円盤のすべり摩擦によって排出された
摩耗粉の SEM 像



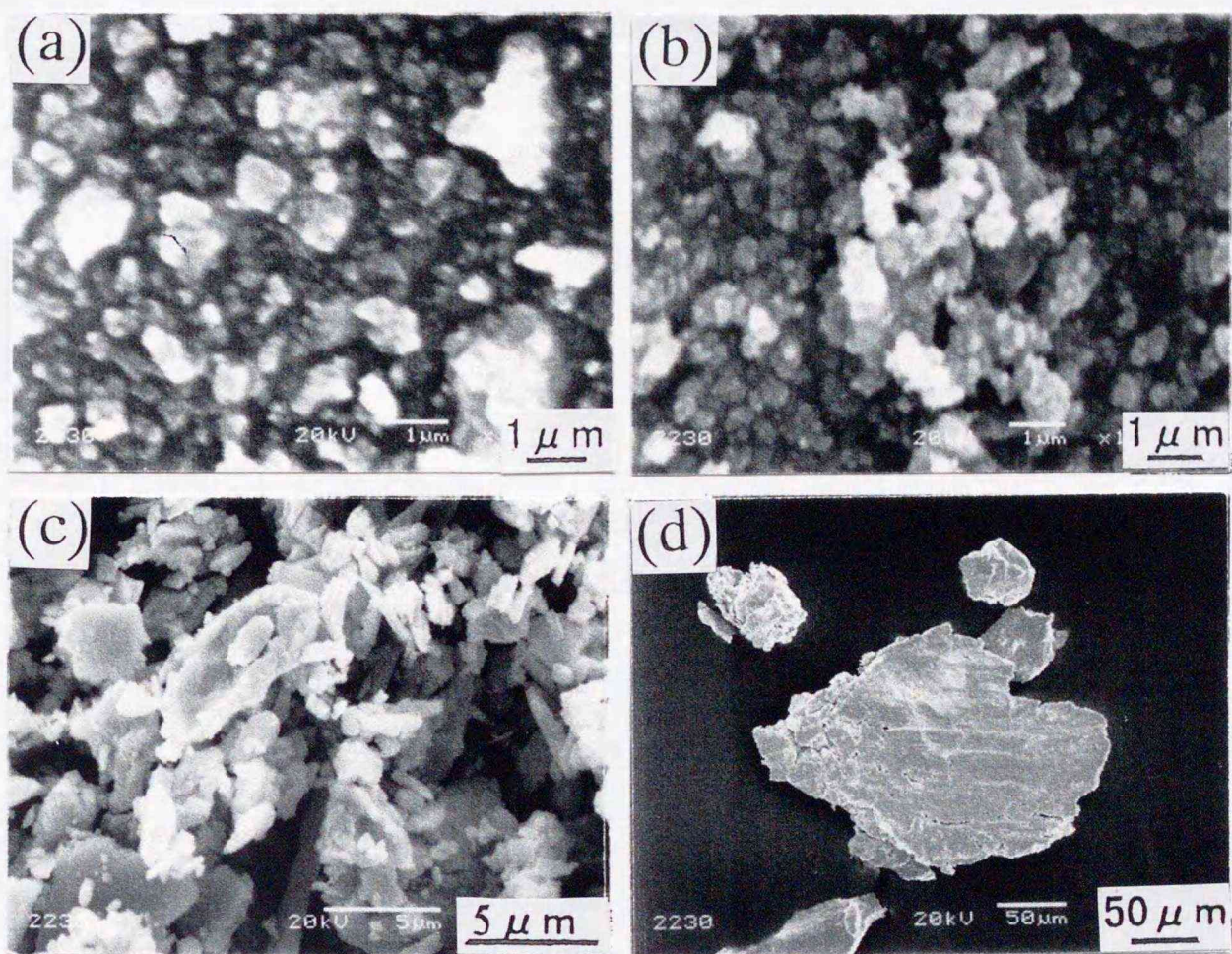
(a)Sliding velocity: 0.054 m/s, Load: 20.6 N

(b)Sliding velocity: 0.51 m/s, Load: 20.6 N

(c)Sliding velocity: 3.62 m/s, Load: 20.6 N

(d)Sliding velocity: 3.62 m/s, Load: 31.4 N

図 5-9 Al 基板と回転円盤のすべり摩擦によって排出された
摩耗粉の SEM 像



(a)Sliding velocity: 0.054 m/s, Load: 20.6 N

(b)Sliding velocity: 0.51 m/s, Load: 20.6 N

(c)Sliding velocity: 3.62 m/s, Load: 20.6 N

(d)Sliding velocity: 3.62 m/s, Load: 123.5 N

図 5-10 炭素鋼と回転円盤のすべり摩擦によって排出された
摩耗粉の SEM 像

(a) Al rich

(b) Al poor

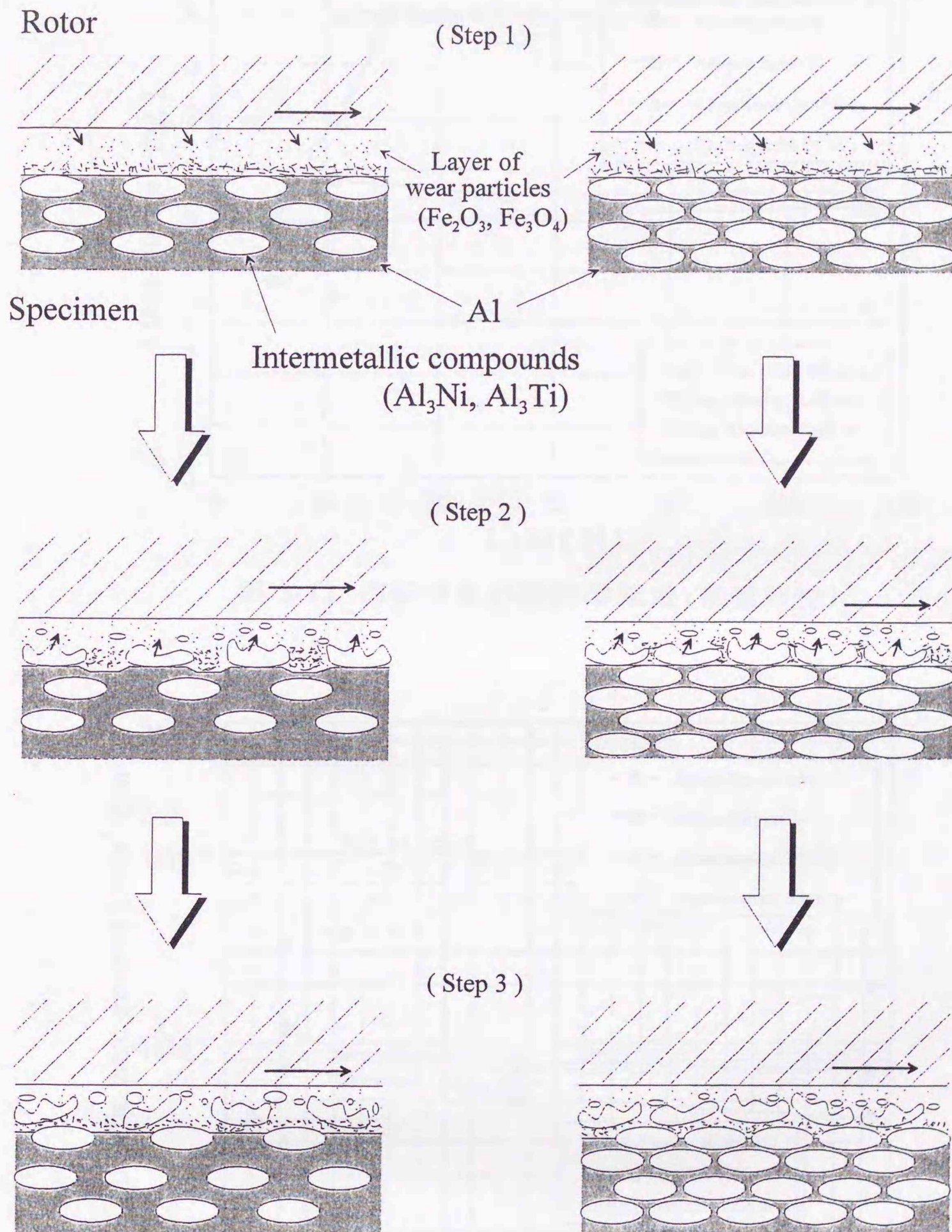


図 5-11 合金化層のアブレシブによる摩耗機構,
(a)マトリックスの Al が rich, (b)Al が poor.

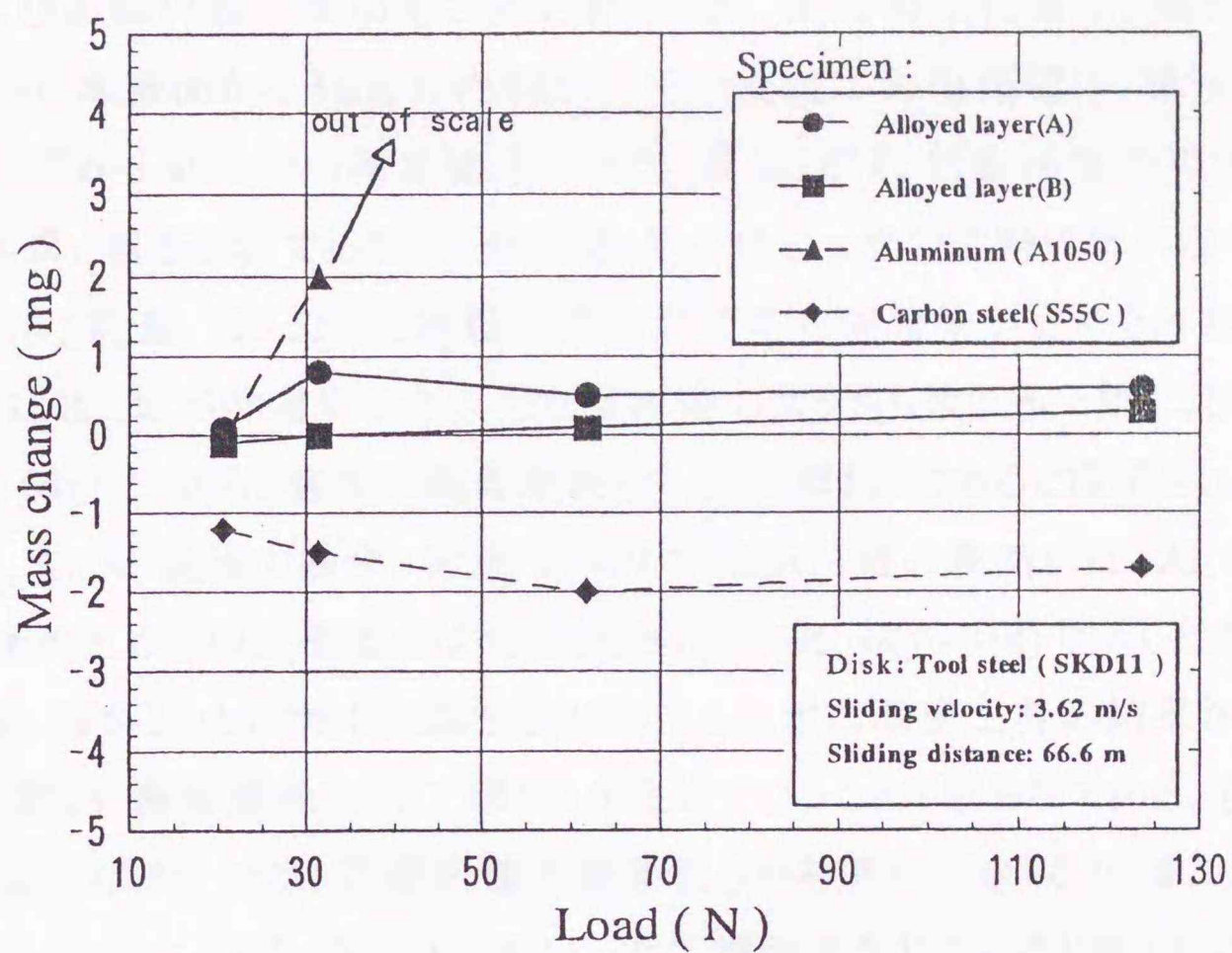


図 5-12 回転円盤の摩耗増減量(荷重特性)

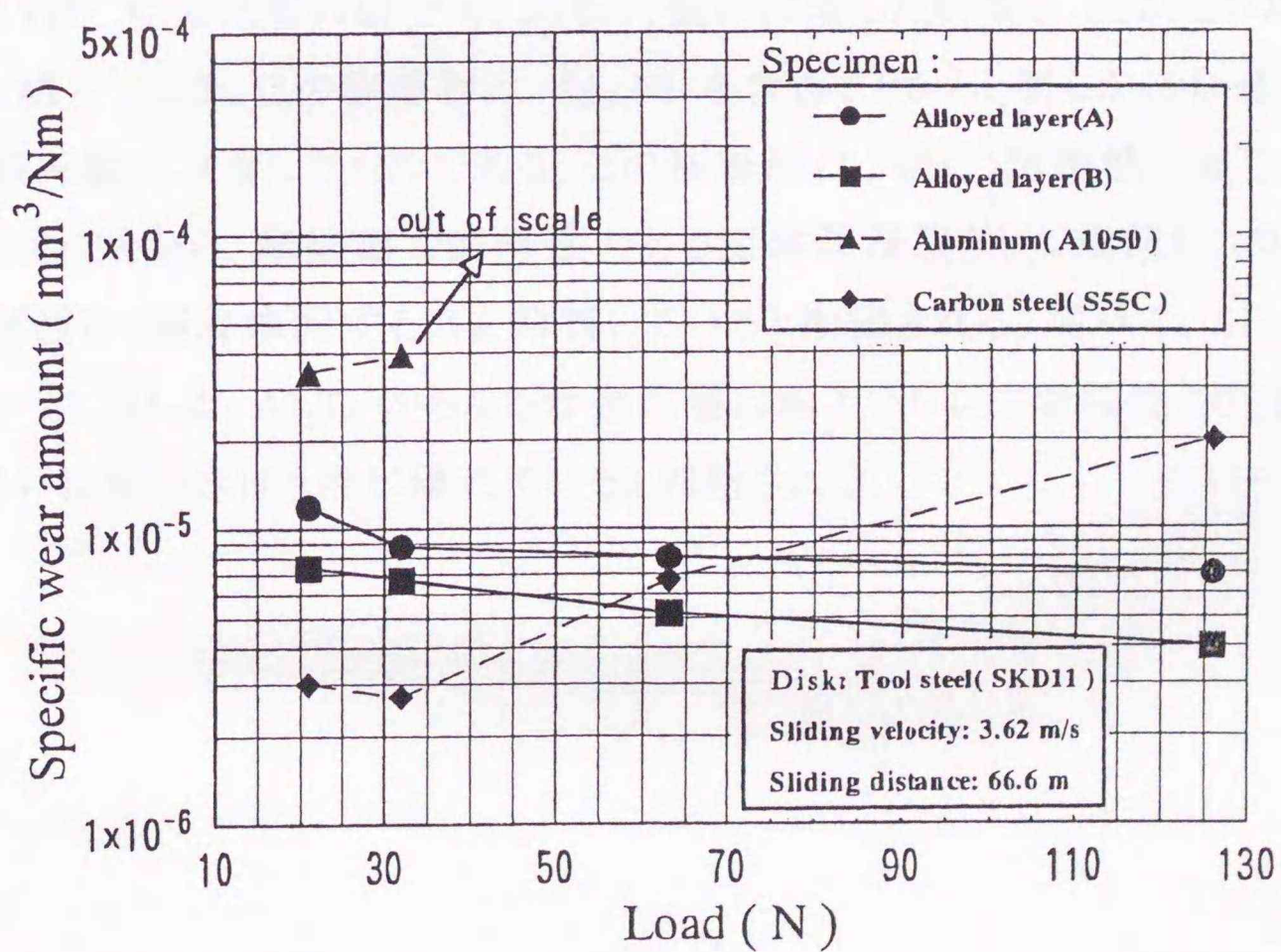


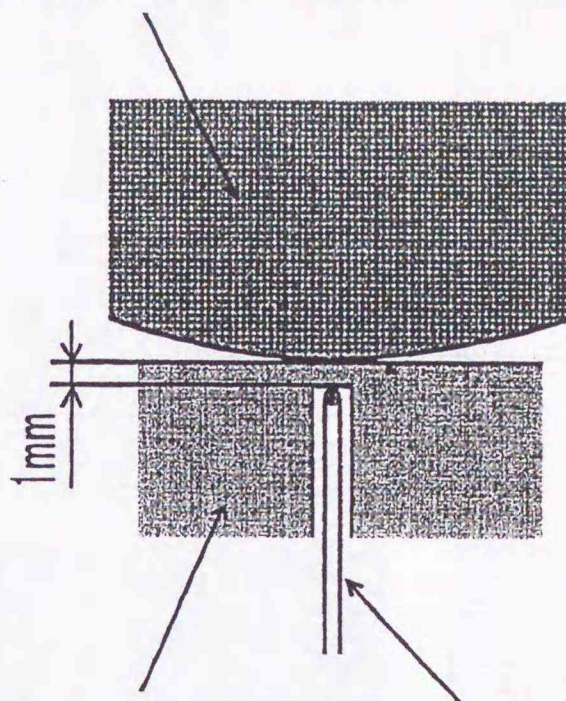
図 5-13 試料の比摩耗量(荷重特性)

鏡観察および回転円盤の表面粗さ測定を行った。温度測定位置は、図5-14に示すように試料の摩擦面から1mmの内側とし、その位置にK型熱電対(線径0.5mm)を溶接した。図5-15は、その測定結果である。図5-16は、回転円盤側摩擦面の光学顕微鏡写真と粗さ形状である。合金化層(A)の場合、他の試料に比べ緩やかな温度上昇を示し、荷重123.5Nで回転円盤に局所的な移着物が認められたが、その表面の粗さは他と比べ非常に小さく、また摩耗粉の大きさも数 μm と他に比べ小さかった(図5-8(d))ことから、軽度の凝着摩耗(マイルド摩耗)であると推定される。

これに対して、Al基板の場合、荷重31.4Nで回転円盤の表面には、Alの移着が認められ、そのためその表面粗さは大きくなった。また、図5-9(d)で示した粗大な摩耗粉の出現、図5-15(b)で示した摩擦面における急激な温度上昇の結果から、荷重31.4Nでは激しい凝着摩耗(シビア摩耗)が生じていることが明らかである。炭素鋼の場合も、荷重123.5Nでは、回転円盤の表面粗さが非常に大きくなり、また摩耗粉も非常に大きくなったことから(図5-10(d))、シビア摩耗が生じていると考えられる。これは、回転円盤と試料が同種材料のため凝着が生じやすいことが原因であると考えられる。

図5-17は、合金化層の場合で、回転円盤に移着した物質をSEM-EDXにより面分析した結果である。この移着物はAl、Niを含むことから、明らかに合金化層の一部が回転円盤に移着したものである。この移着層は、硬く、耐熱性のある金属間化合物を含むことから、摩擦面で耐熱性のある固体潤滑膜として機能し、相手材と合金化層が激しく凝着摩耗するのを抑制していると推測される。従って、Al基板に形成されたAl、 Al_3Ni 、 Al_3Ti からなる合金化層は耐アブレシブ摩耗性よりも耐凝着摩耗性あるいは耐焼き付き性に優れていると判断される。

Disk (Tool steel : SKD11)



Specimen Thermocouple

図 5-14 温度測定箇所の模式図

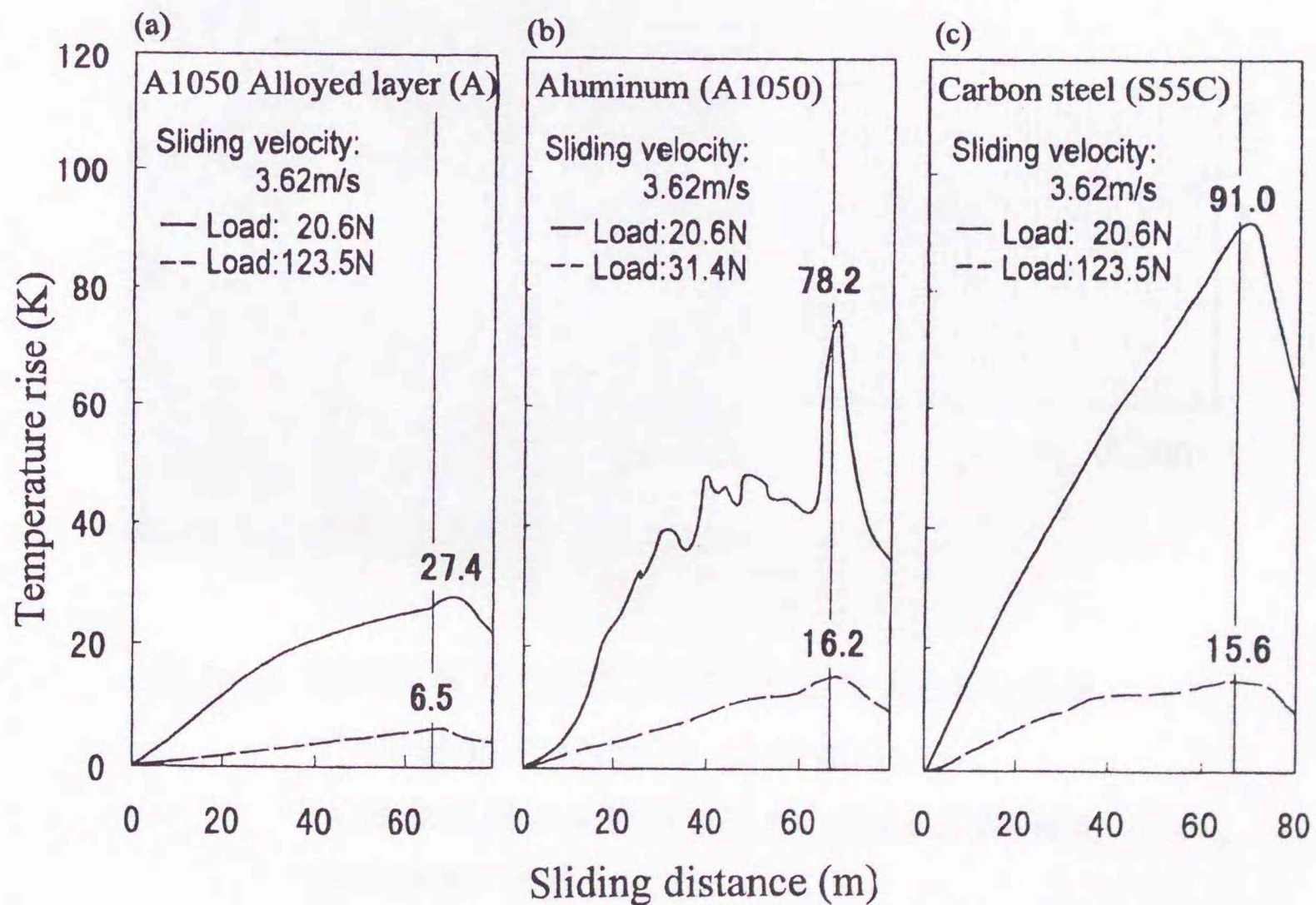


図 5-15 摩擦面近傍の温度上昇曲線

Surface photograph

Roughness curve

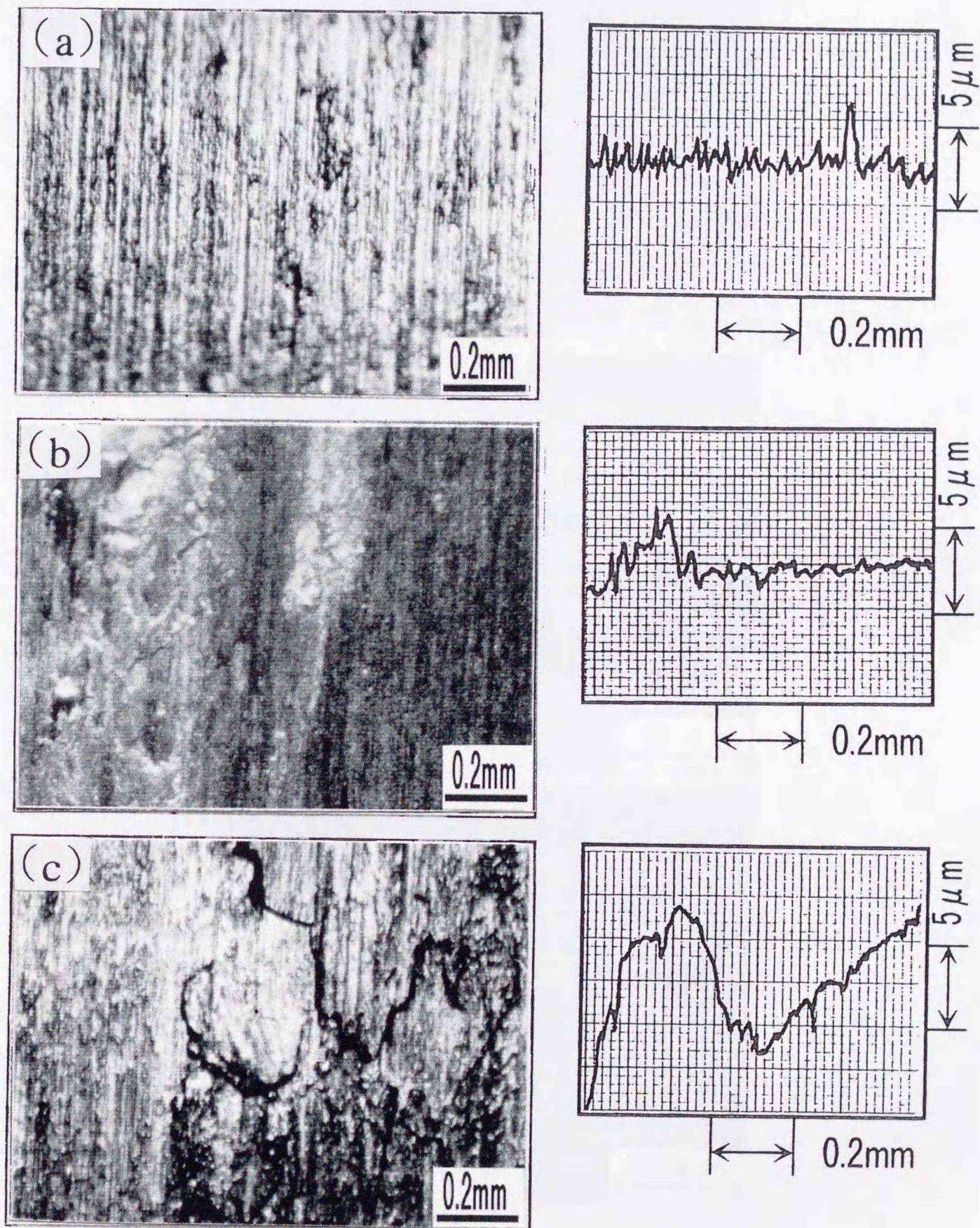


図 5-16 摩耗実験後の回転円盤の表面写真と粗さ曲線,
すべり速度:3.62m/s,すべり距離:66.6m,
(a)合金化層(A)-荷重 123.5N,(b)Al 基板-荷重 31.4N,
(c)炭素鋼-荷重 123.5N

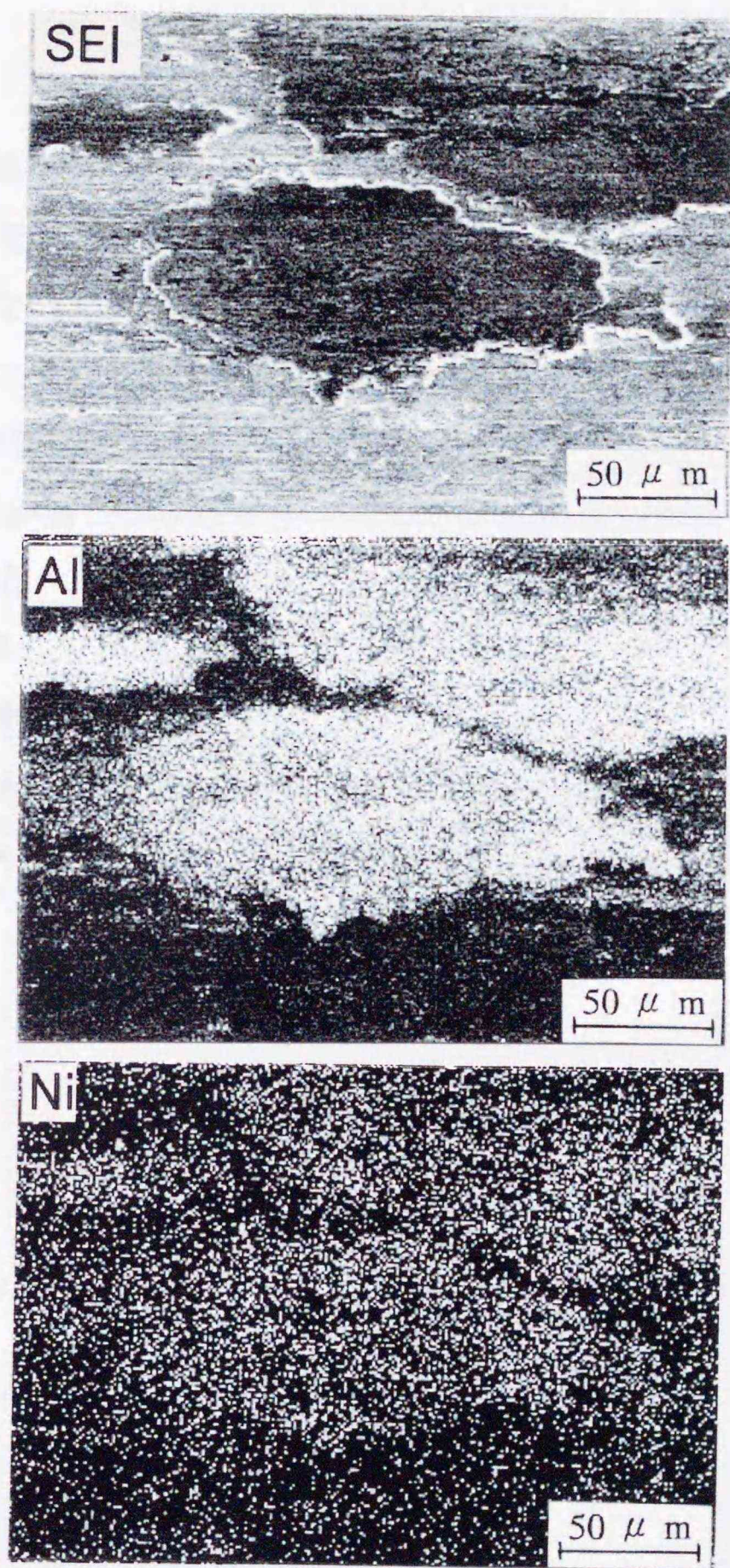


図 5-17 回転円盤での移着物の SEM 像, Al-K α 線像および Ni-K α 線像,
図 5-16(a)に対応

5.4 結言

レーザアロイング用の添加材料として $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 複合粉末を用いて、 CO_2 レーザの照射により Al 基板表面に合金化層を形成し、その耐摩耗性を評価した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) Al 基板表面に Al、 Al_3Ni 、 Al_3Ti からなる合金化層が形成されることにより、Al 基板表面の耐摩耗性は著しく改善された。
- (2) アブレシブ摩耗が起こる摩擦条件下では、合金化層の硬さを大きくしても耐摩耗性の向上が認められなかった。
- (3) 合金化層は、高速、高荷重のすべり摩擦条件下で、良好な耐摩耗性を示し、熱処理された炭素鋼よりも優れていることが明らかとなった。

以上のことから、Al 基板表面に形成された Al、 Al_3Ni 、 Al_3Ti からなる合金化層は耐凝着摩耗性あるいは耐焼き付き性が要求される摩耗環境で優れた機能を発揮すると判断される。

第5章の参考文献

- 1) 佐藤準一; 潤滑, **28**, 785 (1983)
- 2) 赤沼正信, 榎本祐嗣, 津谷祐子; 精密機械学会北海道支部大会講演論文集, **22** (1983)
- 3) 萱場孝雄, 岩渕明; 潤滑, **27**, 31 (1982)
- 4) 中田一博, 富田正吾; 軽金属, **45**, 578 (1995)
- 5) 富田正吾, 久保卓也, 中田一博, 佐治重興; 溶接学会全国大会講演概要, **61**, 406 (1997)

第6章 合金化層形成プロセスのモデル化

6.1 緒言

これまでの章において、レーザアロイング材料として TiO_2 粉末に Ni を添加した複合粉末を用いると、形成される合金化層は TiO_2 粉末あるいは Ni 粉末を単独に用いたときに比べ、表面の粗さが小さく、かつ均一な組織となること、その組織は Al と Al_3Ni の共晶がマトリックスとなり、そこに初晶の Al_3Ti のデンドライトが分布したものであること、さらにその合金化層は硬く、耐摩耗性があり、特に耐凝着摩耗性に優れていることを述べた。

本章では、 TiO_2 - Ni 複合粉末を用いると、合金化層が均質となる原因を明らかにするため、合金化粉末のレーザ光に対する吸収特性や Al 基板との反応特性など合金化粉末の基本的特性を調べ、それらの結果から推察した合金化層の形成プロセスのモデル化および合金化層均質化のメカニズムについて述べる。

6.2 合金化粉末のレーザ光に対する吸収特性および Al 基板との反応特性

6.2.1 実験方法

合金化粉末のレーザに対する吸収率を測定するため、 Cu 板 ($15 \times 15 \times 0.3\text{mm}$) 表面に 6 種類の合金化粉末 (表 3-1) を厚さ 0.2mm 塗布し、その表面にシングルパルスの CO_2 レーザ (パルス幅 0.1s) を照射した。エネルギー密度は、粉末の熔融が起こらない条件の $90\text{J}/\text{cm}^2$ とした。各粉末の吸収率は、吸収率既知の高温黒体塗料 (ジャパンセンサーコーポレーション社製、Black 1000、吸収率 0.94) を塗布した Cu 板と無処理の Cu 板 (吸収率 0.03 、文献値¹⁾) の裏面での上昇温度を基準値とし、これらと各粉末を塗布した Cu 板の裏面での上昇温度を比較することにより求めた。

図 6-1 に、基板の温度測定用治具の概略図を示す。基板の固定には、ガラス板を用いた。基板の温度測定は、基板の裏面に K 熱電対 (線径 0.1mm) を押しつけて行った。そのとき、押しつけ圧力が一定となるよう熱電対の保護管にコイルバネを装着した。温度測定時間は、約 30 秒とした。

次に、合金化粉末と Al との反応特性を調べるため、図 6-1 に示した治具を用いて

レーザアロイングのモデル実験を行った。純 Al 板 ($15 \times 15 \times 1.5 \text{ mm}$) 表面に、 TiO_2 、 TiO_2 -50Ni、Ni の粉末をそれぞれ厚さ 0.2 mm 塗布し、その表面にシングルパルスの CO_2 レーザ (スポット径 2 mm 、パルス幅 0.1 s) を照射した。そのとき、エネルギー密度を $0.3 \sim 8.9 \times 10^3 \text{ J/cm}^2$ の範囲で変化させた。この実験では、基板温度の変化を測定し、さらにレーザ照射後、熔融部の断面観察を行った。

6.2.2 結果および考察

図6-2に、Cu 基板の温度測定結果の一例を示す。この図から、各試料での最高到達温度 (上昇温度) を求め、合金化粉末中の Ni 量との関係を調べた。まとめた結果を図6-3に示す。図6-3で、右端に示した吸収率のスケールは、吸収率既知の塗料と Cu 板の上昇温度を基準に設定したものである。 TiO_2 粉末および TiO_2 -10Ni 粉末を用いた場合、上昇温度が高いが、粉末中の Ni 量が増加すると次第に上昇温度は低くなった。従って、 TiO_2 粉末はレーザ光の吸収率が高く (0.70)、一方 Ni 粉末は CO_2 レーザ光の吸収率が低い (0.35) ことが確認された。なお、 TiO_2 粉末では、測定値にばらつきが大きく、また上昇温度の平均値が TiO_2 -10Ni よりも低くなった。これは、 TiO_2 の熱伝導率が Ni に比べて低いことが原因と考えられる。

図6-4は、Al 基板表面に TiO_2 、 TiO_2 -50Ni、Ni がそれぞれ塗布された試料にレーザ光を照射したときのエネルギー密度と基板の上昇温度との関係をまとめたものである。この図から、同じエネルギー密度では TiO_2 -50Ni 粉末の場合、 TiO_2 、Ni 粉末のときに比べて上昇温度が高く、また測定値のばらつきが小さいことがわかる。このことより、複合粉末では単独粉末に比べ、Al 基板に伝わる熱量が大きいことに加え、その熱伝導特性が安定していると判断できる。これは、金属とセラミックスの複合化によりレーザ光を高効率で吸収し、さらに熱伝導性も良くなったためと推測される。

次に、レーザ照射後の熔融部の表面および断面を観察した。図6-5に、エネルギー密度 $6.4 \times 10^3 \text{ J/cm}^2$ の条件でレーザ照射した試料の表面および断面写真を示す。 TiO_2 粉末の場合 (図6-5(a))、熔融した TiO_2 が一つの大きな塊として基板表面で凝集しているのが観察された。さらに、断面写真では、粉末および Al 基板の熔融が認められたが、合金化層の形成は認められなかった。図中黒色の α 部は TiO_2 の肉盛り層である。 TiO_2 -50Ni 粉末の場合 (図6-5(b)) でも、 TiO_2 粉末と同様に表面では溶けた粉末が一部塊状となっていたが、断面を観察すると熔融した粉末が Al 基板と

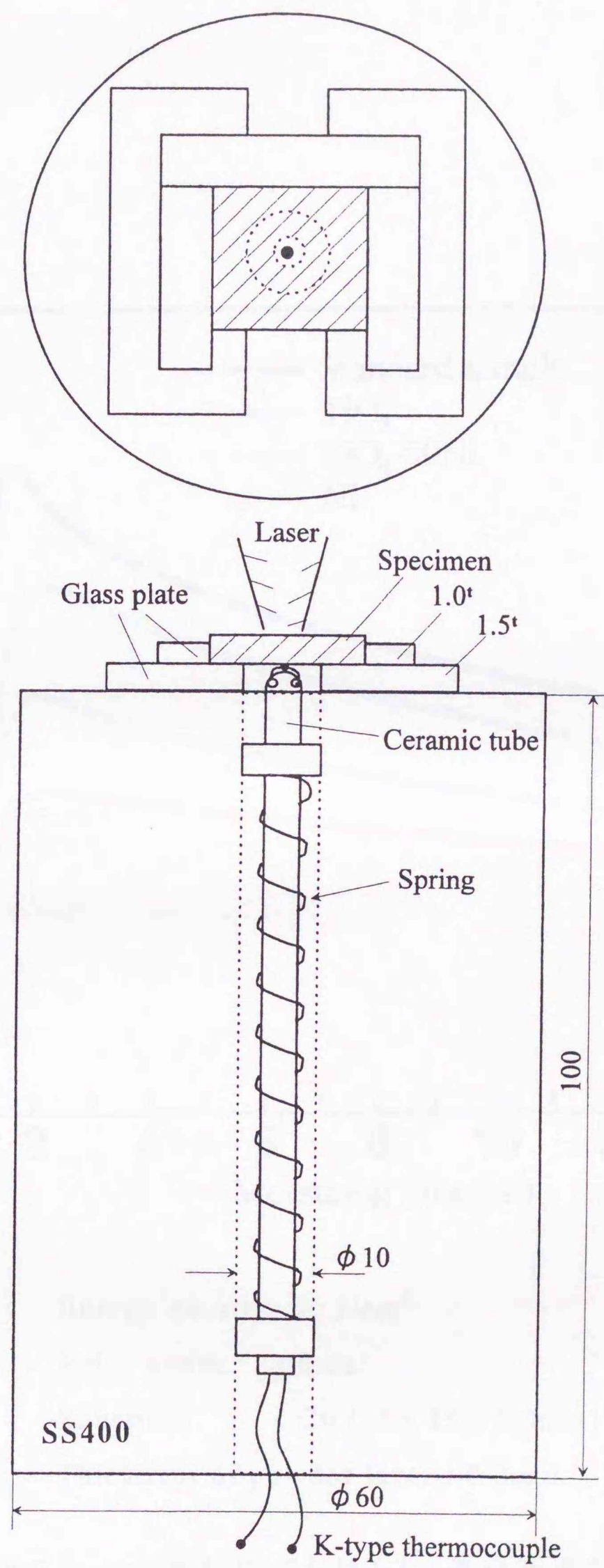
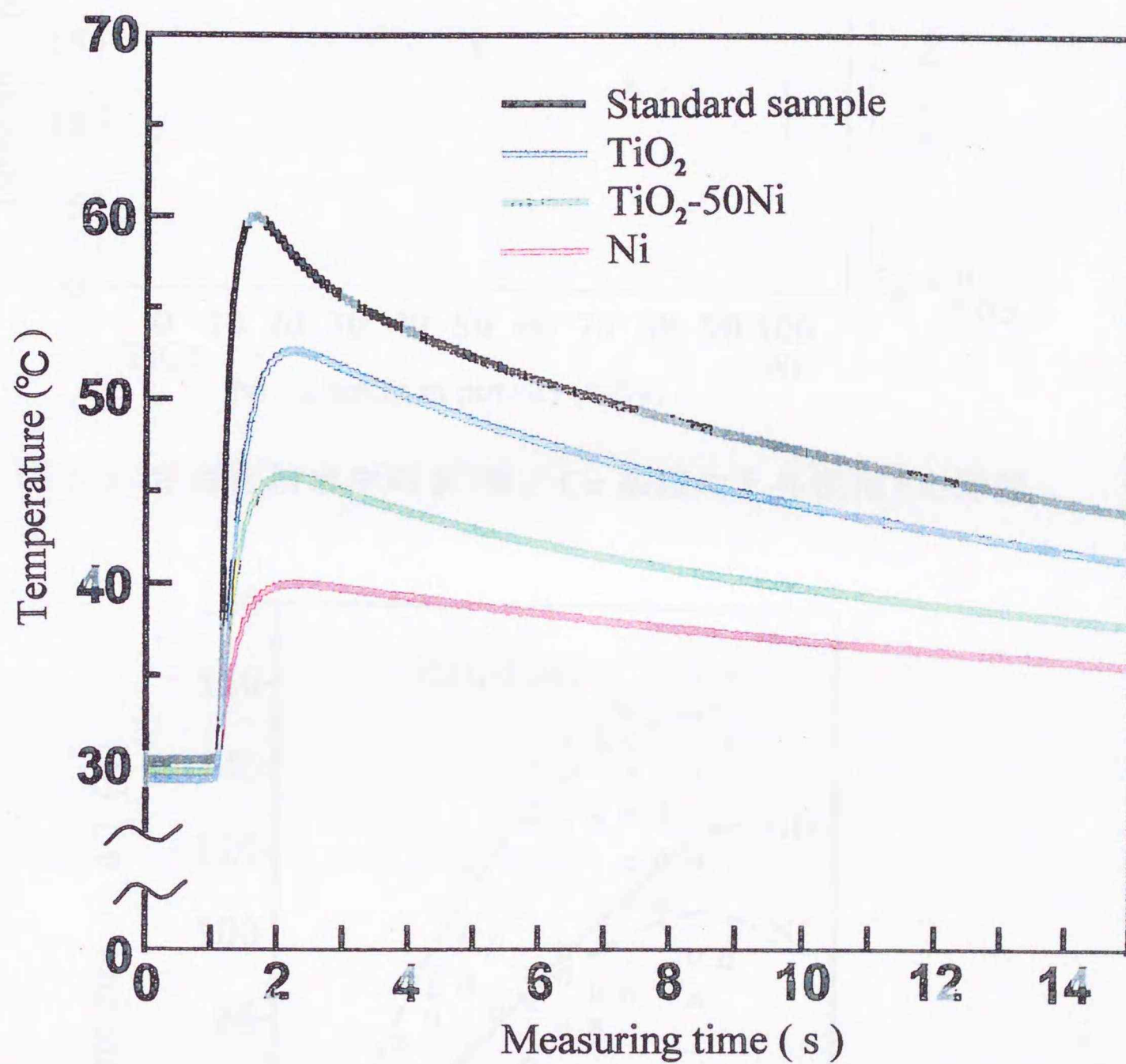


图 6-1 基板温度测定用治具



Energy density: 90 J/cm²

Pulse width : 0.1s

Substrate : Cu (15 × 15 × 0.3mm)

Thickness of powder layer : 0.2mm

図 6-2 レーザ照射時における Cu 基板温度の変化

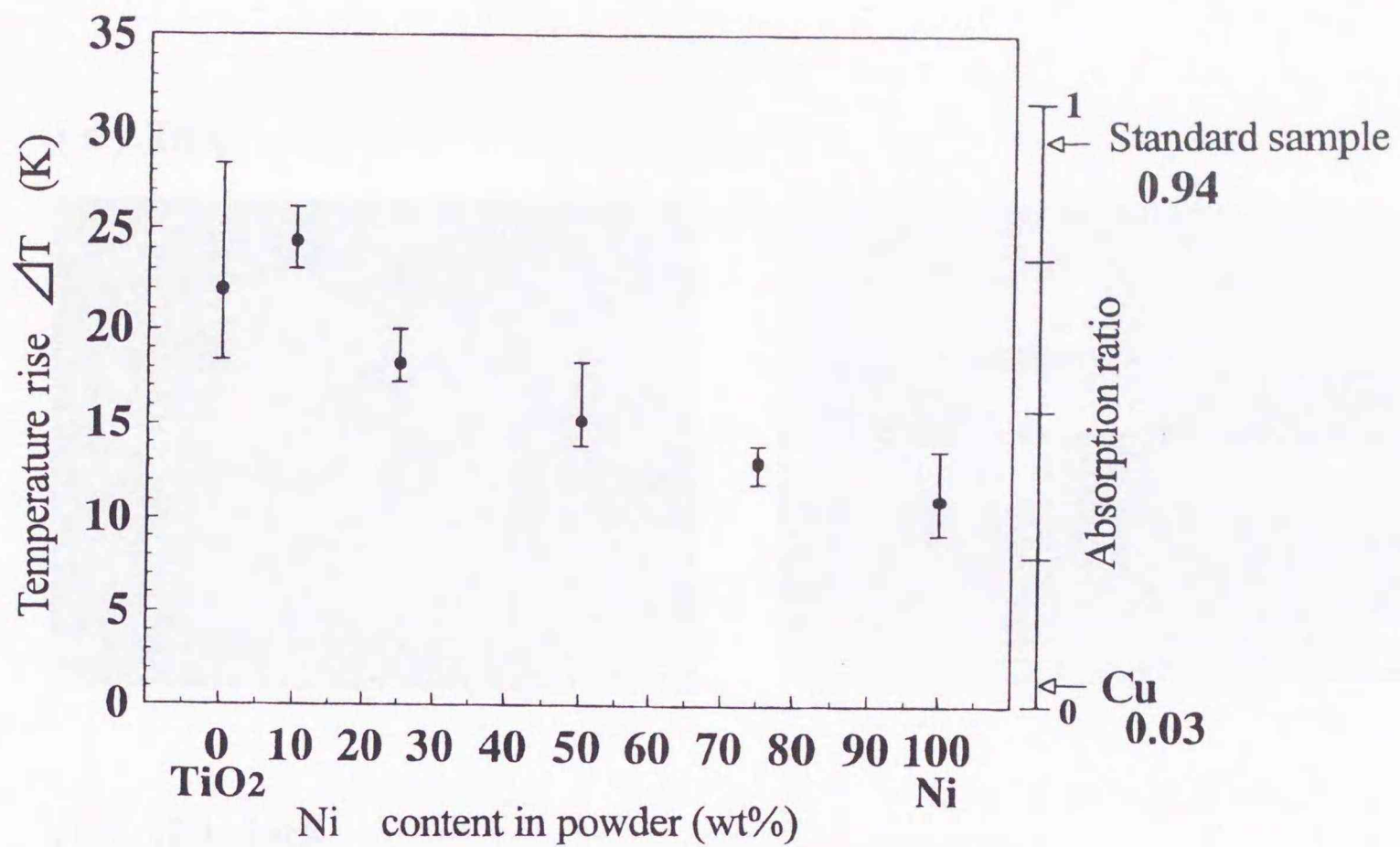


図 6-3 合金化粉末中の Ni 量と Cu 基板の上昇温度との関係

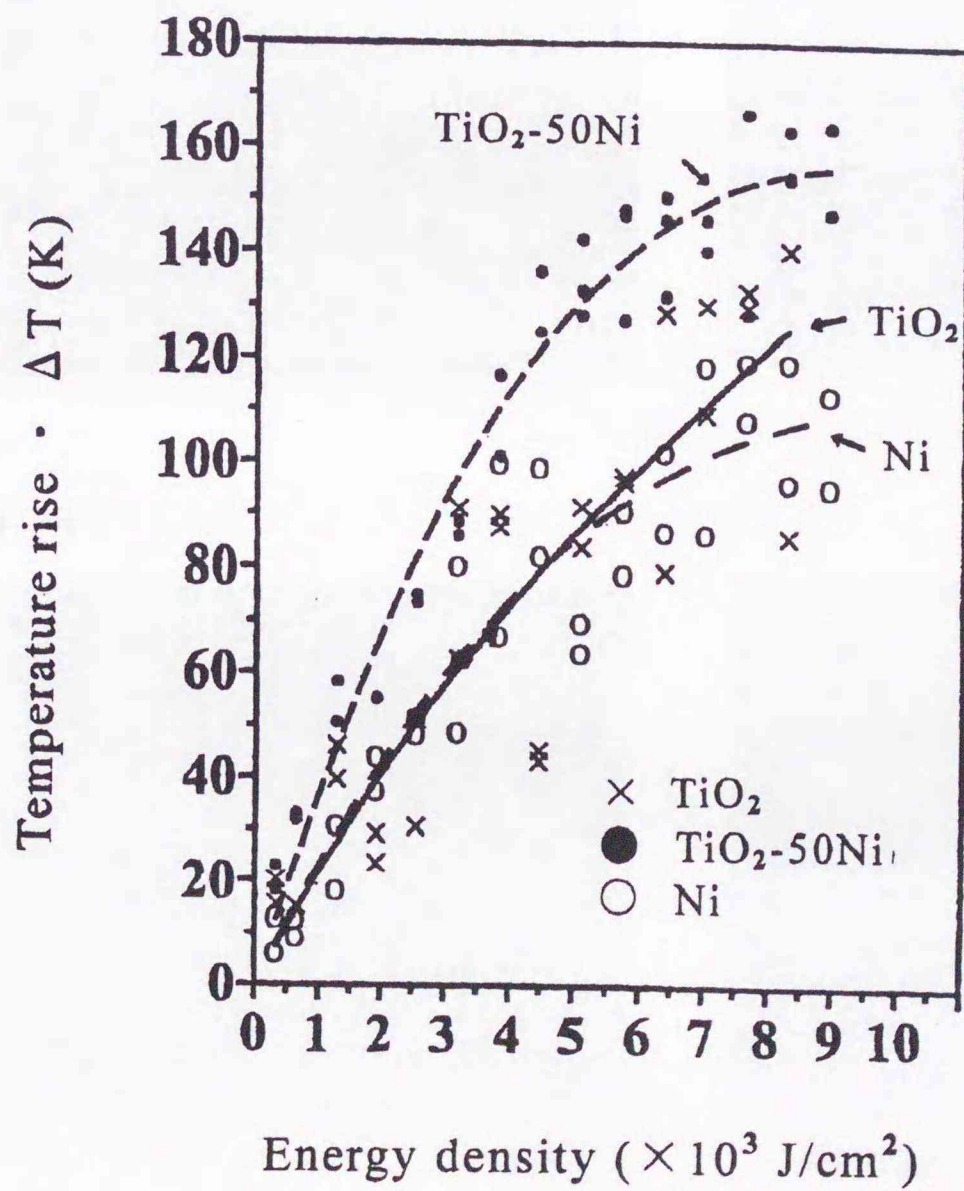
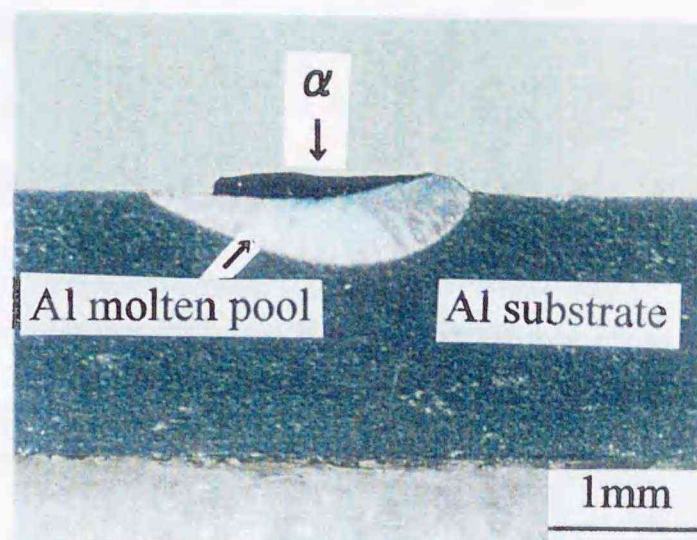
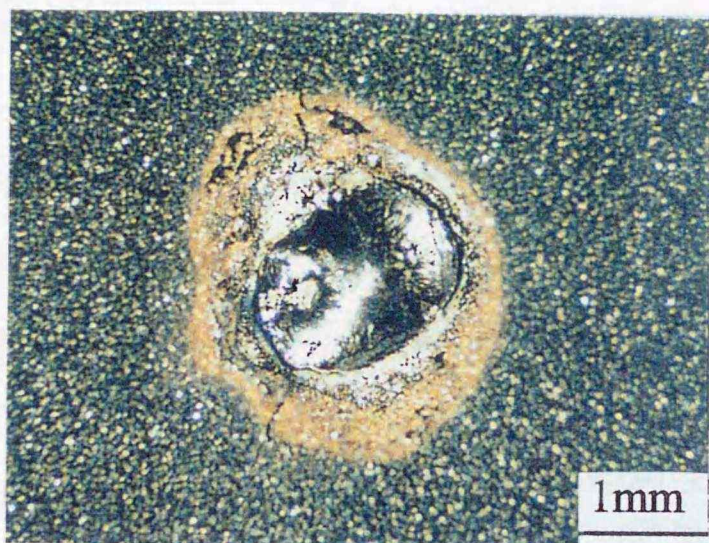
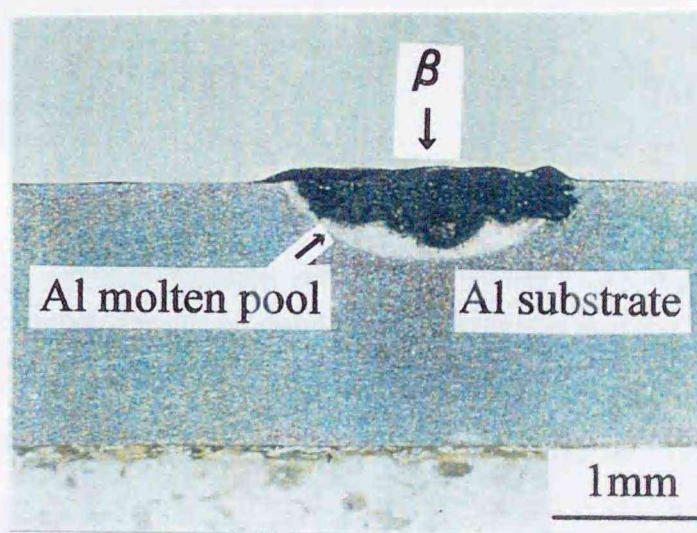
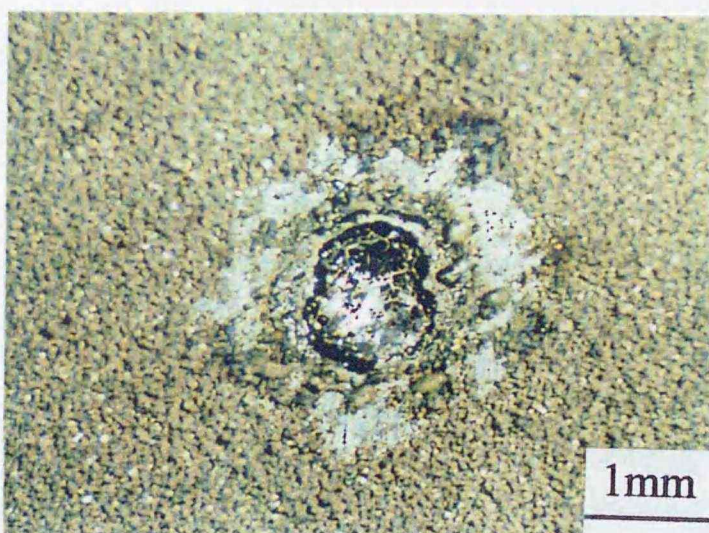


図 6-4 エネルギー密度と Al 基板の上昇温度との関係

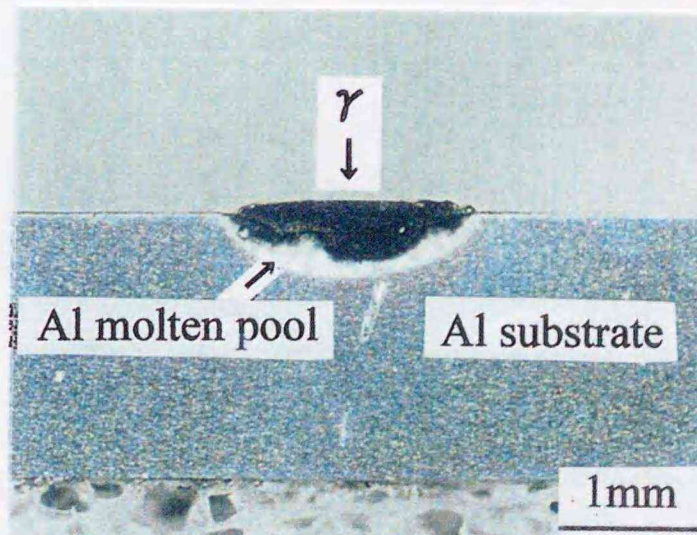
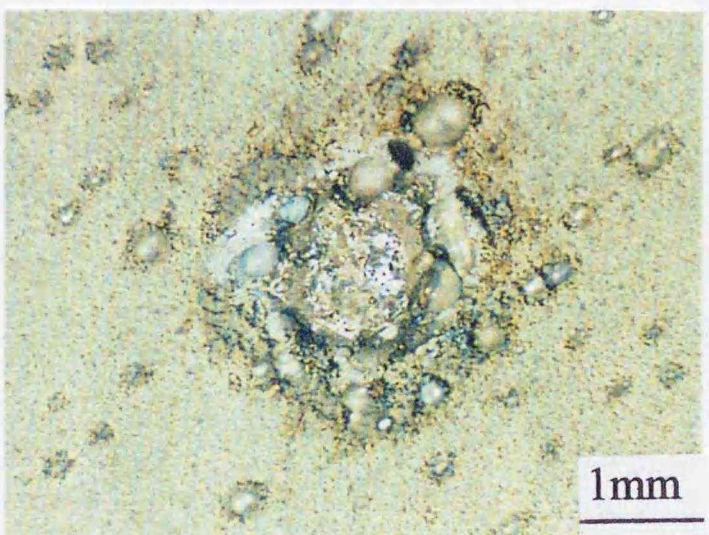
(a) TiO_2



(b) $\text{TiO}_2\text{-50Ni}$



(c) Ni



Energy density: $6.4 \times 10^3 \text{ J/cm}^2$

図 6-5 溶融部の表面および断面写真,
(a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2\text{-50Ni}$, (c) Ni 粉末.

反応し、合金化層を形成しているのが認められた(図中の β 部)。Ni 粉末の場合(図 6-5(c))、溶融部表面の周りには凝集した Ni の小さな塊が多数観察された。これは、レーザ照射時の Ni のスパッタ粒子であると考えられる。さらに、断面観察により、 TiO_2 -50Ni 粉末の場合と同様に合金化層の形成が認められた(図中 γ 部)。次に、レーザ照射後のすべての試料について断面観察した結果、Ni 粉末の場合は低いエネルギー密度($1.9 \times 10^3 \text{ J/cm}^2$)で合金化層の形成が認められ、一方、 TiO_2 粉末の場合は高いエネルギー密度($8.9 \times 10^3 \text{ J/cm}^2$)でも合金化層の形成は認められなかった。従って、Al 基板に対する反応性は TiO_2 粉末よりも Ni 粉末の方が良いことがこのモデル実験でも明らかとなった。

以上のことから、複合粉末利用の場合は、高効率のレーザ光吸収と熱伝導特性、および Al 基板との優れた反応性が相乗的に働き、均質な合金化層形成に寄与していると判断される。

6.3 金属間化合物の晶出プロセスに関する基礎実験

これまで、レーザアロイング実験で形成された合金化層には、Al-Ni 系あるいは Al-Ti 系の金属間化合物が晶出しており、このことが合金化層の硬化の原因であることを明らかにした。さらに、金属間化合物の生成時に発熱を伴うことが報告されている²⁾ことから、この反応熱が合金化層の形成に影響を与えている可能性がある。そこで、本節では、これら金属間化合物の晶出プロセスを把握するため、合金化粉末の熱分析実験と焼結実験を行い、その結果について述べる。

6.3.1 実験方法

6.3.1.1 合金化粉末の熱分析

TiO_2 、 TiO_2 -50Ni、Ni、以上3種類の合金化粉末に、Al 粉末(メテコ社製、54NS、純度 99%、粒度 $50 \sim 100 \mu\text{m}$)を混合させ、これを熱分析実験に用いた。粉末の混合比は、 TiO_2 -50Ni:Al=45:55、 TiO_2 :Al=40:60、Ni:Al=50:50 とした。実験は、これら粉末をアルミナ製の容器に約 20mg 入れ、示差走査熱量測定装置(DSC; Differential Scanning Calorimetry、セイコー電子社製、DSC6300)により熱分析曲線を求めた。測定温度範囲は室温から 1773K (1500°C)までとし、このときの

昇温速度を 20K/min とした。なお、測定はアルゴン雰囲気で行った。

熱分析終了後、容器に残留した試料を樹脂に埋め込んだ。これを研磨仕上げ後、顕微鏡観察と SEM-EDX により組成分析を行った。

6.3.1.2 合金化粉末の焼結

熱分析実験で用いた3種類の粉末を用いて焼結実験を行った。粉末の前処理として、粒子間の密着性を高めるため CIP 処理(神戸製鋼社製、2000 気圧、1min)を行った。次に、粉末をアルミナ容器に約 2g 入れ、これを真空ホットプレス装置(東京真空社製)の炉内に配置し、設定温度までの昇温-温度保持-炉冷を行った。炉内の真空度は 5×10^{-2} Torr、昇温速度は 10K/min、設定温度での保持時間は 60min とした。なお、設定温度は 1073、1273、1473、1773K の4種類とした。

焼結後、試料を炉から取り出し樹脂に埋め込んだ。これを研磨仕上げ後、顕微鏡観察と SEM-EDX により組成分析を行った。

6.3.2 結果および考察

6.3.2.1 熱分析結果

図6-6(a)(b)と図6-7に、3種類の粉末についての熱分析曲線を示す。TiO₂-50Ni と Al 間では(図6-6(a))、Al の融点である 933K (660°C) 付近で吸熱反応が起き、その直後に、急激な発熱反応が起こっているのがわかる。さらに、1163K (890°C) 付近で再度発熱反応が起きているのが確認された。TiO₂ と Al 間では(図6-6(b))、943K (670°C) 付近で吸熱反応が起きた後、1773K (1500°C) まで顕著な変化が認められない。Ni と Al 間では(図6-7)、TiO₂-50Ni と Al 間での熱分析結果とほぼ同じ結果が得られた。このことから、TiO₂-50Ni と Al 間および Ni と Al 間での反応は、ほとんど同じ反応、すなわち Al の溶融潜熱による吸熱反応と、ほぼ同時に Al-Ni 間で発熱反応が起こっている²⁾と考えられる。その後の熱分析曲線の変化は、Al-Ni 系状態図(参考資料1)より、Al-Ni 間での相変態に伴う吸熱発熱反応によるものと考えられる。

図6-8、図6-9は、TiO₂-50Ni と Al の混合粉末について熱分析実験後、容器に残留した試料に対し、SEM-EDX により面分析および点分析した結果である。図6-8の SEM 像と面分析結果から、主に4種類の物質が存在していることがわかる。図6-9の

点分析結果から、SEI で白色に見える中央の(c)部は Al_3Ni_2 であり、その右上および左下のマトリックスとなっている灰色の(d)部は Al_3Ni である。さらに、左上に見える灰色の粒子(b)は TiO_2 が還元された低級酸化物の Ti_2O_3 であり、その左上の黒く見える(a)は Al_3Ti であると考えられる。 Al_3Ni と Al_3Ni_2 は、Al の溶融と同時に発熱反応を伴って生成されたもの²⁾と考えられる。なお、それぞれの生成熱は Al_3Ni が 158kJ/mol (933K)、一方 Al_3Ni_2 は 295kJ/mol (933K) である³⁾。

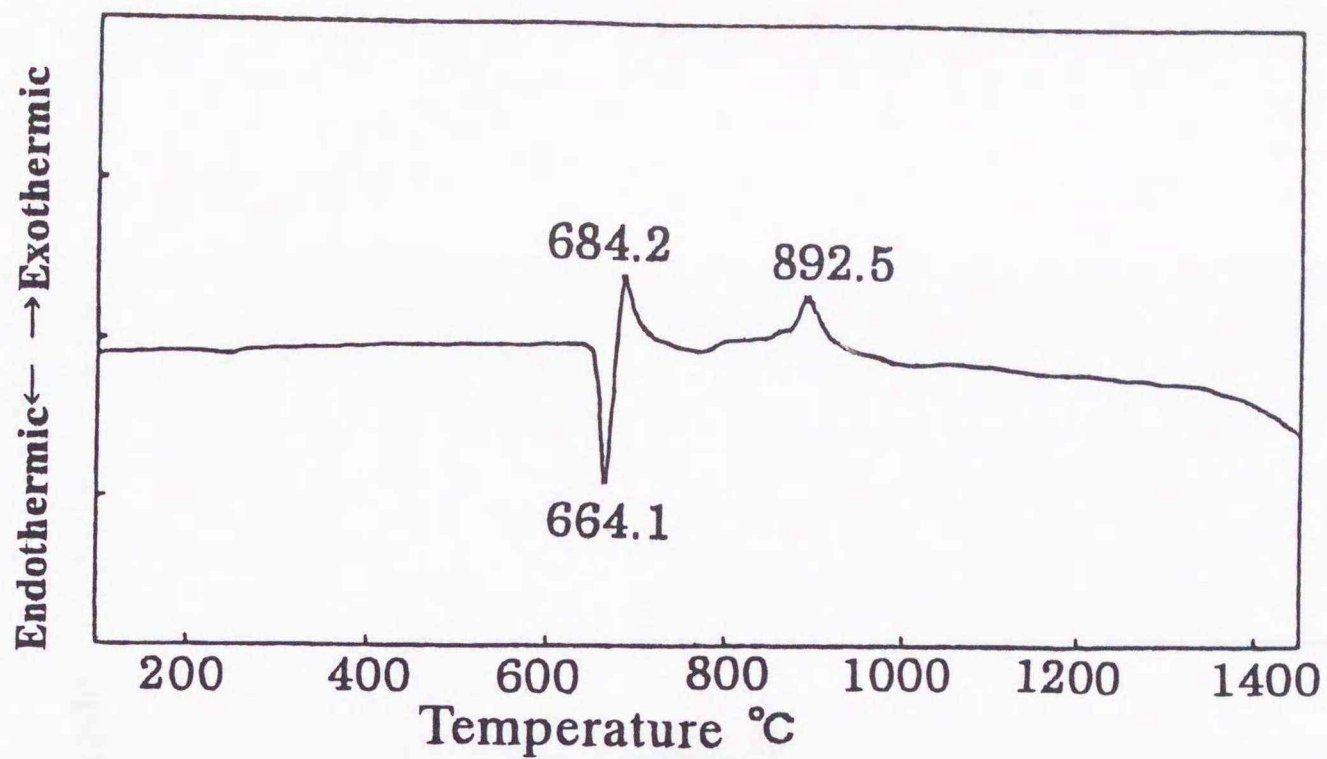
図6-10は、図6-9で観察された粒子(b)の近傍を拡大した SEM 像と線分析結果である。粒子(b)の周りは、その中央部とは異なった物質が形成されている。(b)は TiO_2 粒子が還元された Ti_2O_3 であると考えられ、その周りはさらに還元が進行し、そのため Ti 濃度が低く、逆に Al 濃度が高くなっていた。これより、 TiO_2 粒子は融点 (2128K) に達していなくても Al によって還元され、その結果 Ti を遊離し、その後 Al と反応し Al_3Ti を形成したと判断できる。

6.3.2.2 焼結実験結果

図6-11は、 TiO_2 と Al の混合粉末を各設定温度で焼結後、試料の断面を研磨した組織写真である。図6-12は、 1273K で焼結した試料の断面を面分析した結果である。 1473K 、 1773K で焼結した試料では空隙が多くなり、組織の判別が困難であったが、 1073K および 1273K で焼結した試料では、Al 粒子内に Al-Ti からなる棒状の組織が観察された。これは、Al-Ti 系の状態図(参考資料2)から Al_3Ti であると考えられる。図6-11(a)(b)の結果から、 TiO_2 粒子は 1073K 以上で、温度上昇とともに徐々に還元され Al_3Ti を生成することが明らかとなった。

図6-13は、Ni と Al の混合粉末を各設定温度で焼結後、試料の断面を研磨した組織写真である。図6-14は、 1273K で焼結した試料の断面を面分析した結果である。図6-13から、2種類の組織が観察され、それらは焼結温度の上昇とともに次第に大きくなっていくことがわかる。 1473K までの焼結温度で形成された2種類の組織は、図6-14の点分析結果から、灰色が Al_3Ni_2 であり、その周りの白色部が Al_3Ni であることがわかった。以上のことから、Ni と Al の混合粉末の焼結では、 1073K の焼結温度で、すでに Al_3Ni_2 と Al_3Ni の金属間化合物が生成されていることが明らかである。これらの金属間化合物は Al の溶融と同時に、発熱を伴い(図6-7)生成されたと推測される。

(a) TiO_2 -50Ni + Al powder



(b) TiO_2 + Al powder

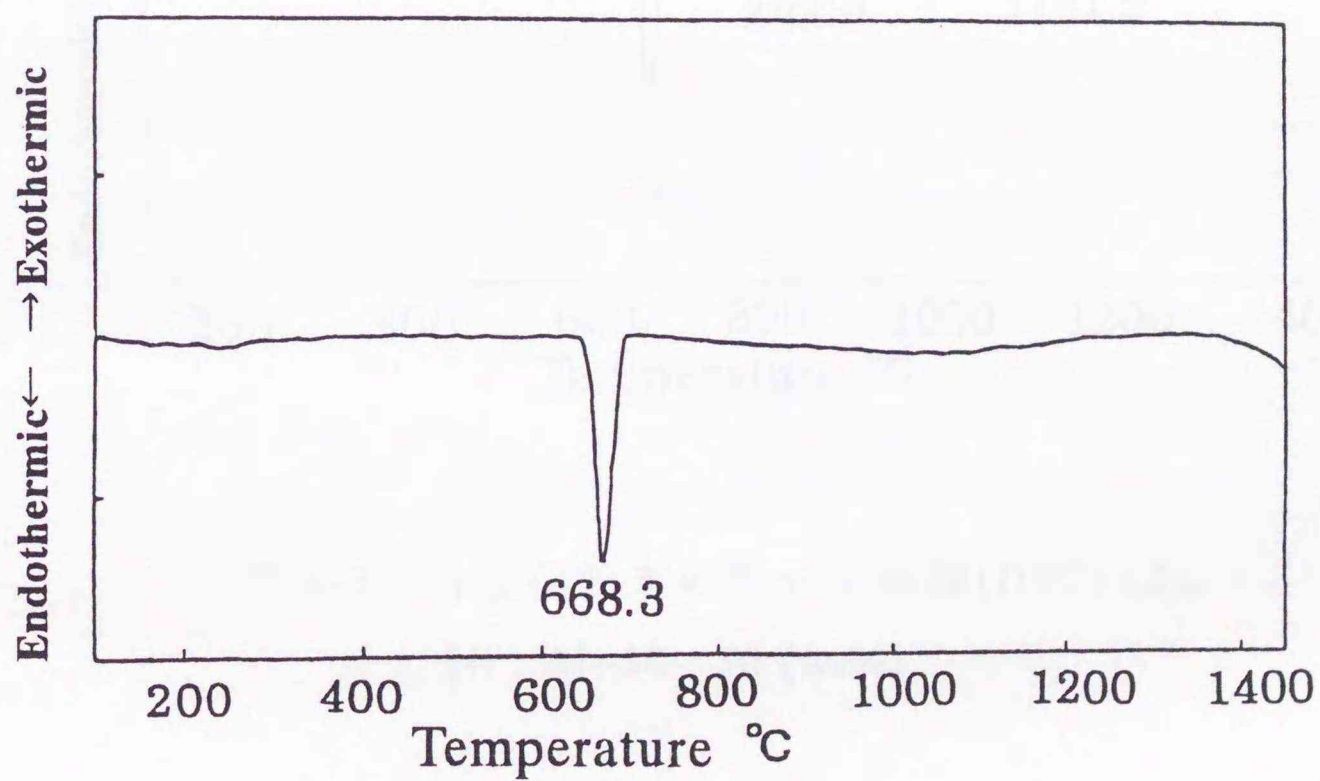


図 6-6 合金化粉末の熱分析曲線(DSC)-(1),

(a) TiO_2 -50Ni : Al=45 : 55

(b) TiO_2 : Al=40 : 60 (wt%).

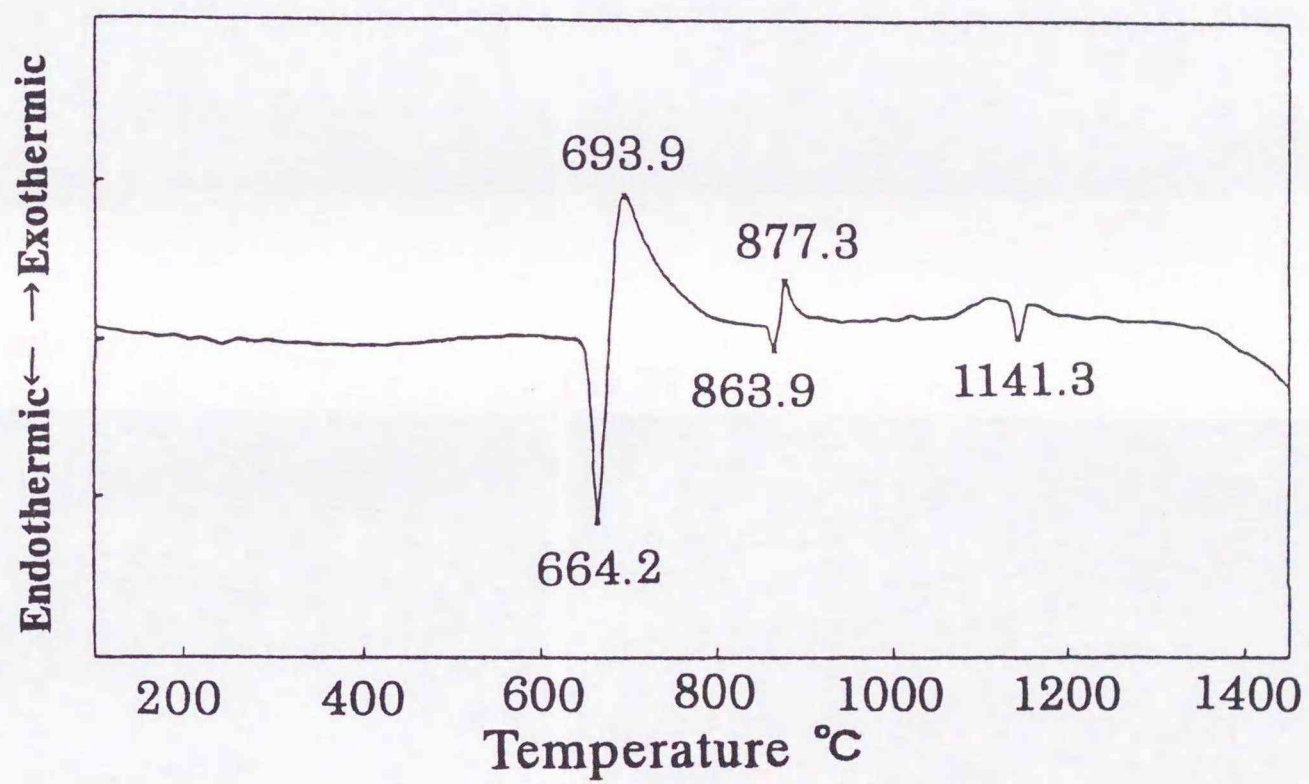
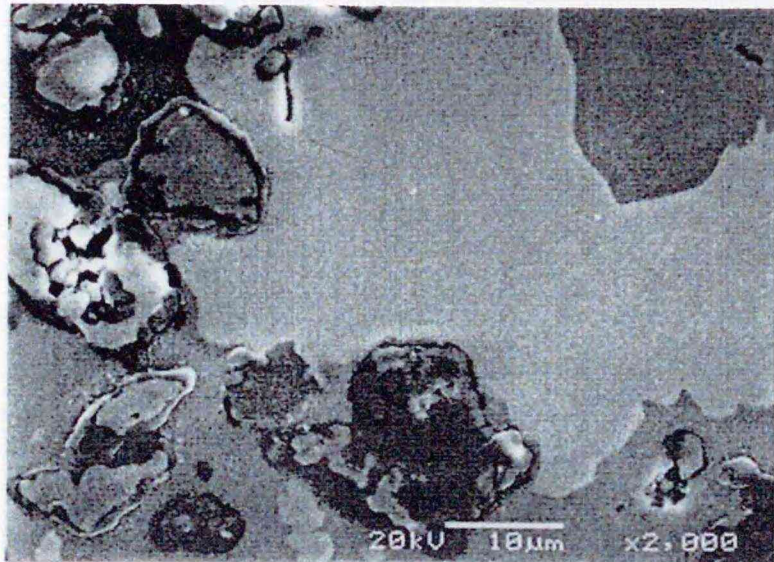
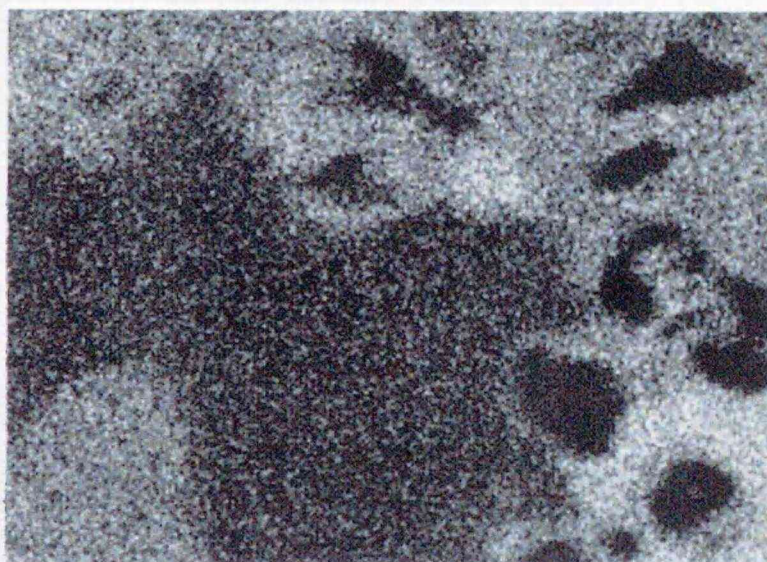


図 6-7 合金化粉末の熱分析曲線(DSC)-(2),
Ni : Al=50 : 50 (wt%).

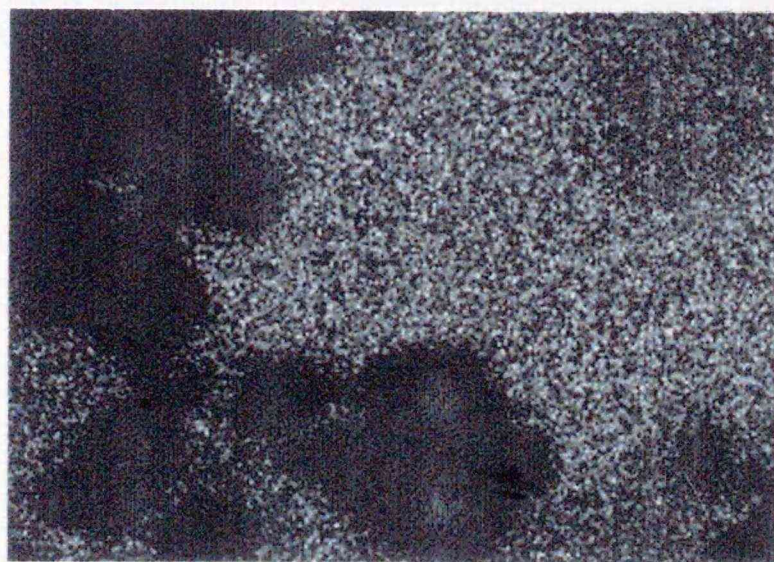
(a) SEI



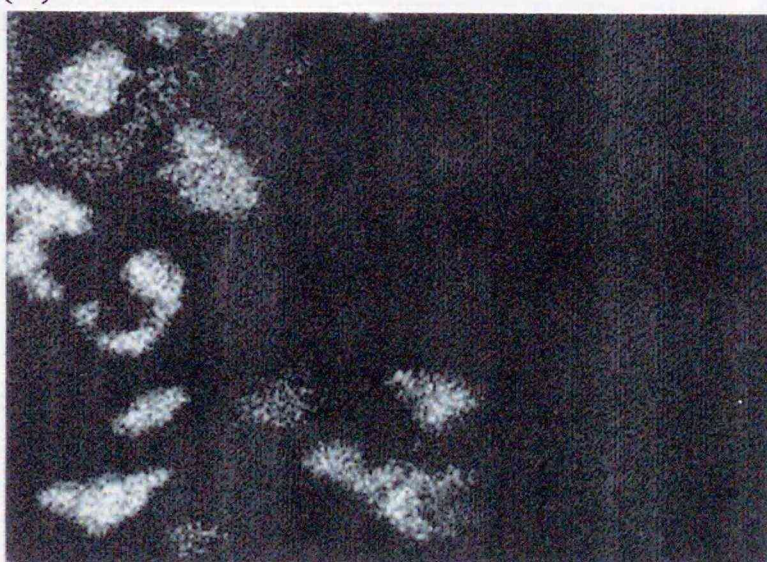
(b) Al



(c) Ni



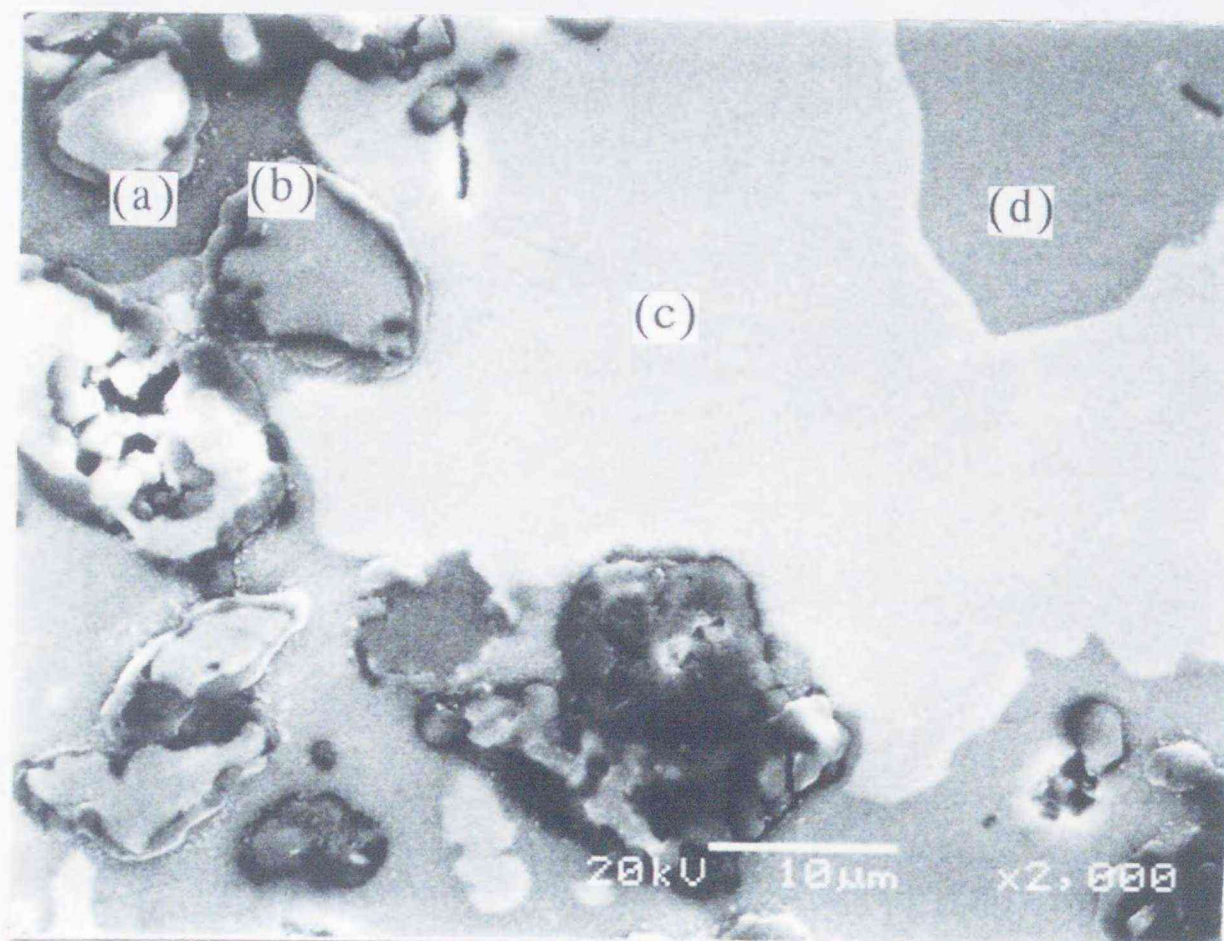
(d) Ti



TiO_2 -50Ni : Al=45 : 55 (wt%)

10 μ m

図 6-8 TiO_2 -50Ni と Al の混合粉末,熱分析後の
試料断面での特性 X 線像



Results of spot analysis by EDX.
(at%)

(a)	Al : Ti = 64.3 : 22.0	→	Al_3Ti
(b)	O : Ti = 54.2 : 41.9	→	Ti_2O_3
(c)	Al : Ni = 55.6 : 37.8	→	Al_3Ni_2
(d)	Al : Ni = 69.3 : 24.6	→	Al_3Ni

図 6-9 TiO_2 -50Ni と Al の混合粉末,熱分析後の
試料断面での点分析結果

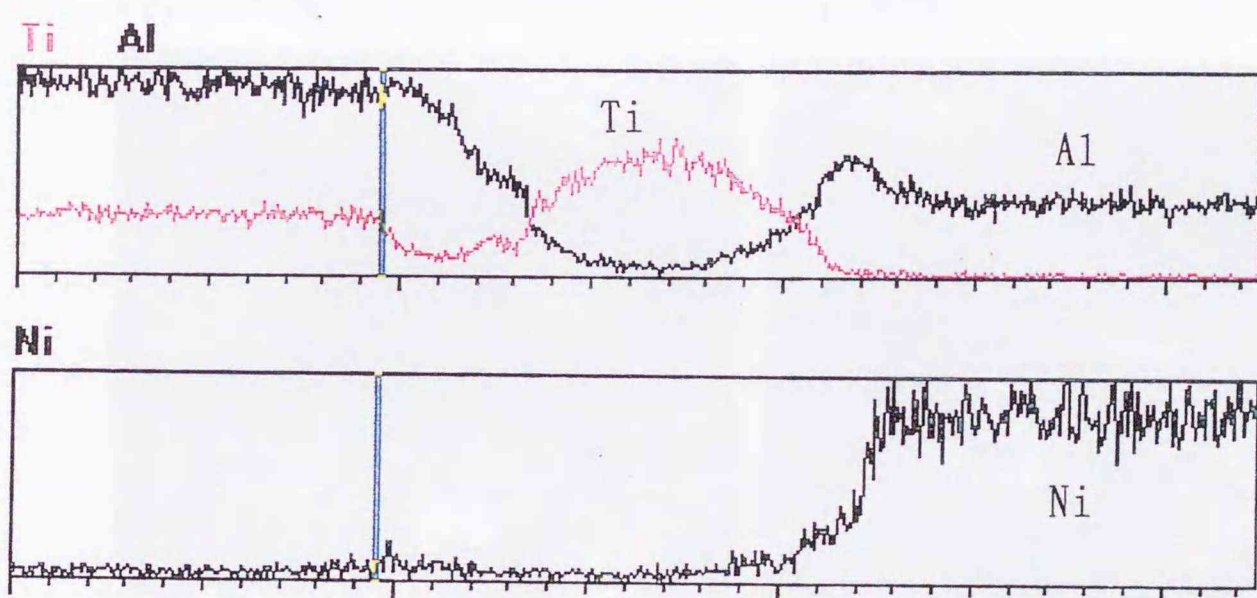
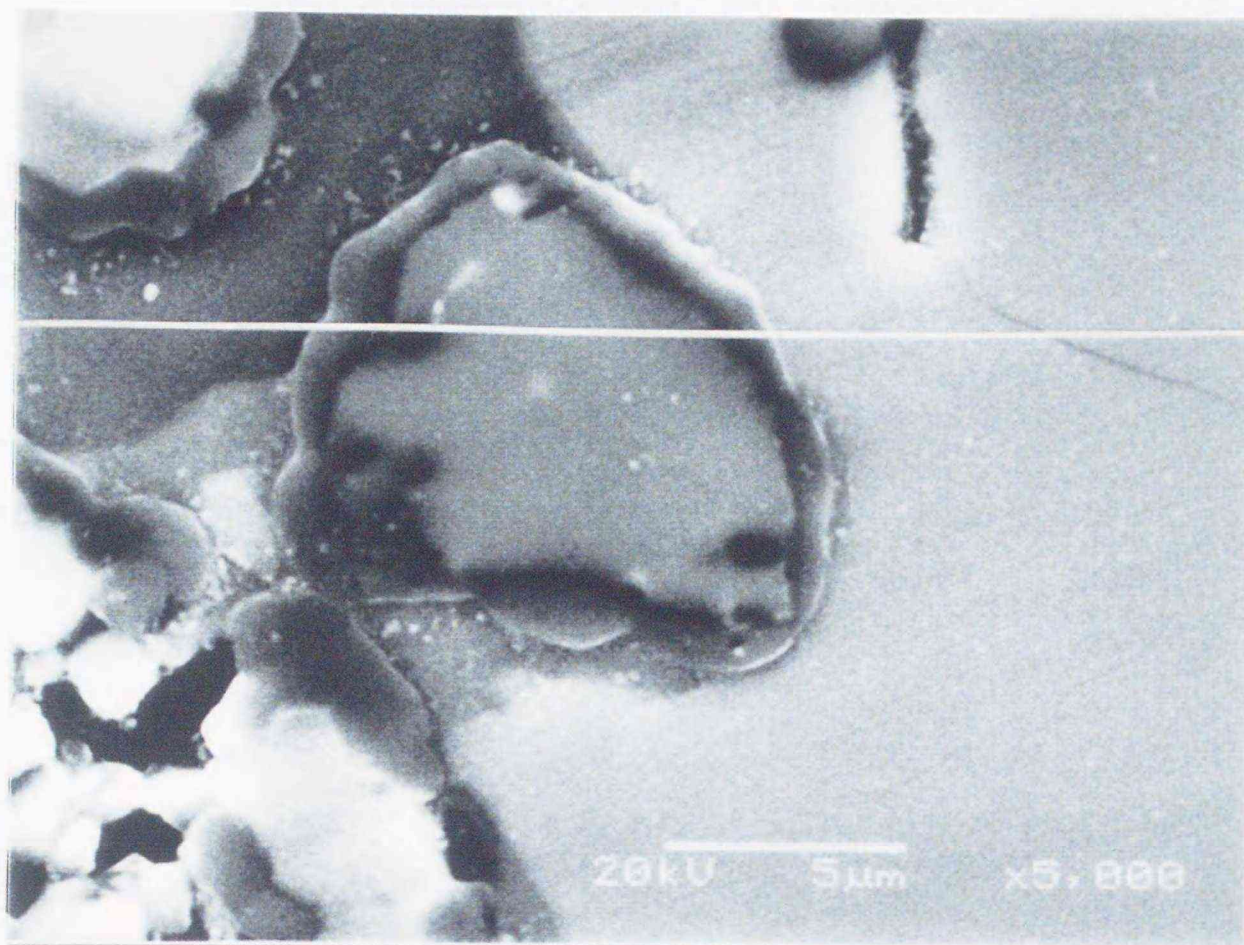
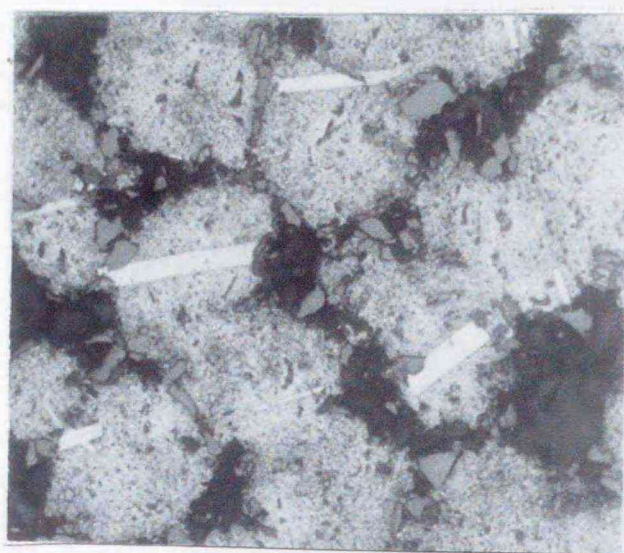
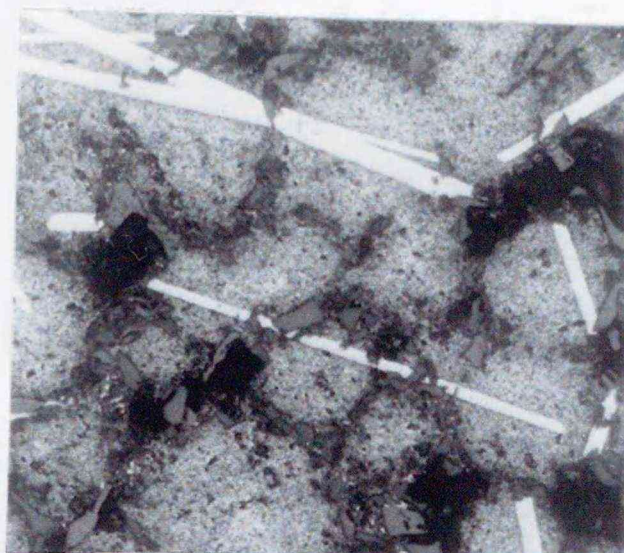


図 6-10 酸化チタン粒子に対する線分析結果

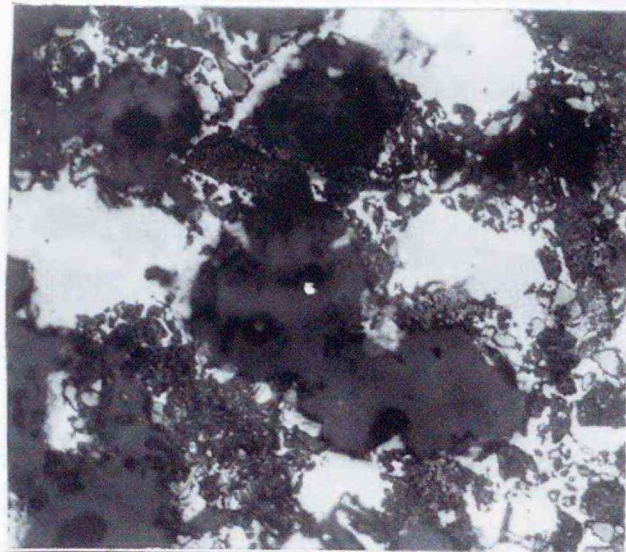
(a) 1073K



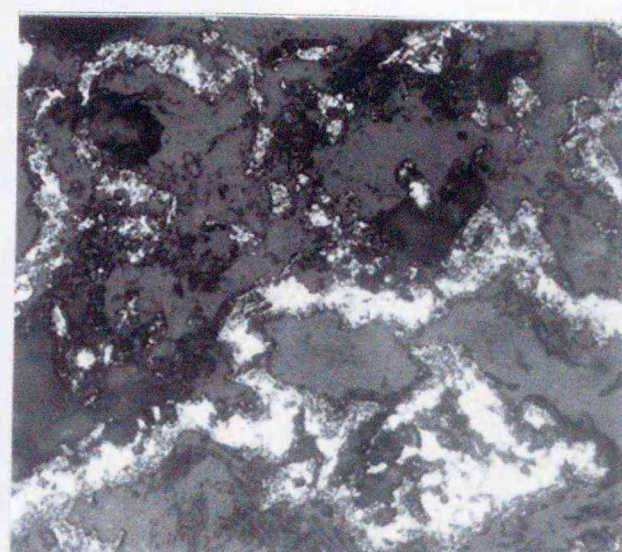
(b) 1273K



(c) 1473K



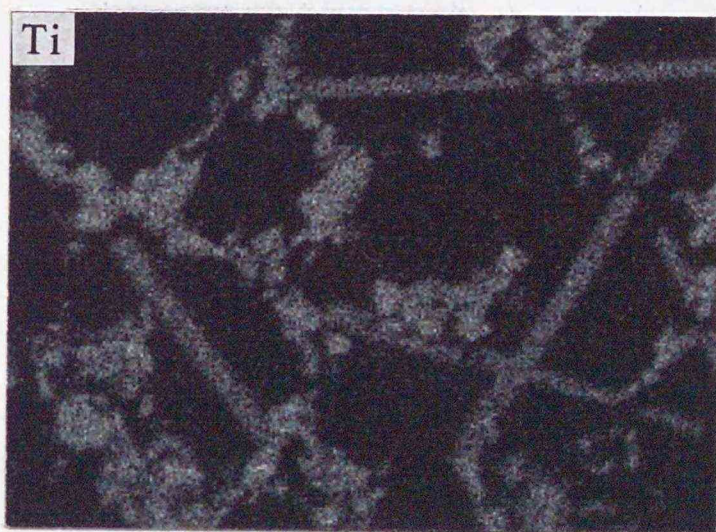
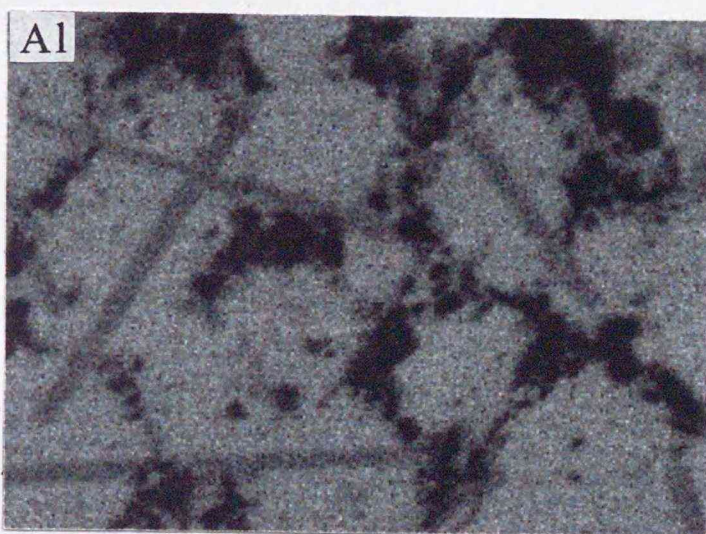
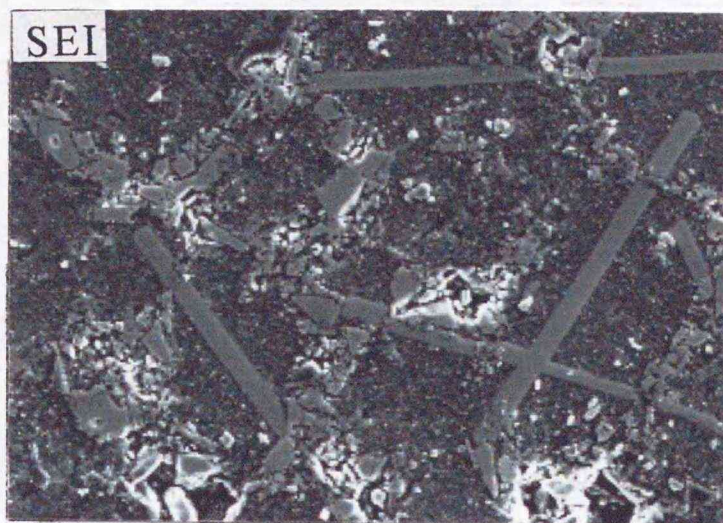
(d) 1773K



100 μ m

TiO₂ : Al=40 : 60 (wt%)

図 6-11 TiO₂とAlの混合粉末, 焼結後の
試料断面組織



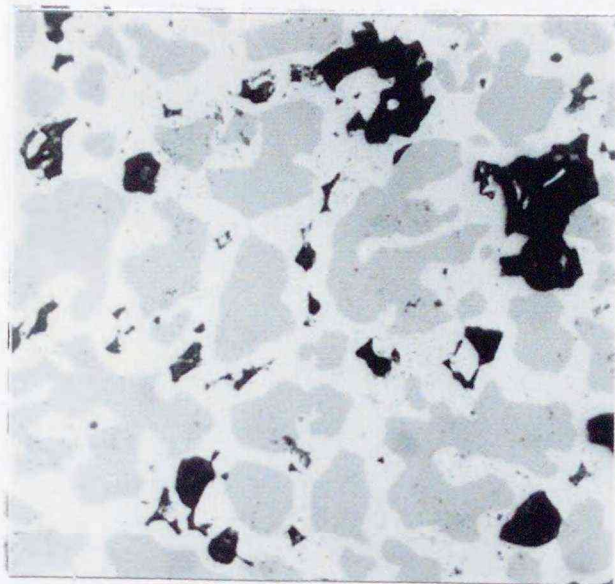
20 μ m

TiO₂ : Al=50 : 50 (wt%)

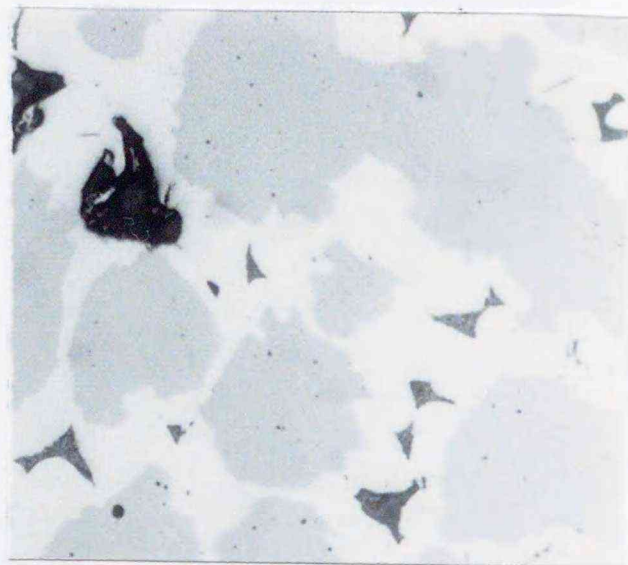
Sintered temperature: 1273K

図 6-12 TiO₂ と Al の混合粉末, 焼結後の
試料断面での特性 X 線像

(a) 1073K



(b) 1273K



(c) 1473K



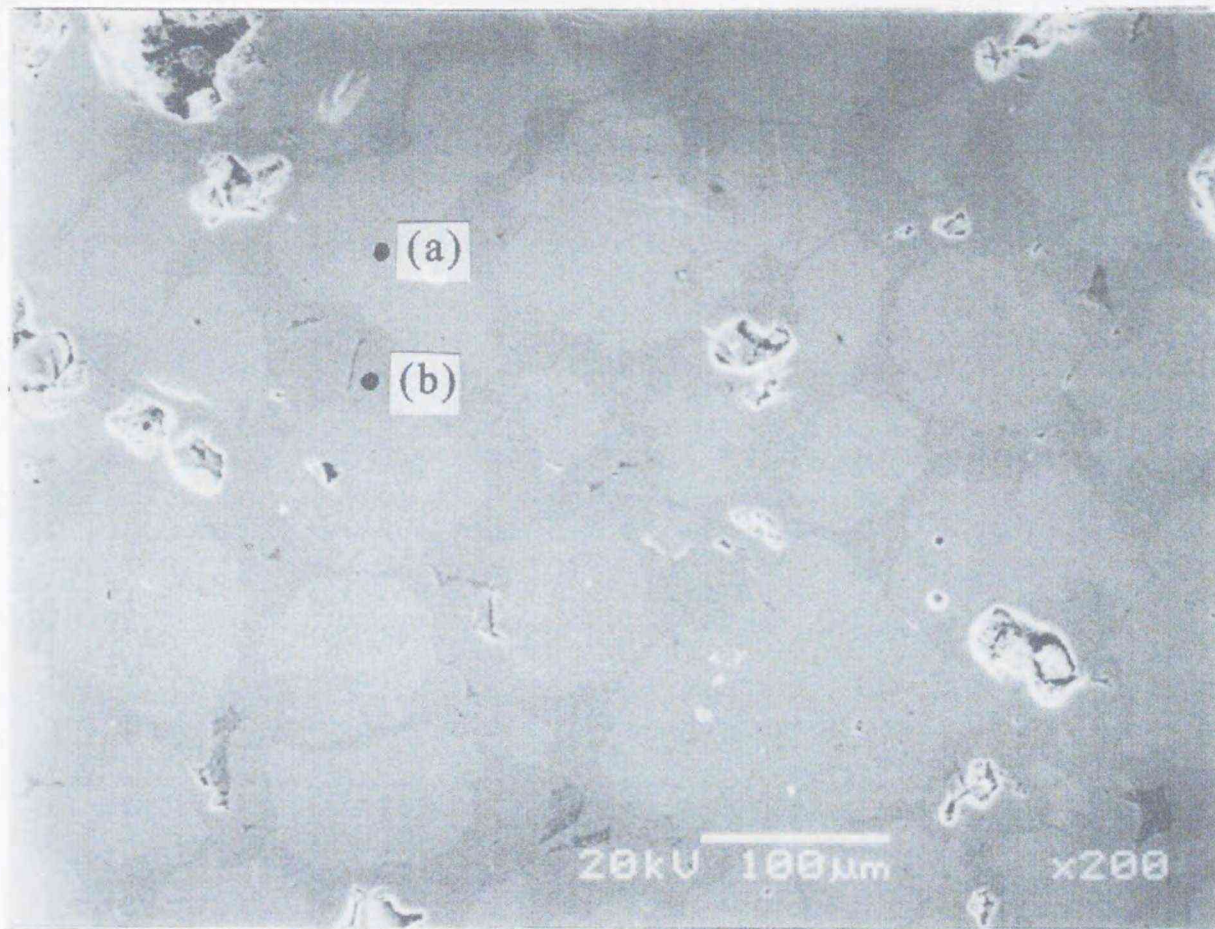
(d) 1773K



Ni : Al=50 : 50 (wt%)

100 μ m

図 6-13 NiとAlの混合粉末, 焼結後の
試料断面組織



Results of spot analysis (EDX)

	Al	Ni
(a)	53.0	36.3
(b)	64.8	23.8

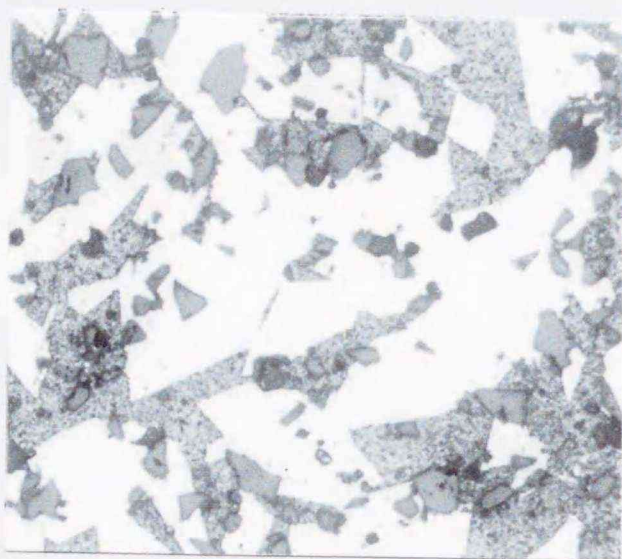
at%

Ni : Al=50 : 50 (wt%)

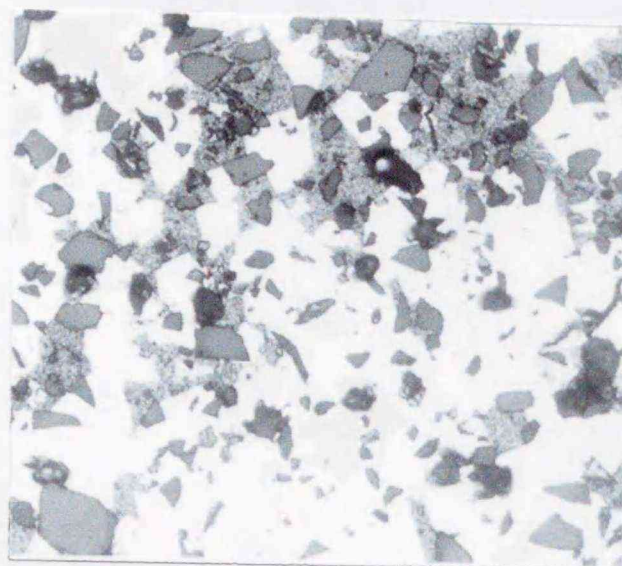
Sintering temperature: 1273K

図 6-14 NiとAlの混合粉末, 焼結後の
試料断面での点分析結果

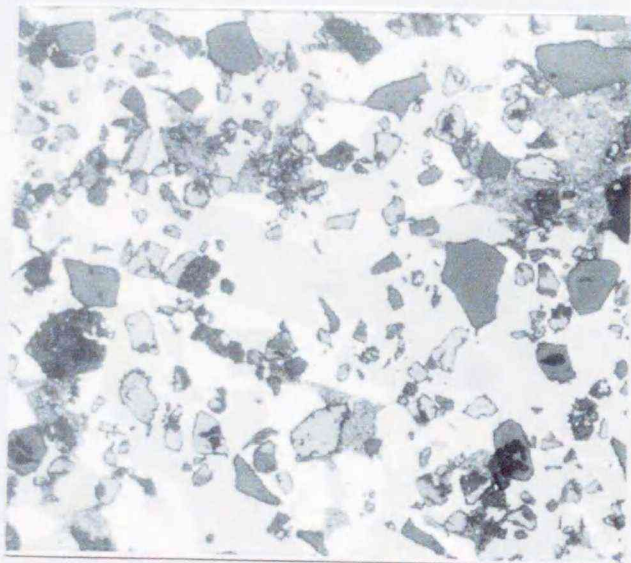
(a) 1073K



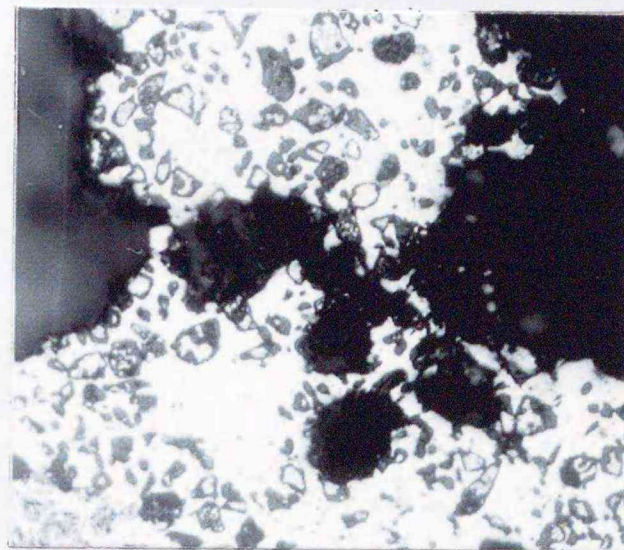
(b) 1273K



(c) 1473K



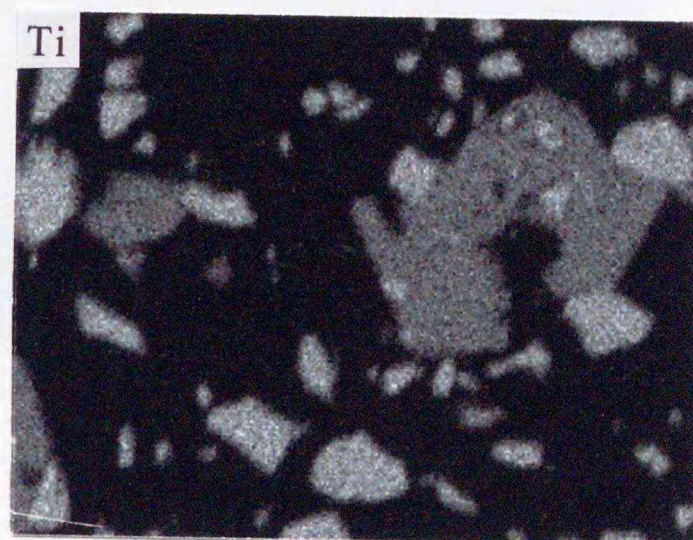
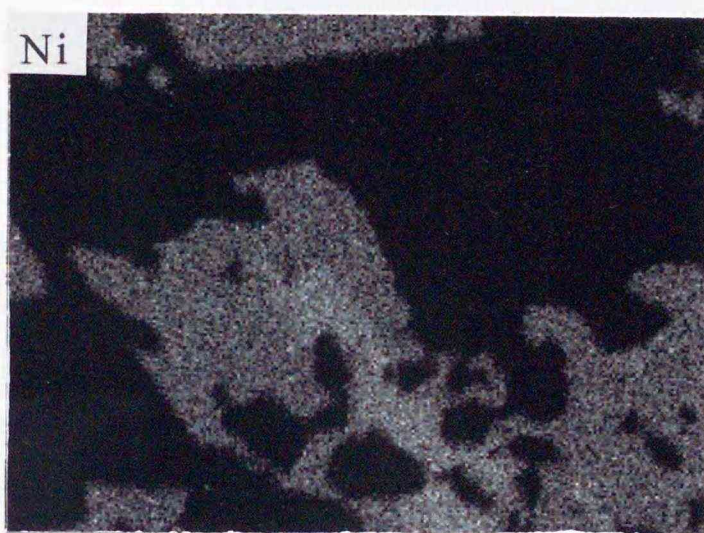
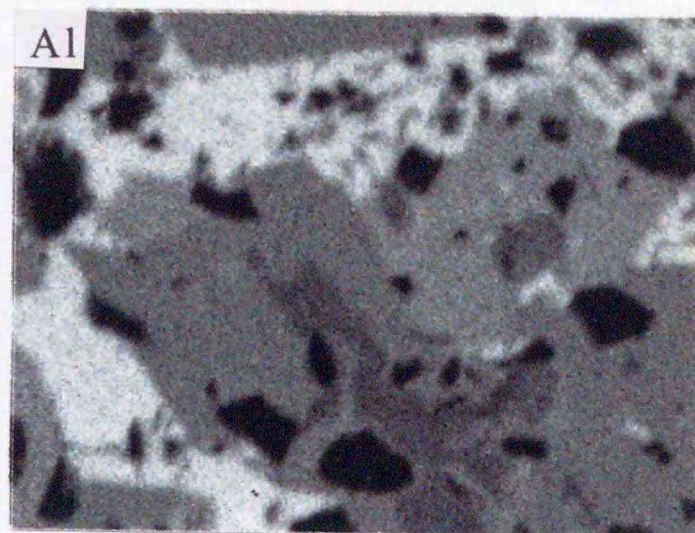
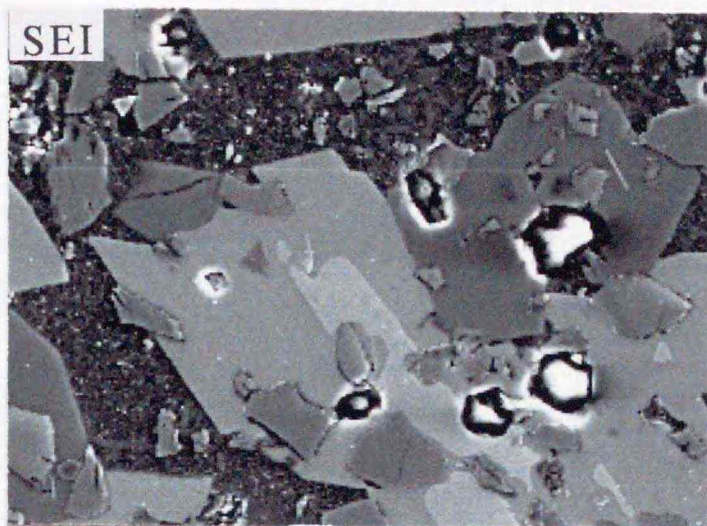
(d) 1773K



100 μ m

TiO₂ -50Ni : Al=45 : 55 (wt%)

図 6-15 TiO₂-50Ni と Al の混合粉末, 焼結後の
試料断面組織

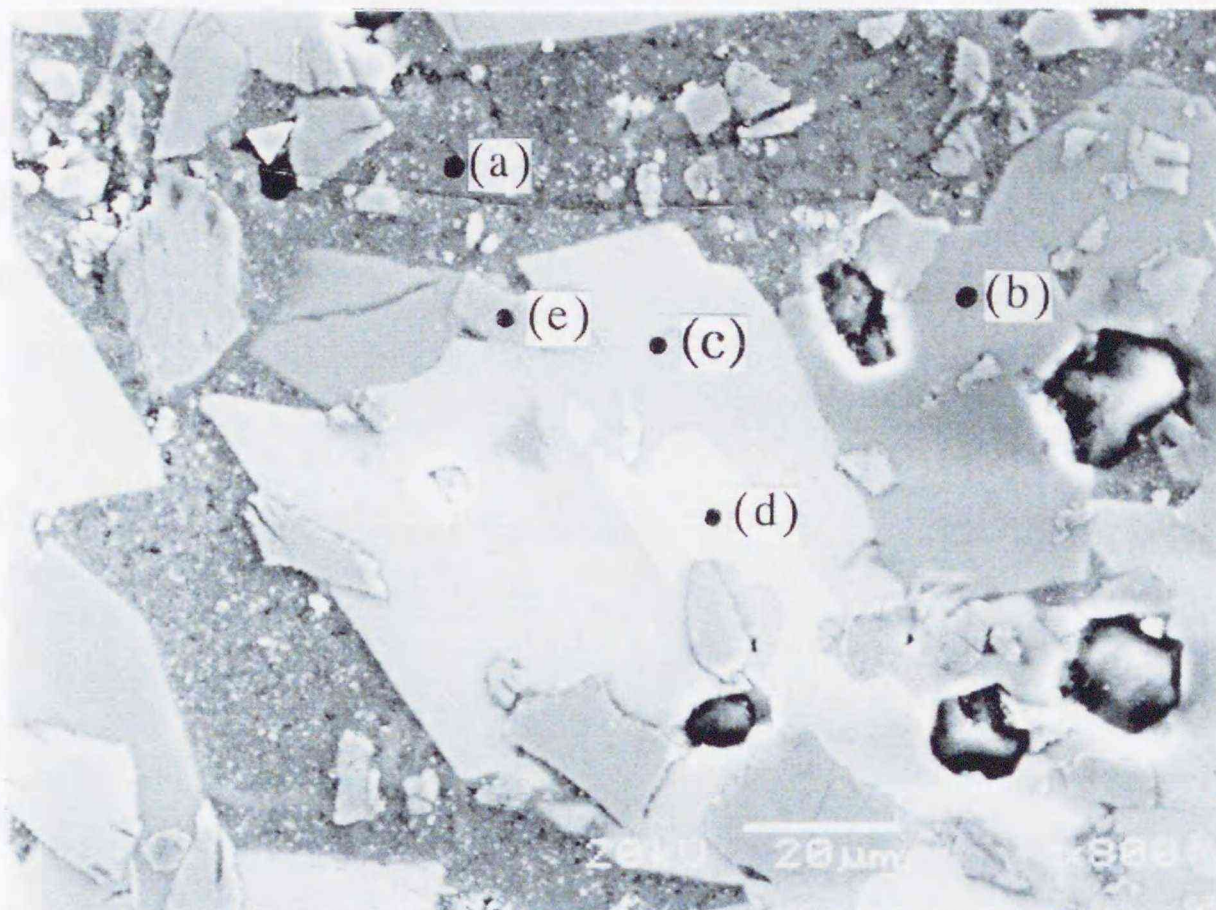


Sintered temperature: 1273K

20 μ m

TiO₂ -50Ni : Al=45 : 55 (wt%)

図 6-16 TiO₂-50Ni と Al の混合粉末, 焼結後の
試料断面での特性 X 線像



Results of spot analysis (EDX)

	Al	Ti	Ni	O
(a)	76.2	0.2	0.4	23.3
(b)	62.5	24.6	0.3	12.6
(c)	68.8	0.1	24.6	6.4
(d)	54.2	0.2	38.1	7.5
(e)	0.4	34.6	0.51	64.5

at%

TiO₂-50Ni : Al=45 : 55 (wt%)

Sintering temperature: 1273K

図 6-17 TiO₂-50Ni と Al の混合粉末, 焼結後の
試料断面での点分析結果

図6-15は、 TiO_2 -50Ni と Al の混合粉末を各設定温度で焼結後、試料の断面を研磨した組織写真である。図6-16は、1273K で焼結した試料の断面を面分析した結果である。さらに、図6-17は、図6-16で観察された各組織の点分析結果である。1073K で焼結された試料の断面写真(図6-16(a))で、白くみえる部分と黒くみえる部分、主に2種類の組織が観察され、さらにその中に多数の不定形の粒子が観察された。この不定形の粒子は、粒子サイズから TiO_2 と推定された。1273K では(図6-15(b))、黒色部分が減少し、白色部分の割合が増え、さらにその白色部分の中に灰色の別の組織が観察された。1473K では(図6-15(c))、黒色部分がさらに減少し、逆に灰色の組織が増大していた。1773K (図6-15(d)) では、焼結体の空隙が大きくなり、組織の判別が困難であった。 TiO_2 粒子は焼結温度の上昇とともに微粒子化していく傾向が認められた。図6-16と図6-17の分析結果から、黒色の組織(a)は、 Al_2O_3 を含んでいる可能性があるが、Al であると考えられる。大きな塊として見える組織(b)は Al_3Ti であり、一方灰色の組織(c)と白色の組織(d)は、それぞれ Al_3Ni と Al_3Ni_2 であると考えられる。これらの結果は、ほとんどが図6-9で示した分析結果と一致する。

6.4 合金化層の形成プロセス

本節では、合金化反応が過渡期にあるレーザ光の照射部分を観察、分析することにより、 TiO_2 と Ni それぞれの Al との反応プロセスについて比較、検討した。

6.4.1 合金化層形成過渡部の観察と組成分析

6.4.1.1 実験方法

Ni、 TiO_2 、 TiO_2 -50Ni 複合粉末を用いてレーザアロイング実験を行った試料(第3章、図3-5)において、レーザ照射を停止した位置での縦断面について光学顕微鏡により組織観察を行い、さらに EPMA により組成分析を行った。

6.4.1.2 結果および考察

図6-18に、レーザ照射を停止した位置での断面組織写真を示す。写真から合金化の定常期からそこに至る過渡期までの組織の変化が観察可能である。

TiO₂ 粉末を合金化材料として用いた場合 (図6-18(a))、レーザ光の照射開始初期、すなわち合金化層が形成されるまでの過渡期では、TiO₂ は基板表面で凝集し、塊状となった。次に、レーザ光が連続的に照射され、その結果 Al の溶融部で合金化層 (Al+Al-Ti 系金属間化合物) が形成される定常期では、Al 基板表面の TiO₂ は塊状から平坦になり、徐々にその厚さが減少した。Al の溶融部で観察された金属間化合物は、表3-2から Al₃Ti である。これは、TiO₂ と Al とともに温度が上昇し、そのため TiO₂ の還元が徐々に進行し、その結果分解した Ti が Al と反応して生成されたものである。しかし、Al₃Ti の分布は Al 溶融部内で一様とならず、そのため形成された合金化層の厚さおよび組織は不均一であった。

Ni 粉末を用いた場合 (図6-18(c))、レーザ照射初期に、すでに合金化層の形成が認められる。これは、Ni が溶融 Al と反応性が良く、容易に金属間化合物が形成される (6.3節) ためである。連続的にレーザ光が照射される定常期になっても、合金化層の厚さ、組織に大きな変化は認められない。形成された合金化層は、Al 基板表面から上部で形成される割合が多く、その組織は非常に不均一であった。これは、Ni のレーザ光に対する吸収率が小さいため、定常期でも Al 基板への入熱量が少なく、Al の溶融池が拡大されないことが原因となり、その結果 Ni リッチの場合に形成される高融点の金属間化合物 (付属資料1、Al-Ni 系二元状態図)、Al₃Ni₂ と AlNi、さらに未反応の Ni (表3-2) が、Al の溶融池上部で急速凝固するためである。

TiO₂-50Ni 複合粉末を用いた場合 (図6-18(b))、TiO₂ 粉末の場合 (図6-18(a)) と同様に、合金化粉末が溶融し、次いで Al 基板が溶融する過渡期を経て、定常的に合金化層が形成される状態 (定常期) へと移行する。ただし、形成された合金化層の組織は、明らかに TiO₂ 粉末の場合に比べ均一であり、また合金化層の表面も平坦である。図6-18(b)に示した光学顕微鏡では、TiO₂、Ni それぞれの分布が不明である。そこで、次に EPMA により図の破線部内について Al、Ni、Ti、O の面分析を行った。

図6-19に、EPMA による組成像と Al、Ni、Ti、O の特性X線像を示す。図6-19から合金化元素の Ni、Ti それぞれの分布がわかる。過渡期では、Ni は TiO₂ の表面上で、球状あるいは塊状となっている。レーザ光の照射が続くと、一部の Ni は Al の溶融部へ沈降していることがわかる。一方、TiO₂ は過渡期では Al 基板表面を覆った状態となっている。定常期になると、ほとんどの Ni は Al の溶融部へ沈降し、その

後合金化層中の Ni、Ti および O の分布は一様となった。Al 基板上で肉盛り状態にあった TiO_2 は、定常期になると Ti 濃度が減少し、逆に Al 濃度が高くなり、さらにその肉盛り層の厚さは急激に減少した。

図6-20と図6-21は、複合粉末を用いた合金化層形成過渡期にある TiO_2 と Al との反応部分と□で示した部分の拡大写真および線分析結果である。さらに、図6-22は、合金化層形成の定常期での肉盛り層の断面写真と EPMA による点分析結果である。図6-20から、 TiO_2 の肉盛り層と Al 基材間で反応層が存在すること、一方 Al 基材側では合金化層が形成されていることがわかる。図6-21から、肉盛り層では Ti 濃度が減少し、逆に Al 濃度が増加していることが明らかである。その結果、定常期になると肉盛り層中の Ti 濃度は非常に低くなった(図6-22)。

図6-23と図6-24は、これまで得られた結果をもとに推定した TiO_2 の肉盛り層と Al の反応プロセスをモデル化したものである。はじめに、 TiO_2 は熱分解によって Ti_2O_3 等の低級酸化物となると推測される。さらに、加熱されるとそこでは還元が進み、Ti が遊離する。遊離した Ti は Al と反応し、 Al_3Ti となるが、一方、酸素は Al と反応して Al_2O_3 となる⁴⁾。急速な加熱によって形成された Al_2O_3 層は多孔質であると考えられるため、Al は Al_2O_3 層の間隙から、 TiO_2 層の内部に進入することが可能となり、 TiO_2 あるいは Ti_2O_3 等の低級酸化物と反応する。このようなプロセスが繰り返されることによって、図6-21と図6-22でみられたようなモザイク状の反応層が形成されることが考えられる。さらに、モザイク模様を呈していた Al_2O_3 粒子は熱衝撃あるいは熔融池の対流によって、大部分が肉盛り層から分離し、熔融池内へ分散すると推測される。

図6-25は、これまで説明した結果を整理したものである。

6.4.2 合金化層均質化のメカニズム

図6-26および図6-27は、 TiO_2 -Ni 複合粉末を用いたときの合金化層の形成プロセスを、これまで得られた結果をもとにモデル化したものである。

①複合粉末の表面にレーザ光が照射されると、② TiO_2 と Ni は熔融後、分離し、それぞれ単独に凝集する。③熔融した TiO_2 と Ni の熱が Al 基板に伝わり、熔融池が形成される。④凝集して塊状となった Ni が沈降して Al の熔融池と接触する(図6-18、図6-19)。⑤熔融した Ni と Al が急激な発熱反応を起こし、金属間化合物 Al_3Ni を生成する。熔融池の温度が上昇すると、 TiO_2 と Al の反応が進み、 TiO_2 から

解離したTiはAlと反応し Al_3Ti となる(図6-6)。⑥凝固した合金化層は、Alと Al_3Ni の共晶がマトリックスとなり、そこに初晶の Al_3Ti のデンドライトが分散した均一な組織となる(図3-5、表3-2)。

均質な合金化層形成には、③と⑤が特に重要である。すなわち、レーザ光に対して吸収率の高い TiO_2 は、レーザ照射中Al基板表面を覆い(図6-18(b)、図6-19)、合金化反応に必要なAlの溶融池を高効率で、しかもレーザ照射中安定して形成する役割を果たしていると考えられる。このとき、Niは熱伝導性の悪い TiO_2 を補佐し、 TiO_2 の熱をAl基板に伝えていると考えられる。

一方、合金化材料と基材Alとの反応では、Niが均質な合金化層形成に重要な役割を果たしていると考えられる。NiとAlの反応は、Alの融点である933K(660°C)付近で急激な発熱を伴って起こり、Al-Ni系の金属間化合物を生成する²⁾(図6-6(a)、図6-7)。合金化層の形成初期において、このような急激な内部発熱反応は、合金化層の均質化に効果があると考えられる。

すなわち、NiがAlの溶融池と接触し、さらにその中に沈降していくとき(図6-19)、Al-Ni間で発熱反応($\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni} + \Delta Q_1$)が生じ、その反応熱によって溶融池の温度が上昇する。その結果、 TiO_2 -Al間の反応($\text{TiO}_2 + \text{Al} \rightarrow \text{Ti} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \Delta Q_2$ 、 $\text{Ti} + \text{Al} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ti} + \Delta Q_3$)も進行し、それによる反応熱 ΔQ_2 、 ΔQ_3 がさらに溶融池の温度を上昇させ、溶融池の対流(マランゴニ流)の高速化⁵⁾、あるいは溶融池の凝固速度の遅延が起こり、合金化元素の拡散が促進されると推測した。なお、反応熱 ΔQ_1 、 ΔQ_2 および ΔQ_3 はそれぞれ158kJ/mol(933K)³⁾、231kJ/mol(2273K)⁶⁾、146kJ/mol(298K)⁷⁾である。ただし、 TiO_2 -Al間の反応はAl基材との表面近傍で起こり(図6-23、図6-24)、また未反応の TiO_2 と Al_2O_3 が基材表面に多く観察される(図6-22)ことから、 ΔQ_2 と ΔQ_3 が溶融池の温度上昇に及ぼす影響は ΔQ_1 に比べ小さいと考えられる。

図6-18(b)に示した合金化層では、Al、 Al_3Ti および Al_3Ni が同定され(表3-2)、またNiとTiの濃度(wt%)はそれぞれ12.63、5.25であった(図3-10)。NiとTiがすべてAlと反応し、それぞれ Al_3Ni 、 Al_3Ti となり、その結果158kJ/molと146kJ/molの発熱があり、さらに発生した熱量(Al_3Ni :0.85J、 Al_3Ti :0.4J)がすべて図3-8に示した溶融池(合金化層の面積(7mm²)×合金化層の厚さ(1mm)=7mm³)の温度上昇に消費されたと仮定すると、計算上Niは415K、一方Tiは194K、溶融池の温度を上

昇させていることになる。実際には、熔融池のまわりは断熱状態ではないため、これほど熔融池の温度が平均的に上昇するとは考えられない。しかし、熱分析の結果(図6-6(a)、図6-7)と合金化層の断面観察の結果(図6-19)から、NiがAlの熔融池に沈降した部分では、Al-Ni間で急激な発熱反応が起こるため、一時的に数百度温度上昇する可能性は十分にあると考えられる。

熔融池の温度上昇により、熔融池が熔融している時間、すなわち合金化元素の拡散時間が長くなることにより、合金化層の組織の均一化が促進されることが考えられる。熔融時間(拡散時間) t 、拡散係数 D とすると、時間 t の間に合金化元素が拡散する距離の平均(a)は、Fickの第二法則により、 $a = 2(Dt)^{1/2}$ で与えられる⁸⁾。

図6-18(b)、図6-19に示した合金化層の形成条件は、CO₂レーザのデフォーカス法、レーザ出力 2kW、ビーム走査速度 1m/min である。このレーザ照射条件で、熔融池の最大熔融時間を求めた例⁹⁾があり、これによると熔融時間は約 0.2s である。一方、熔融 Al の拡散係数(D)は Al の融点 933K (660°C) で $2 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 、100K 上昇するごとにほぼ $2 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ ずつ D 値は上がる¹⁰⁾。熔融池が Al の融点 (933K) で 0.2s 熔融していたとすると、拡散距離は $40 \mu\text{m}$ となる。ここで、熔融池の温度が反応熱により 200K 上昇し、その結果熔融時間が 0.2s から 0.25s (1.25 倍) に伸びたと仮定すると、合金化元素の拡散距離は $77 \mu\text{m}$ と約 2 倍となり、その結果形成される合金化層の組織は均一化されることが期待できる。以上のような 200K 程度の熔融池温度の上昇と 1.25 倍程度の熔融時間の延長は、Al-Ni 間の発熱反応によって十分可能であると考えられる。

以上のように、TiO₂-Ni の複合粉末を用いてアルミニウムのレーザアロイングを行うと、TiO₂ のレーザ光に対する吸収特性と Ni の Al に対する反応特性が、それぞれ有効に働き、形成される合金化層が均質化されることが明らかとなった。

Beam traverse direction →

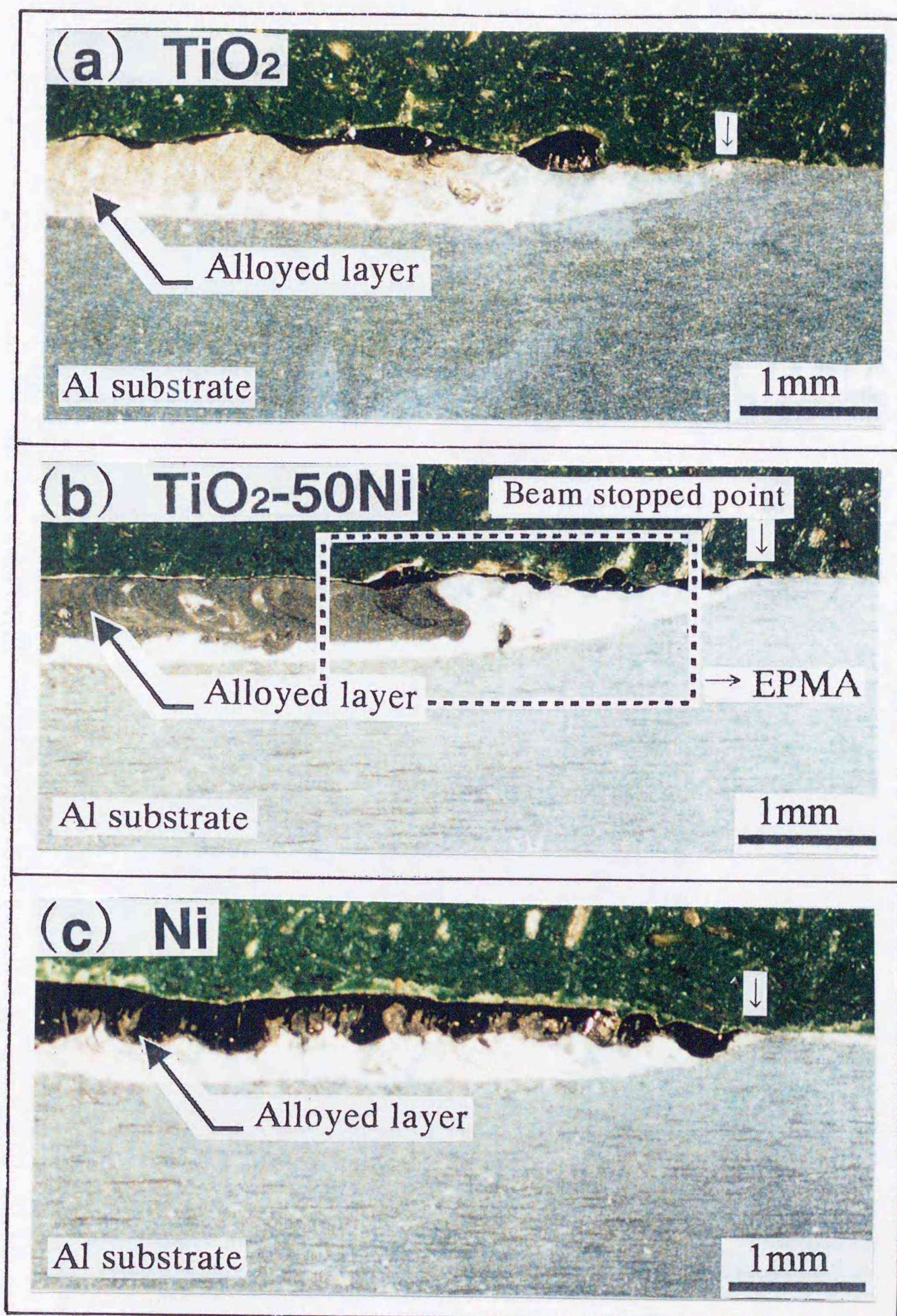
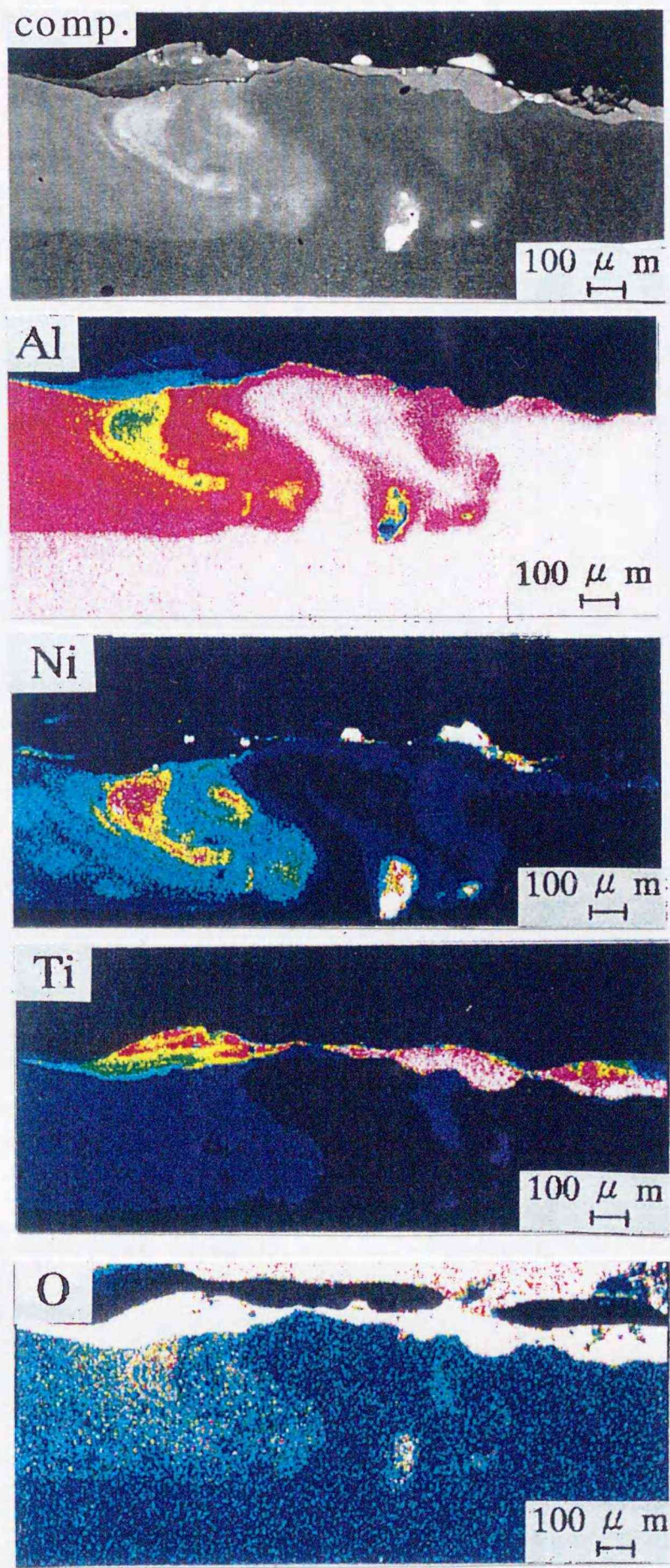


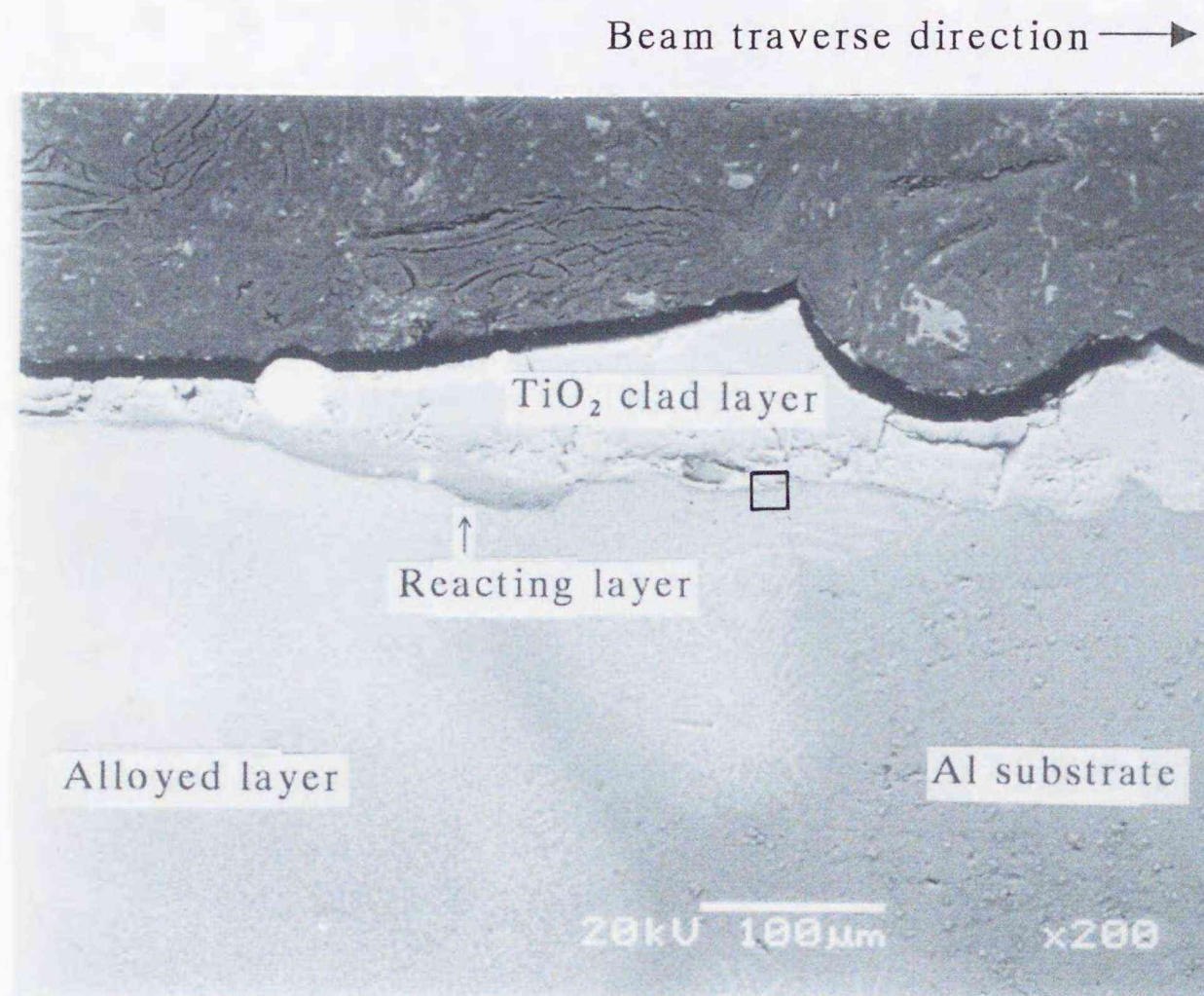
図 6-18 合金化層形成過渡部の断面写真、
(a) TiO_2 粉末、(b) $\text{TiO}_2\text{-50Ni}$ 粉末、(c) Ni 粉末利用。



Intensity level

Using TiO_2 -50Ni powder

図 6-19 合金化層形成過渡部での特性X線像、
 TiO_2 -50Ni 粉末利用。



Laser power : 2kW
 Beam traverse speed : 1m/min
 Thickness of powder layer : 0.2mm

図 6-20 合金化層形成過渡部での SEM 像、
 TiO₂-50Ni 粉末利用.

SEI

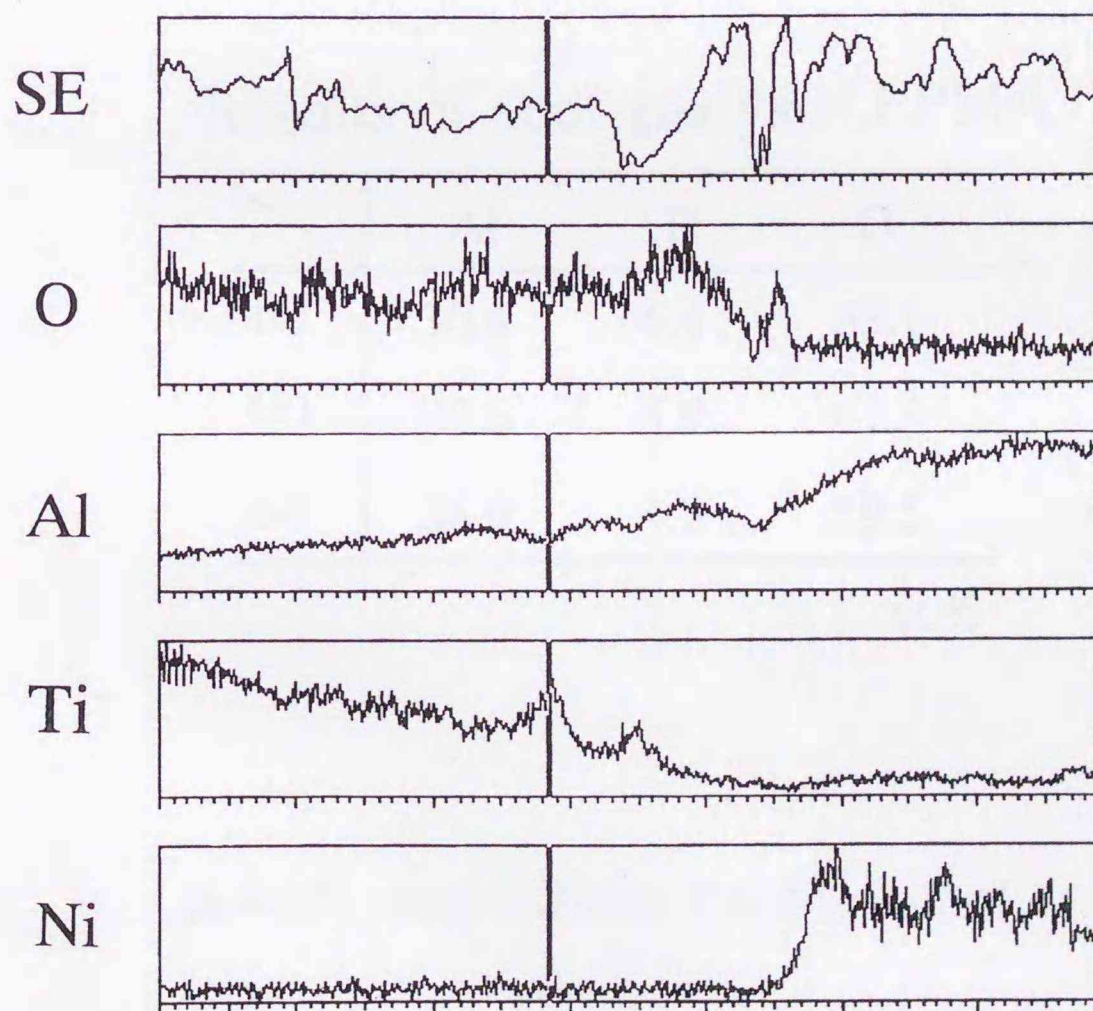
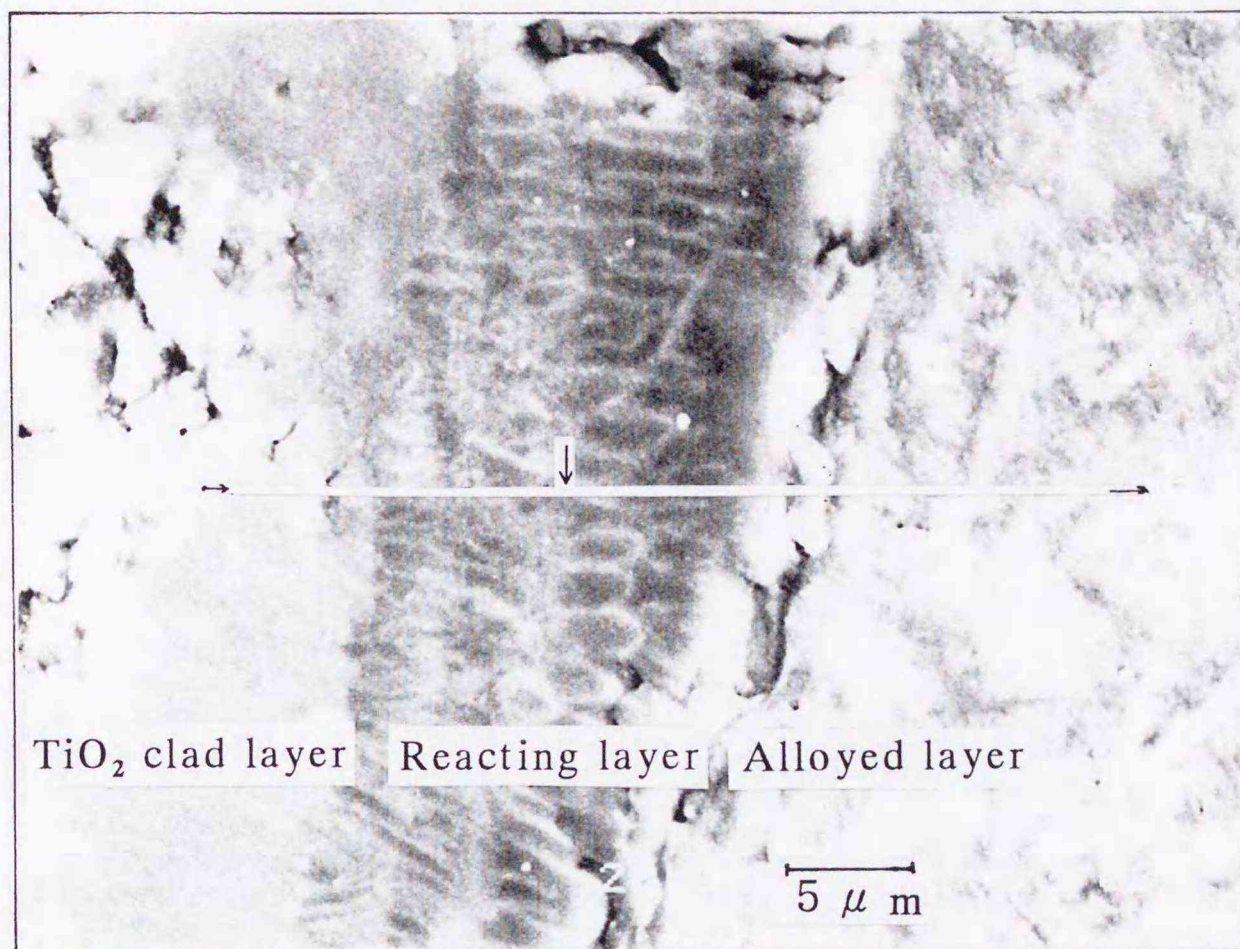
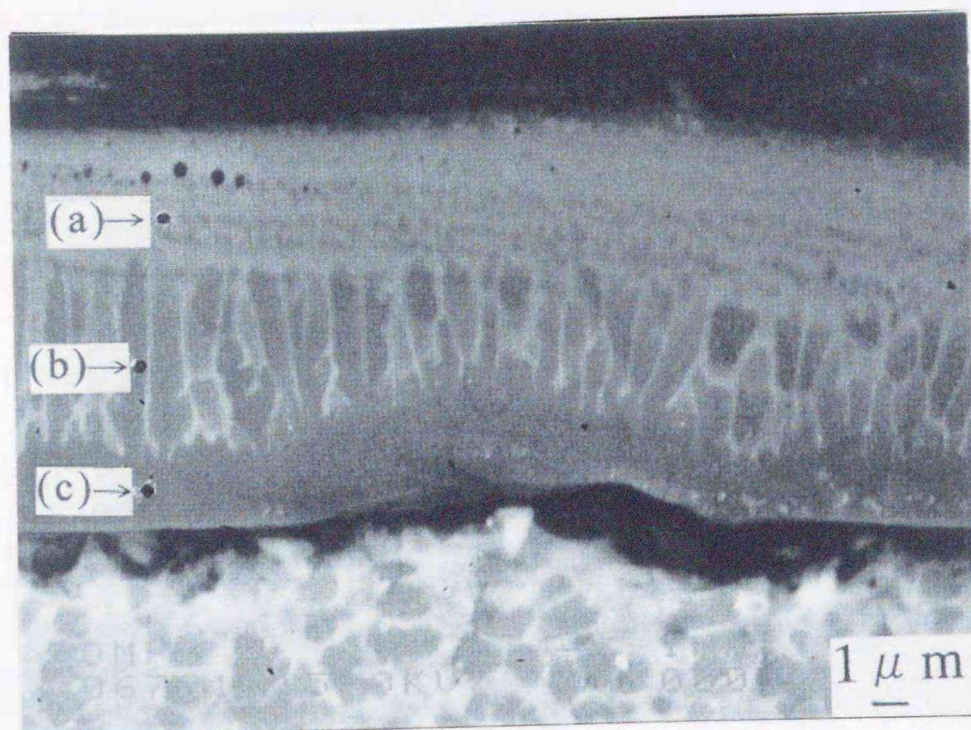


図 6-21 TiO₂ 層と合金化層の境界部での線分析結果.

Composition image.



Results of spot analysis(EPMA)

	Al	Ti	O
(a)	30.4	6.4	63.1
(b)	32.6	5.9	61.3
(c)	36.0	4.3	59.5

at. %

図 6-22 肉盛り層断面での点分析結果.

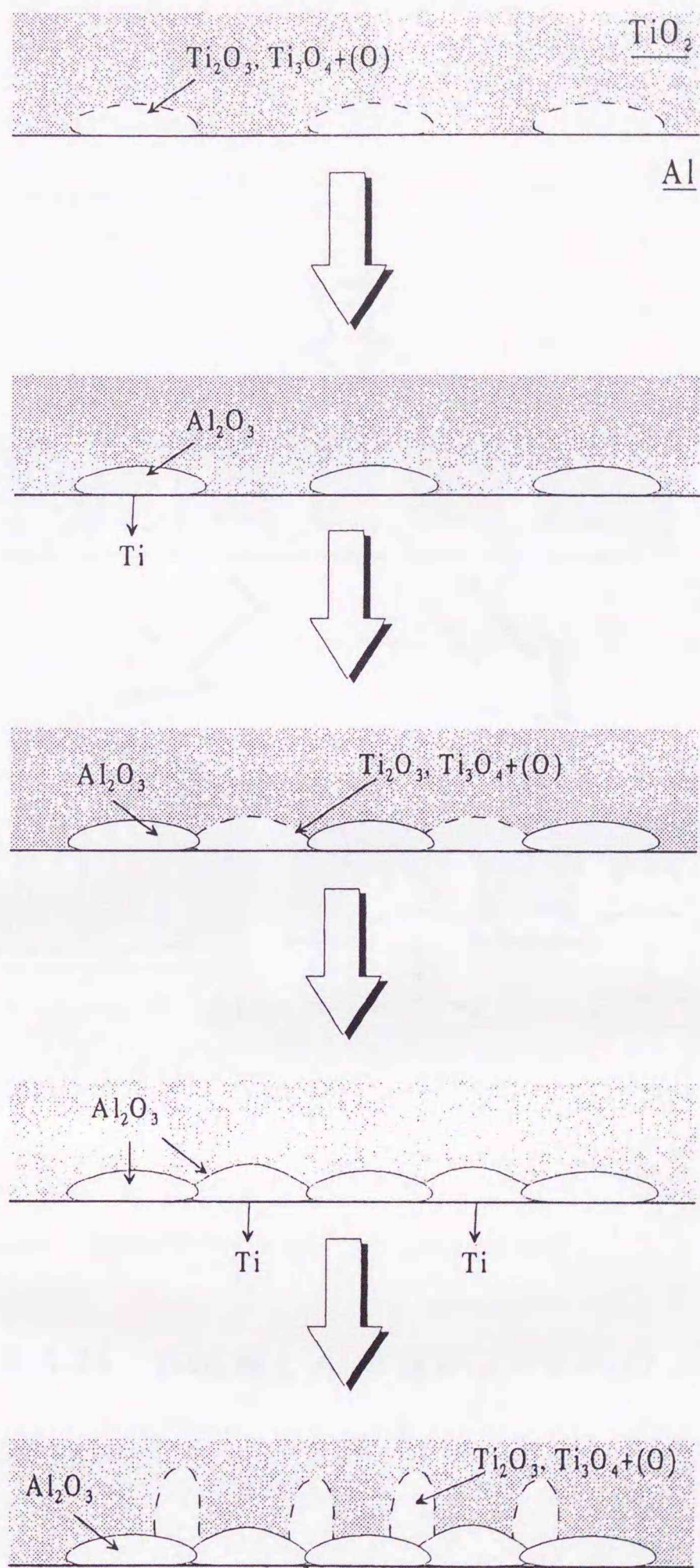


図 6-23 TiO_2 層と Al の反応プロセス(1).

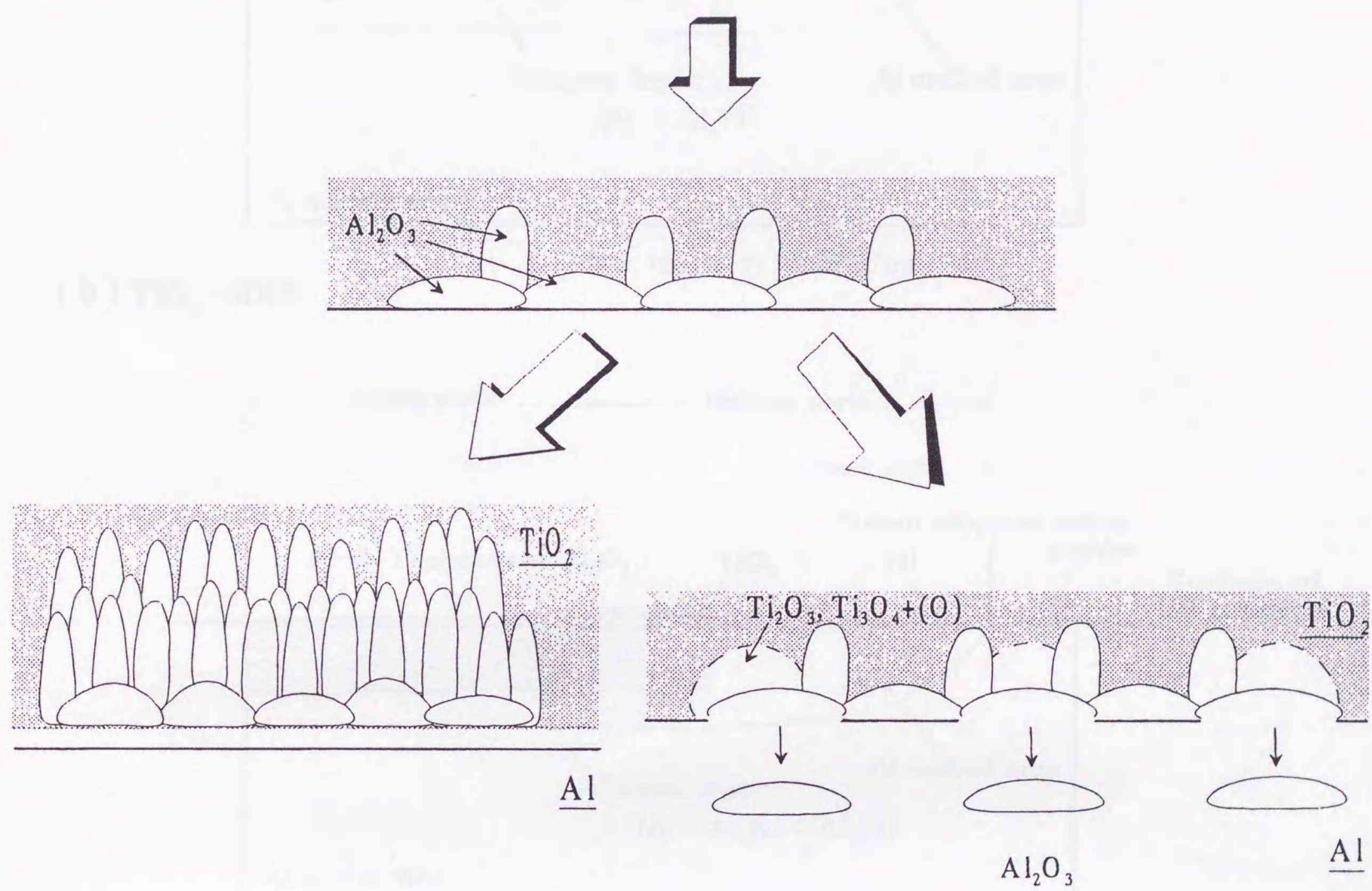
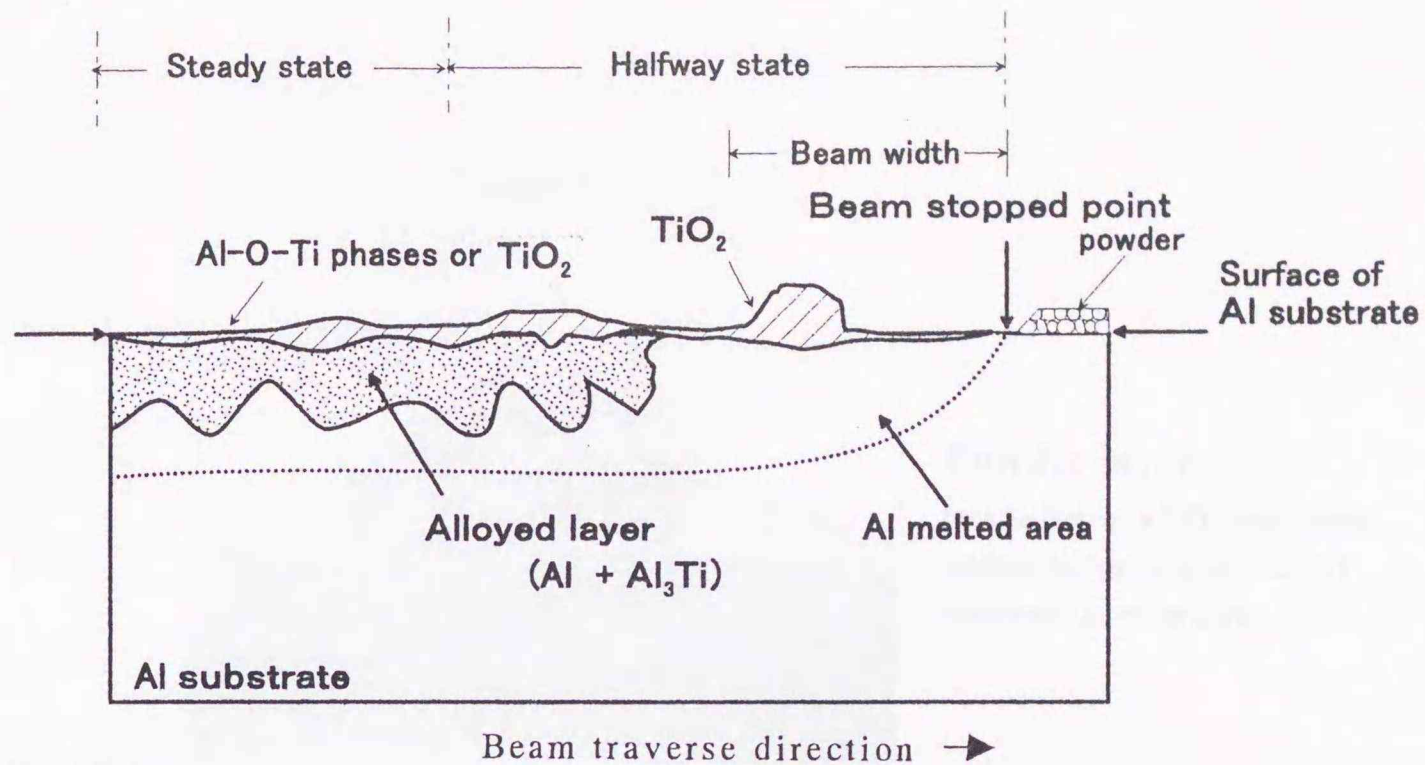
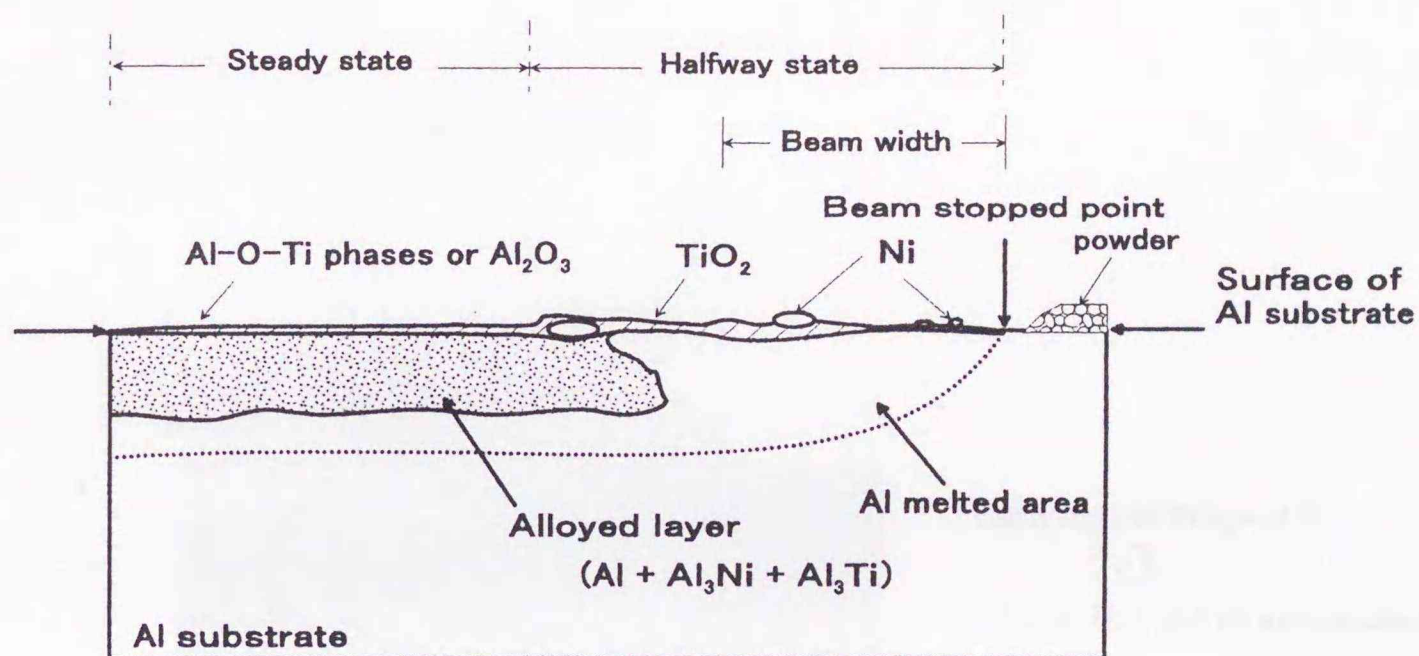


図 6-24 TiO_2 層と Al の反応プロセス(2).

(a) TiO_2



(b) TiO_2 -50Ni



(c) Ni

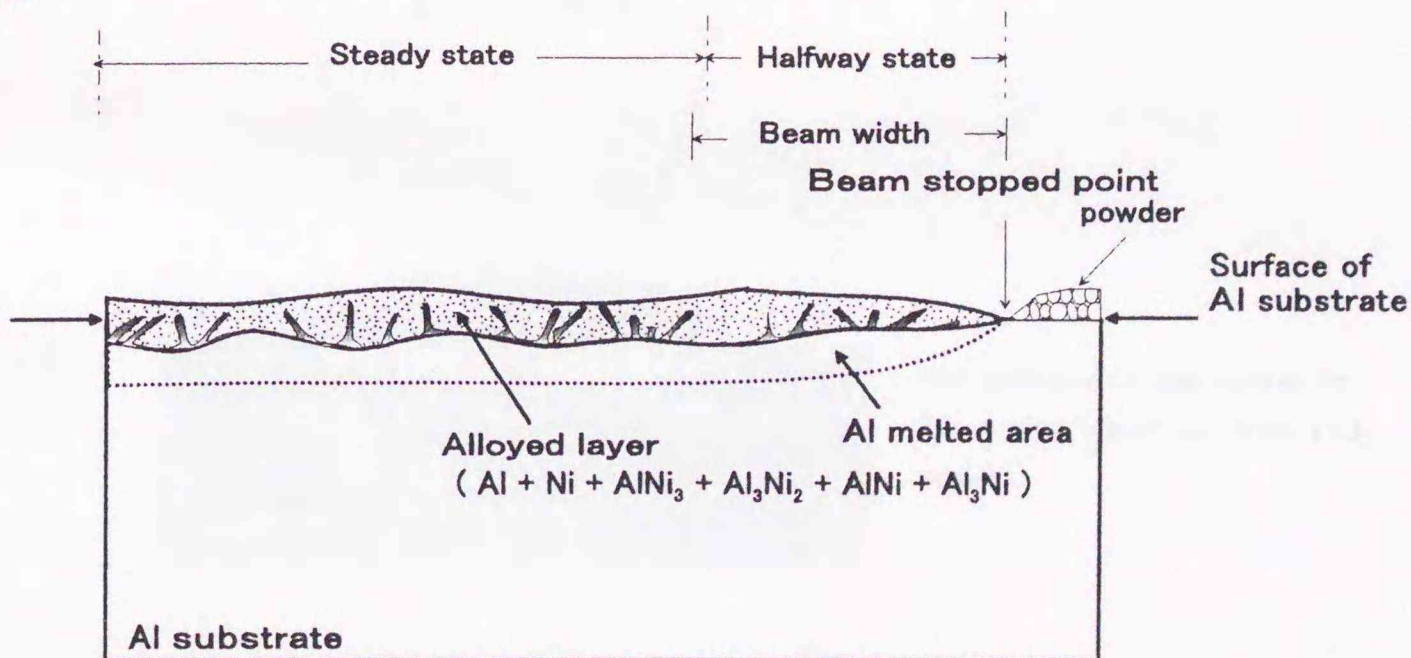


図 6-25 合金化層形成過渡部断面のモデル,
(a) TiO_2 , (b) TiO_2 -50Ni, (c) Ni 粉末利用.

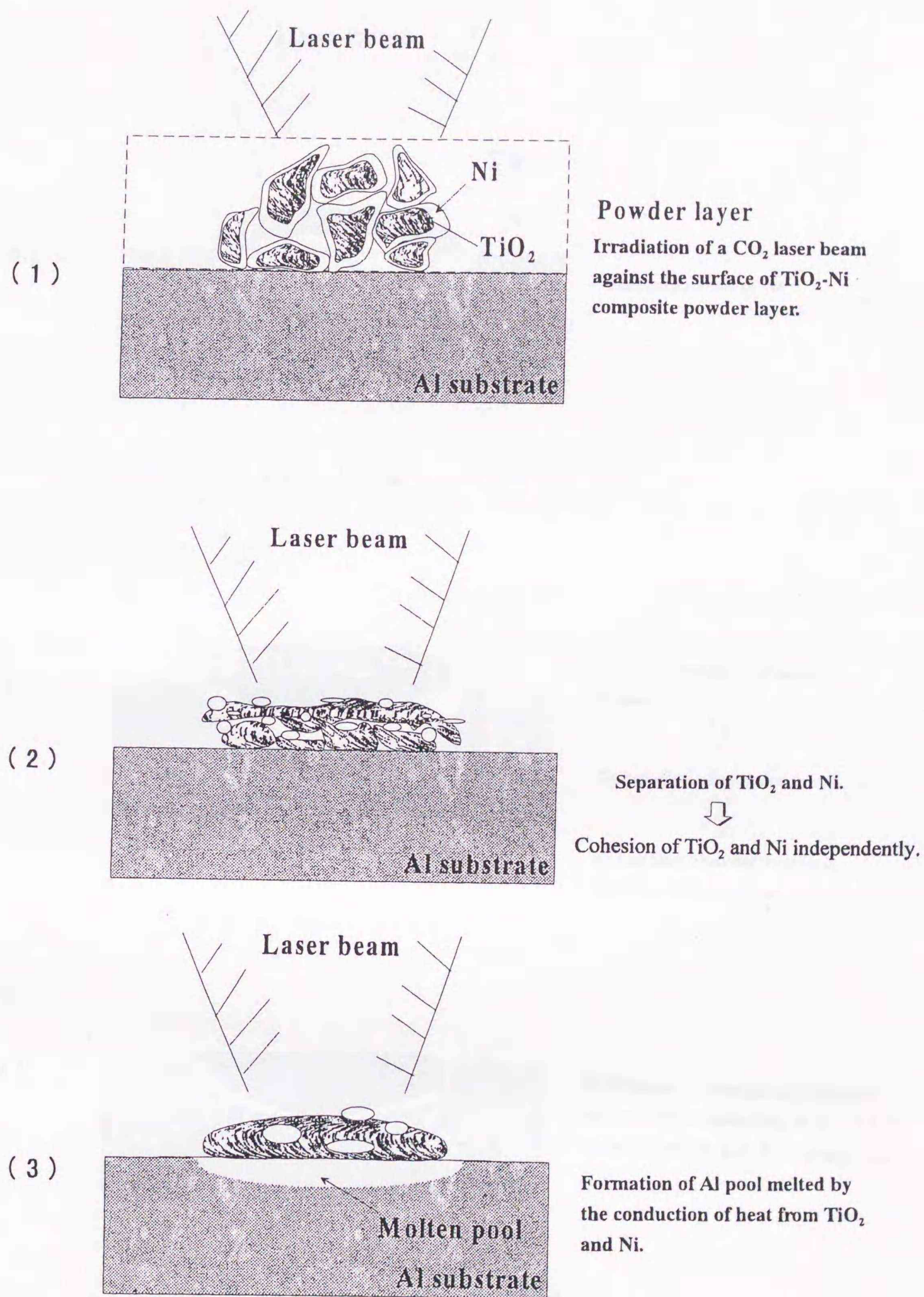


図 6-26 合金化層の形成プロセス(1),
TiO₂-Ni 複合粉末利用.

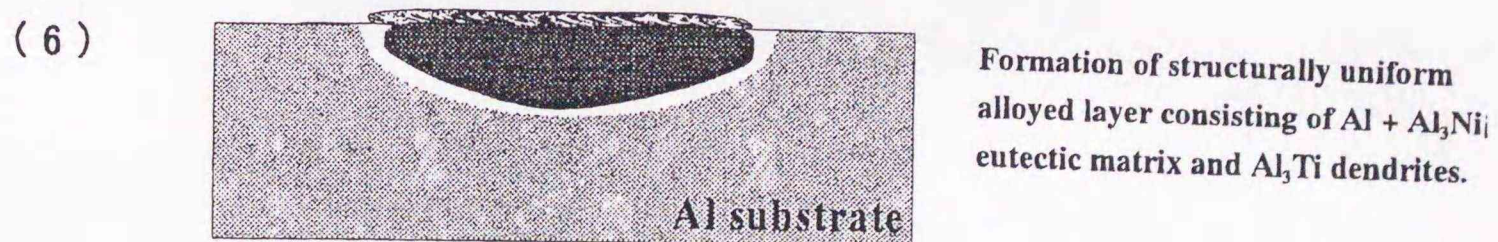
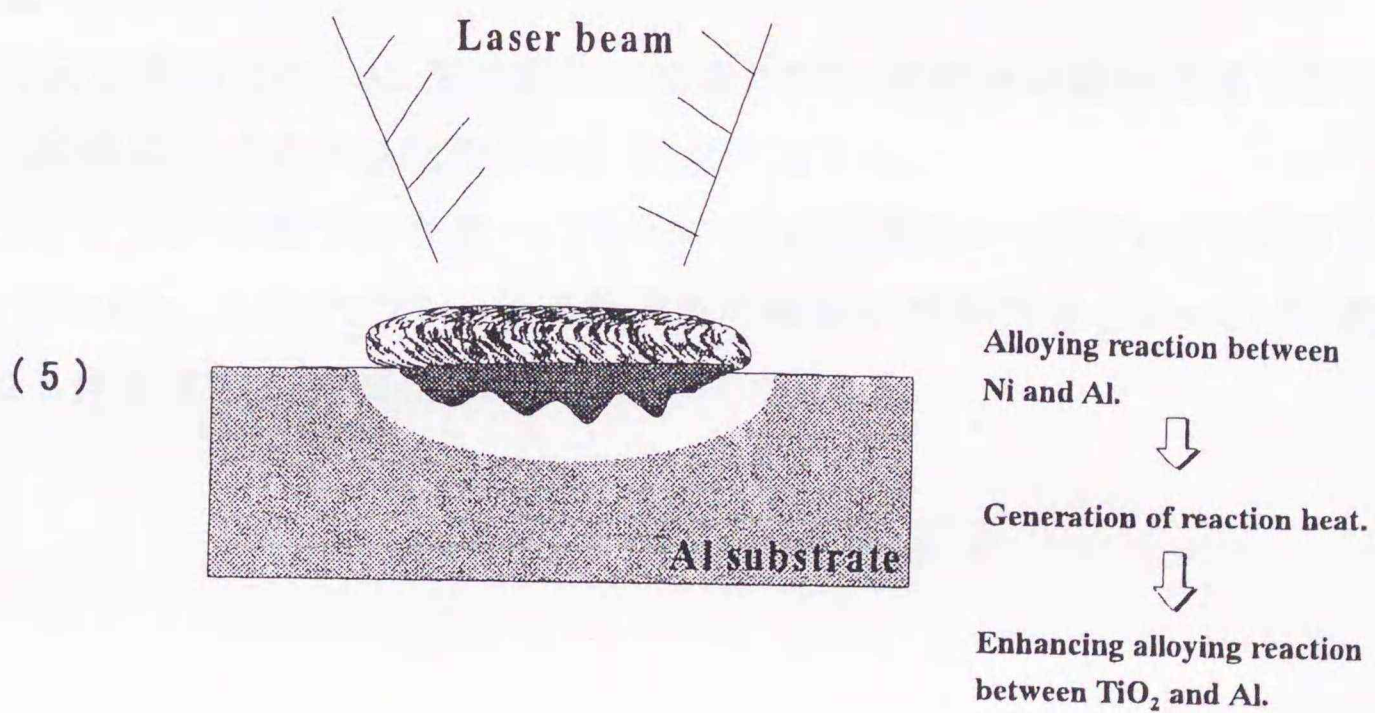
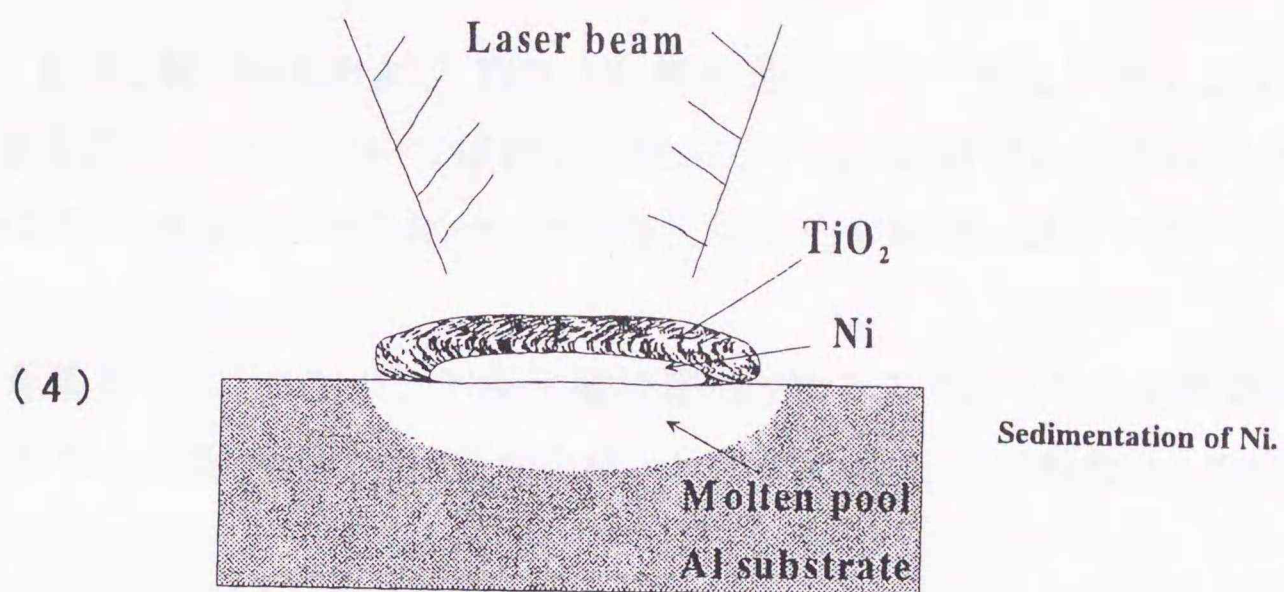


図 6-27 合金化層の形成プロセス(2),
 TiO_2 -Ni 複合粉末利用.

6.5 結言

TiO₂ 粉末、Ni 粉末および TiO₂-Ni 複合粉末のレーザ光に対する吸収特性と Al に対する反応特性について検討し、さらに、それらの結果から複合粉末利用による合金化層の形成プロセスについて検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 複合粉末中の TiO₂ は、合金化層の形成プロセスでレーザ光を高効率で吸収し、Al 基板を溶融させて Al-Ni および Al-Ti 間の反応に必要な Al の溶融池を形成する。
- 2) 一方、Ni は溶融した Al と急激な発熱反応を伴って、Al-Ni 系の金属間化合物を生成する。
- 3) その反応熱が TiO₂-Al 間の反応を加速したり、溶融池の凝固速度を遅らせることで、溶融池内での合金化元素の拡散を促進する。

以上のように、本章では金属-セラミックス複合粉末をレーザアロイング用添加材料として用いると、金属、セラミックスそれぞれの特長が相乗効果となって、Al 表面に形成される合金化層が均質化されることを明らかにした。

第6章の参考文献

- 1) 浜崎正信; 実用レーザ加工, p.102 (テック出版, 1986)
- 2) 井上雅博, 菅沼克昭; 軽金属, **44**, 658 (1994)
- 3) L.F.Mondolfo; Aluminium Alloys, Structure and Properties, p.338
(Butterworths, 1976)
- 4) 土取 功, 福永秀春; 軽金属, **43**, 26 (1993)
- 5) J.Mazumder, D.Voelkel; Proc.LAMP'92 Nagaoka, p.373 (1992)
- 6) L.F.Mondolfo; Aluminium Alloys, Structure and Properties, p.386
(Butterworths, 1976)
- 7) L.F.Mondolfo; Aluminium Alloys, Structure and Properties, p.343
(Butterworths, 1976)
- 8) K.J.Lee, P.Nash; Journal of Phase Equilibria, **12**, 552 (1991)
- 9) 武田俊秀, 安達肇、久保秀夫; 第27回レーザ熱加工研究会論文集, 163 (1992)
- 10) P.Guiraldenq; 技術者の拡散入門, 共立出版, 35 (1986)

第7章 結論

アルミニウムの表面合金化法(レーザアロイング)によって Al 基材表面に形成される合金化層を、均一な厚さ、組成・組織とするため、レーザ光に対して吸収率が高く、かつ Al との反応性に優れる金属-セラミックス複合粉末を新たに開発した。これを用いてレーザアロイング実験を行い、形成された合金化層の特徴を把握した。さらに、合金化層の形成プロセスをモデル化し、合金化層が均質となるメカニズムを考察した。得られた研究成果は、次のとおりである。

- 1) CO₂ レーザ光に対して吸収率が高く、かつ Al との合金化が可能なセラミックス粉末として TiO₂を選定し、これが新たなレーザアロイング用合金化材料として利用可能であることを実証した。
- 2) TiO₂粉末表面に、無電解めっき法によって Ni を添加し、TiO₂-50wt%Ni の複合粉末を開発した。これにより、合金化組織の不均一性が改善された。
- 3) この粉末の利用によって、デフォーカス法、レーザ出力 2.4kW で、ポロシティおよびクラックがなく、しかも均一な組織で、最大厚さ 0.7mm、最大マイクロビッカース硬さ(Hv)500 の合金化層を形成することができた。
- 4) 均一な組織の合金化層は、Al と Al₃Ni の共晶がマトリックスとなり、そこに初晶の Al₃Ti のデンドライトが分布したものであることを明らかにした。
- 5) この合金化層の耐摩耗性は、耐アブレシブ摩耗性よりも耐凝着摩耗性、耐焼付き性に優れていることを明らかにした。
- 6) 複合粉末中の TiO₂は、合金化層の形成プロセスでレーザ光を高効率で吸収し、Al 基板を溶融させて Al-Ni および Al-Ti 間の反応に必要な Al の溶融池を形成する。一方、Ni は溶融した Al と急激な発熱反応を起こし、Al₃Ni の金属間化合物を生成する。その反応熱が TiO₂-Al 間の反応を加速し、さらに溶融池の凝固速度を遅らせることで、溶融池内での合金化元素の拡散を促進する。以上のような、合金化層の均質化における TiO₂と Ni の役割を明らかにした。

本研究によって、レーザアロイングにおいて均質な合金化層を形成するためには、レーザ光の吸収率が高く、かつ Al 基材との反応性に優れた、金属とセラミックスを組み合わせた複合粉末の利用が非常に有効であることが明らかとなった。

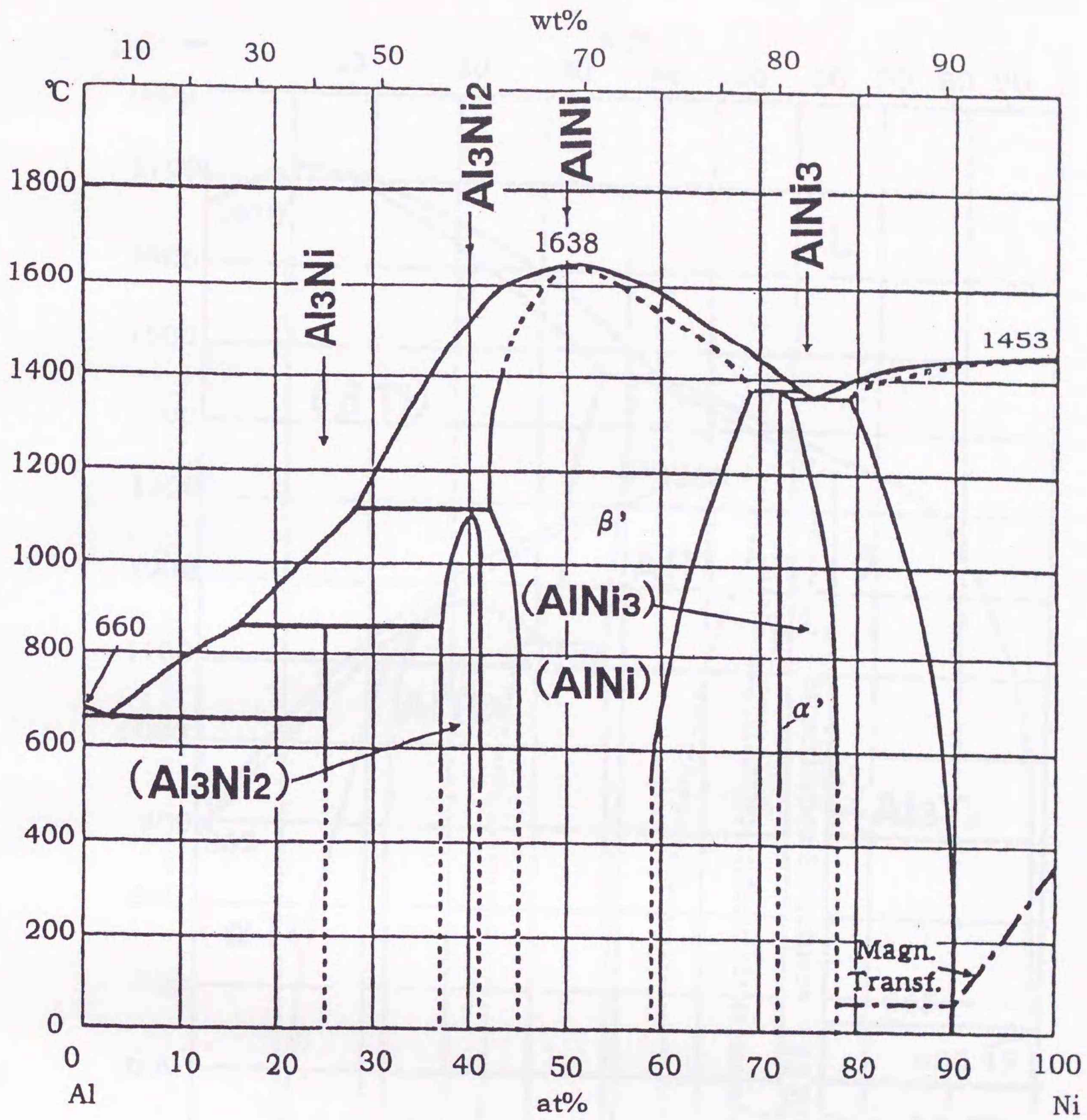
金属とセラミックスの組み合わせは、本研究で例示した $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ 以外に、 $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ および $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ が考えられる。レーザアロイング用の金属は、①Al の融点近傍で、Al と容易に反応すること。②硬質の金属間化合物を生成すること、などの特性を持つことが選定の条件となる。さらに、本研究で採用した複合法、すなわち無電解めっきが可能な金属かどうかとも考慮して選定すると、Ni 以外では Cu が適当である(付属資料6を参考)。なお、 Al_2Cu の硬さは、 $\text{Hv}400\sim600$ である。

次に、レーザアロイング用のセラミックスは、①レーザ光に対して吸収率が高いこと(一般には、酸化物系セラミックス)。②熔融 Al と接触すると還元されやすく、また解離した金属元素は Al と反応し、硬質の金属間化合物を生成すること、などの特性を持つことが重要であり、さらに、工業的に広く利用され、低価格で入手が容易であることが選定の条件となる。具体的には、 TiO_2 の他に Cr_2O_3 が利用できる可能性がある(付属資料7、8の Al-Cr 系二元状態図、エリンガム図を参考)。なお、 Al_7Cr の硬さは $\text{Hv}500\sim700$ である。

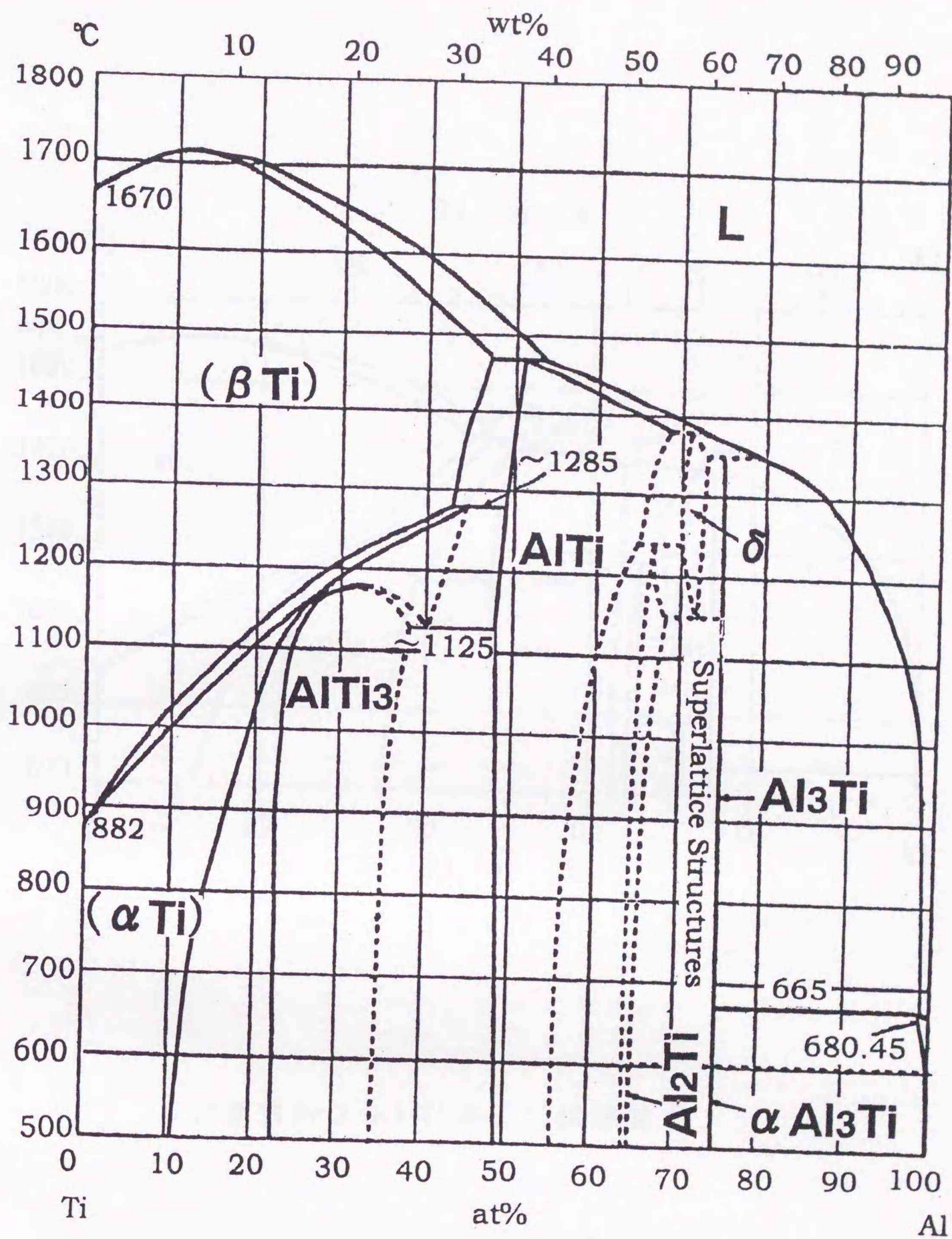
以上、本研究の成果が、今後レーザアロイングの実用化に向けて指針となることを期待する。



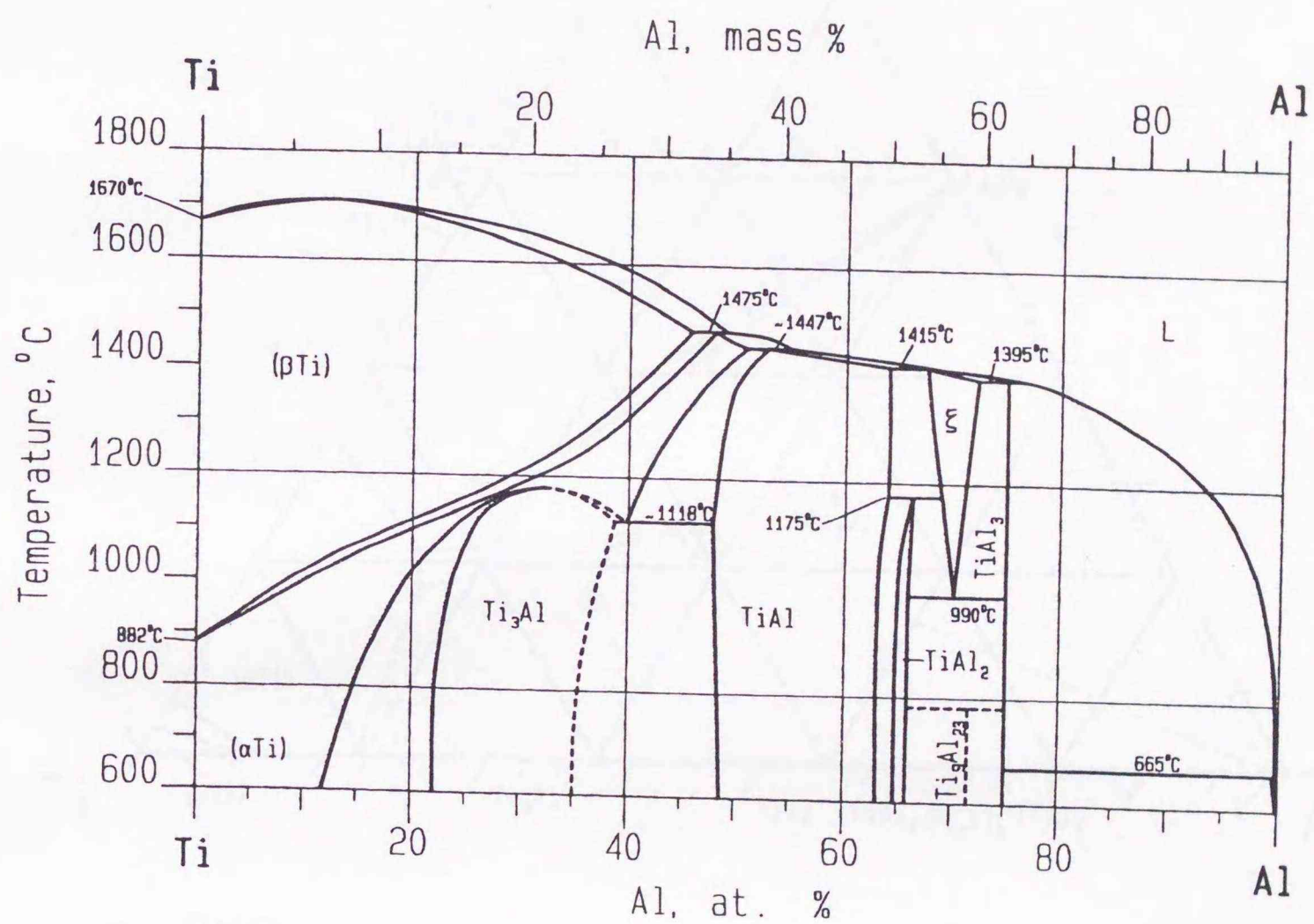
付属資料



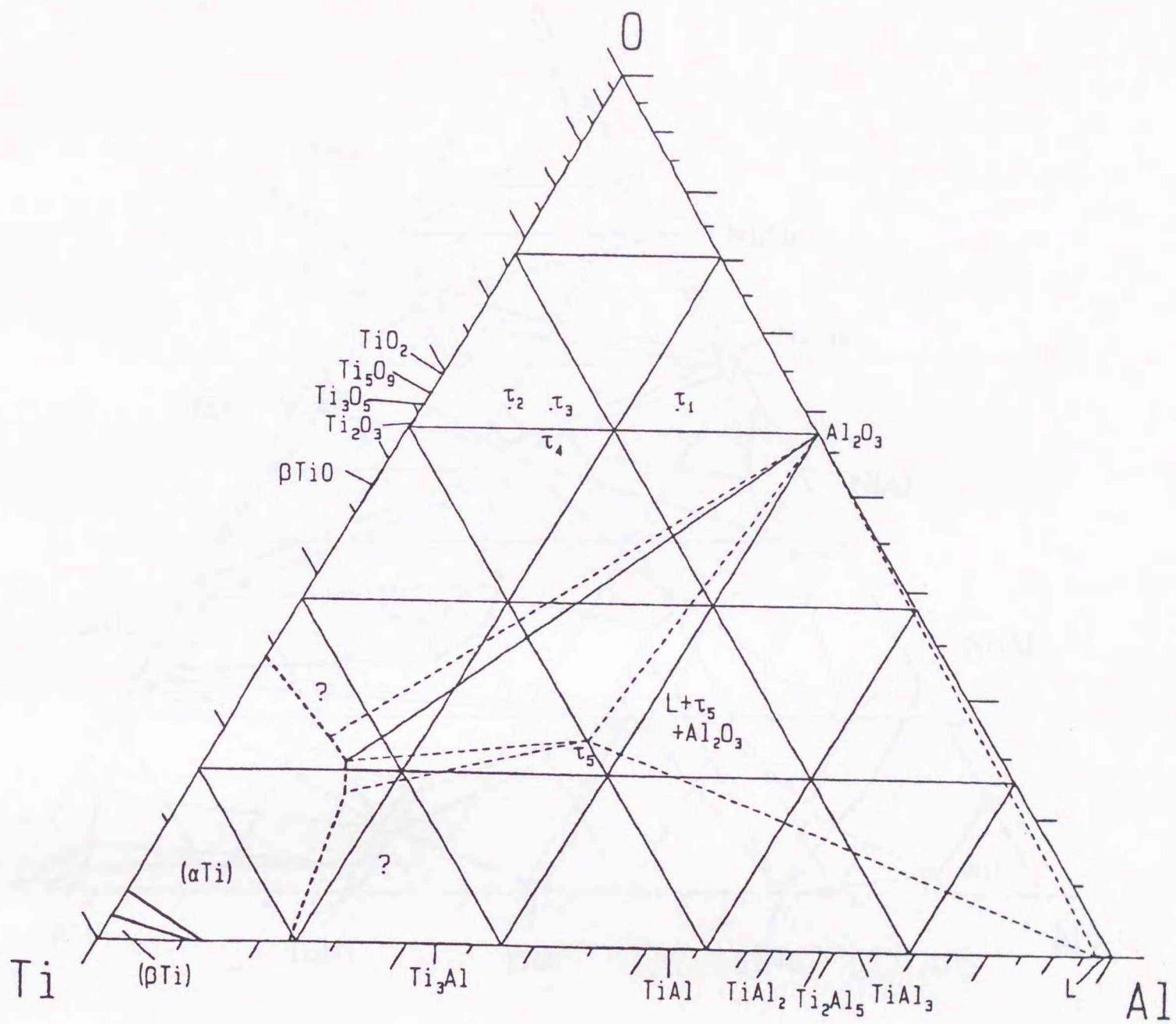
付属資料 1 Al-Ni 系二元状態図 ¹⁾



付属資料 2 Al-Ti 系二元状態図 ²⁾



付属資料 3 Al-Ti 系二元状態図 ³⁾

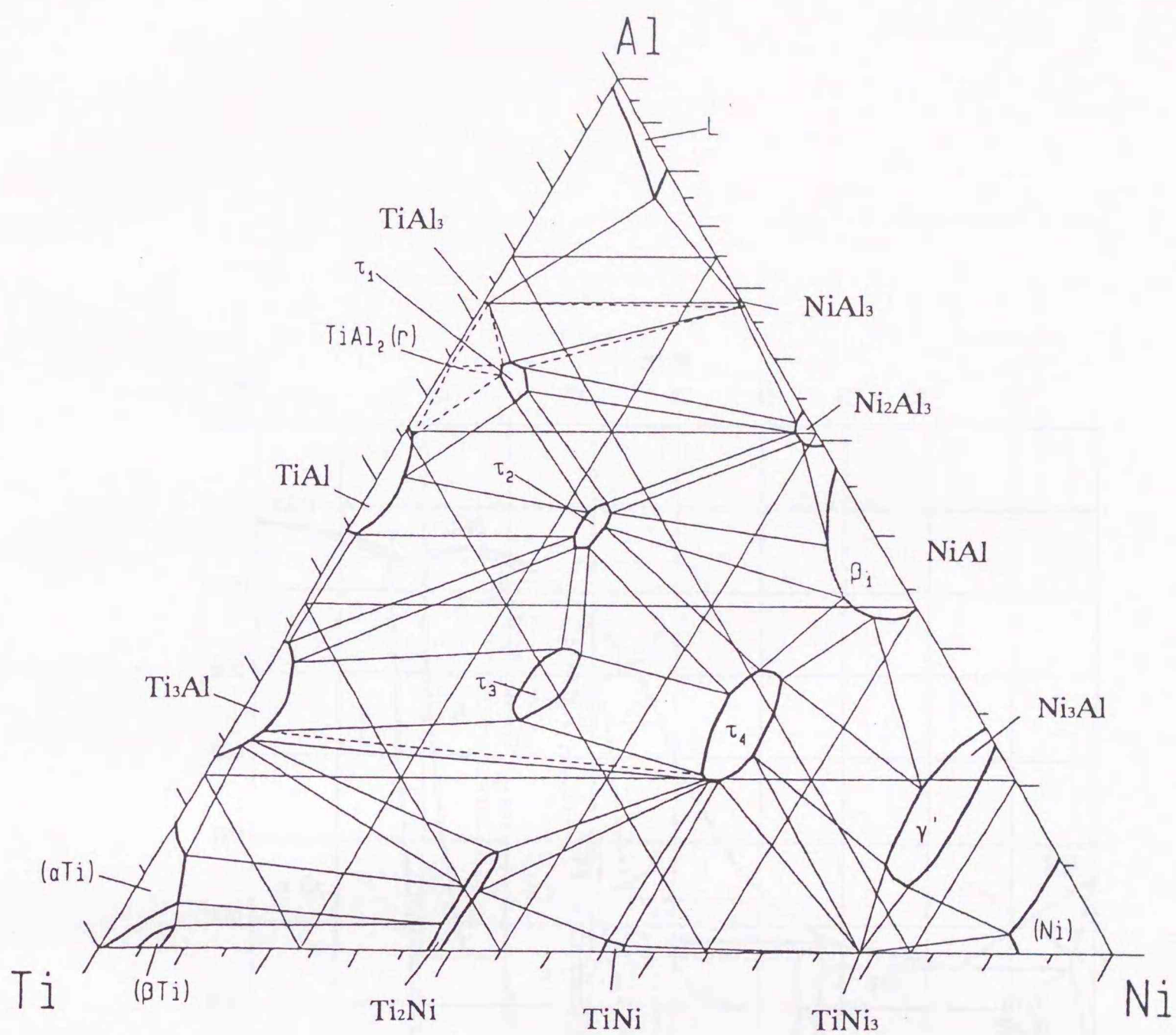


- τ_1 : TiAl_2O_5
 τ_2 : $\text{Ti}_7\text{Al}_2\text{O}_{15}$
 τ_3 : Ti_2AlO_5
 τ_4 : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Ti}_2\text{O}_3$
 τ_5 : $\text{Ti}_{40}\text{Al}_{36}\text{O}_{24}$

grid in at. %
 axes in mass %

Isothermal section at 1000°C

付属資料 4 Al-Ti-O 系三元状態図 ⁴⁾



$\tau_1 : \text{Ti}_{2.5}\text{NiAl}_{6.5}$

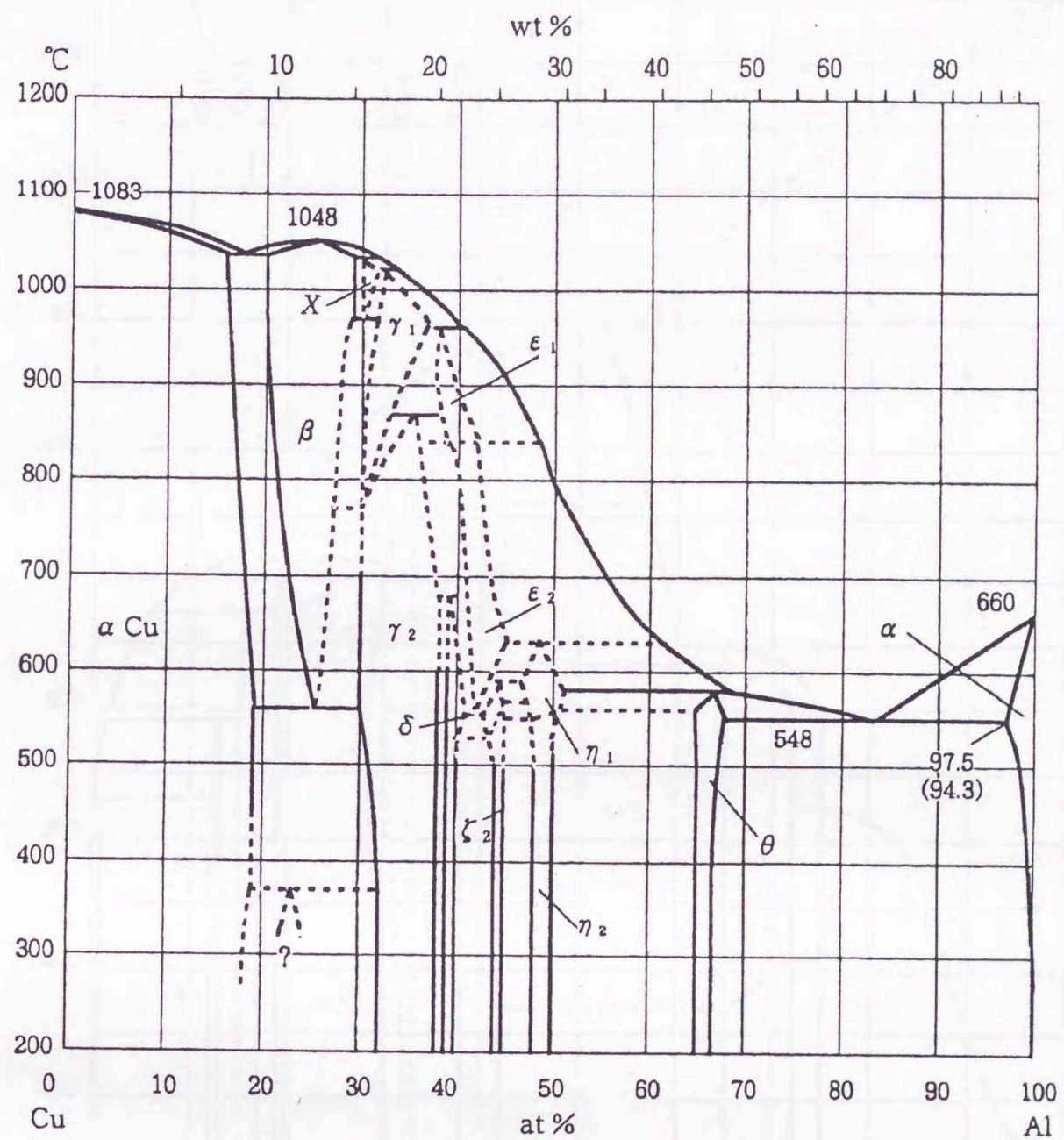
$\tau_2 : \text{Ti} \sim_1 \text{Ni} \sim_1 \text{Al} \sim_2$

$\tau_3 : \text{TiNi}_{1-x}\text{Al}_{1+x}$

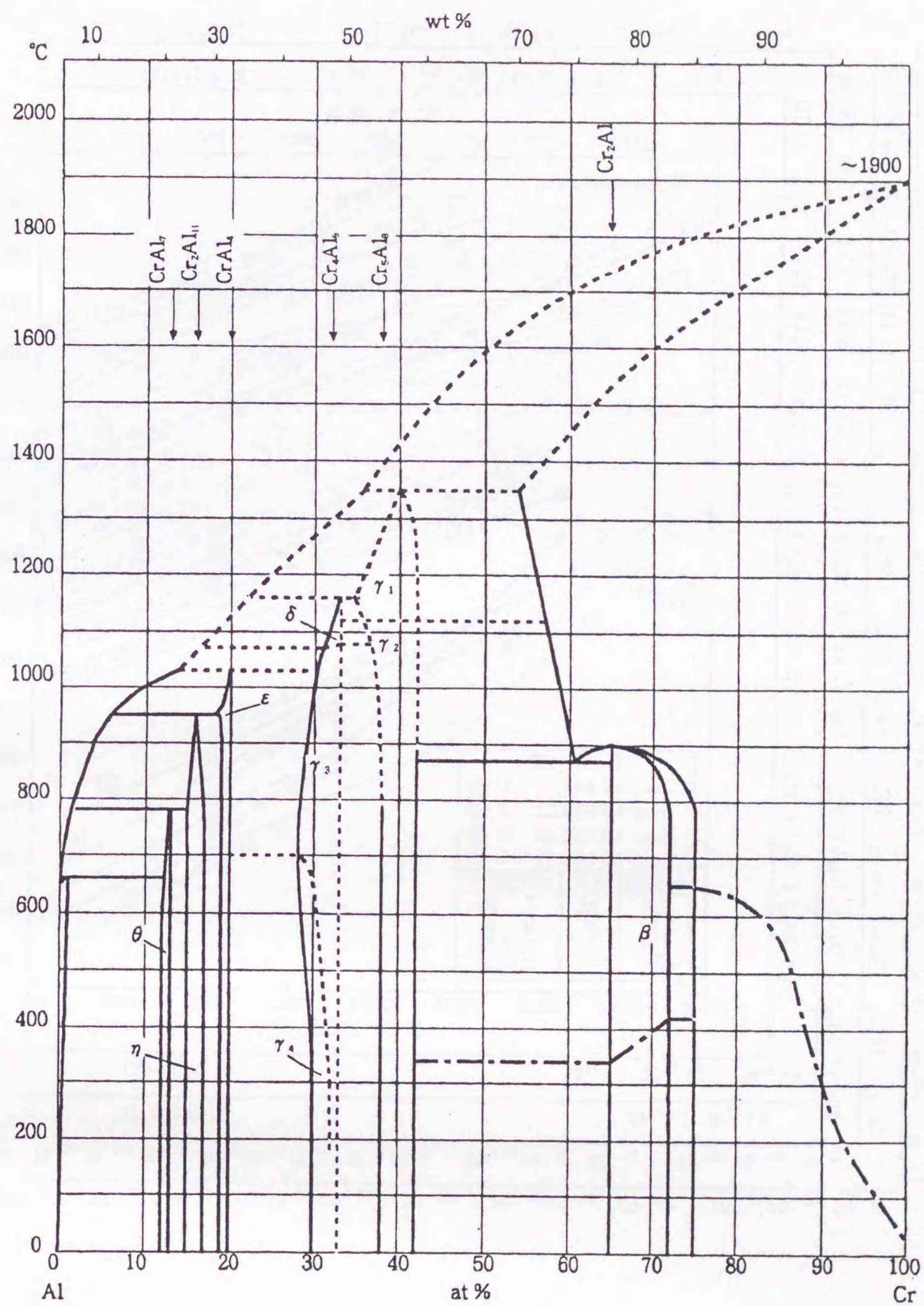
$\tau_4 : \text{TiNi}_2\text{Al}$

Isothermal section at 800 °C

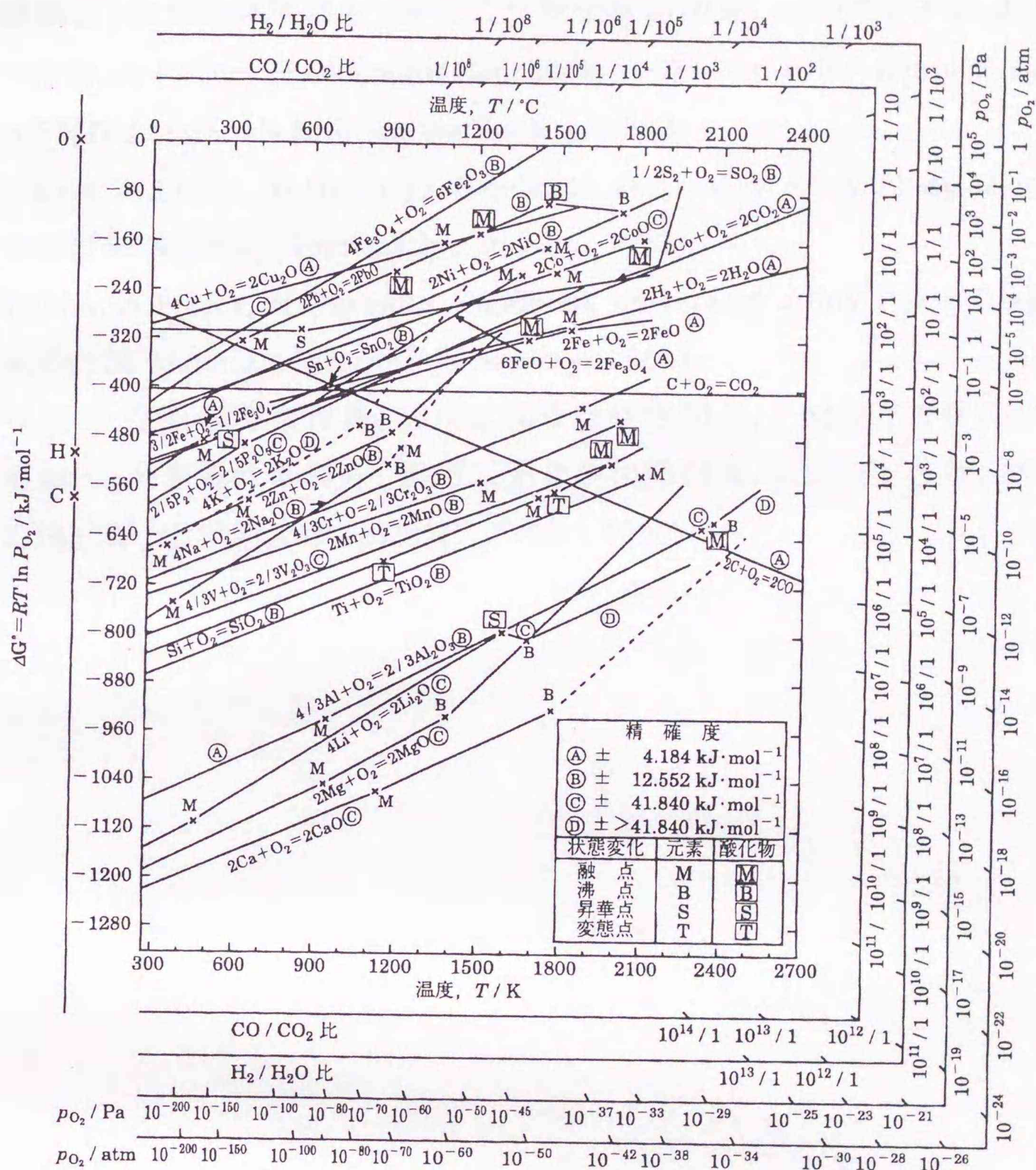
付属資料 5 Al-Ti-Ni 系三元状態図 ⁵⁾



付属資料 6 Al-Cu 系二元状態図 ⁶⁾



付属資料 7 Al-Cr 系二元状態図 ⁷⁾



付属資料 8 酸化物の標準自由エネルギー・温度図 (エリンガム図) ⁸⁾

付属資料の引用文献

- 1) 長崎誠三; 金属臨時増刊号, 実用二元合金状態図集, p.64(アグネ社, 1992)
- 2) 長崎誠三; 金属臨時増刊号, 実用二元合金状態図集, p.68(アグネ社, 1992)
- 3) P.Villars, A.Prince, H.Okamoto; Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, **3**, p.57(The Materials Information Society, 1962)
- 4) P.Villars, A.Prince, H.Okamoto; Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, **3**, p.85(The Materials Information Society, 1962)
- 5) P.Villars, A.Prince, H.Okamoto; Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, **3**, p.19(The Materials Information Society, 1962)
- 6) 長崎誠三; 金属臨時増刊号, 実用二元合金状態図集, p.56(アグネ社, 1992)
- 7) 長崎誠三; 金属臨時増刊号, 実用二元合金状態図集, p.55(アグネ社, 1992)
- 8) 香山滉一郎; 化学熱力学, p.202(アグネ社, 1998)

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、研究に対する考え方および具体的な課題に対する取り組み方法について、さらに本論文の作成について多大なる御指導と御鞭撻を賜りました北海道大学大学院工学研究科 池田正幸教授に衷心より謝意を表します。また、本論文を査読していただき、金属およびセラミックス材料の物性評価と加工技術について懇切丁寧な御助言と貴重な御意見を賜りました北海道大学大学院工学研究科 岡田亜紀良教授、武笠幸一教授、成田敏夫教授に深く感謝の意を表します。

本研究を遂行する機会を与えていただき、かつ格別なる御厚意をもって御支援いただきました北海道立工業試験場 酒井昌宏場長、牧野 功機械金属部長他、上司の方々に深く感謝の意を表します。また、本研究を遂行するにあたり、試料作製から分析評価、データ整理に至るまで、広い範囲で御協力をいただきました北海道立工業試験場 田中大之研究員、片山直樹研究員に厚く御礼申し上げます。

平素から、レーザ加工の利用に際し、御教示、御協力をいただきました北海道大学大学院工学研究科 高橋義美技官に厚く御礼申し上げます。また、金属-セラミックス複合粉末を開発するにあたり、御協力をいただきました日本化学工業(株)竹下淳一様に厚く御礼申し上げます。さらに、本研究を遂行するにあたり、長期間御厚意をもって御支援いただきました北海道大学大学院工学研究科 牧野英司助教授、柴田隆行助手、北海道立工業試験場 機械金属部研究員に厚く御礼申し上げます。

研究論文リスト

1. 論文

- (1) 赤沼正信, 田中大之, 高橋義美, 柴田隆行, 牧野英司, 池田正幸 ;
“TiO₂粉末を用いたレーザアロイングによるアルミニウムの表面改質”, 表面技術, Vol.50, No.3, P.289-293(1999)
- (2) 赤沼正信, 田中大之, 佐藤貴紀, 高橋義美, 池田正幸 ; “TiO₂-Ni複合粉末を用いたレーザアロイングによるアルミニウムの表面改質”, 表面技術, Vol.51, No.2, (2000, 印刷中)
- (3) 赤沼正信, 田中大之, 片山直樹, 高橋義美, 池田正幸 ; “TiO₂-Ni複合粉末を用いたアルミニウム表面のCO₂レーザアロイング, -合金化層の耐摩耗性-”, 高温学会誌, Vol.26, No.2, (2000, 印刷中)
- (4) Masanobu Akanuma, Hiroyuki Tanaka, Shinya Nakaoka, Yoshimi Takahashi, Takayuki Shibata, Eiji Makino, Masayuki Ikeda ;
“Laser Alloying with TiO₂/Ni Composite Powder on Aluminum Surface”, Proceedings of the International Conference on Precision Engineering, Vol.2, P.621-626(1997)
- (5) Masanobu Akanuma, Hiroyuki Tanaka, Takanori Sato, Masayuki Ikeda ; “Fine Surface Modification of Aluminum by Laser Irradiation with TiO₂-Ni Composite Powder”, Proceedings of the EOS/SPIE International Symposium, SPIE Vol.3822, P.110-116 (1999)

2. 講演

- (1) 熊本敏昭, 川原秀輝, 柴田隆行, 高橋義美, 牧野英司, 池田正幸, 赤沼正信 ; “CO₂レーザを用いたアルミニウムの表面合金化 (第3報), -Al-Ti系金属間化合物の形成-”, 1995年度精密工学会春季大会

講演会講演論文集, P.537-538(1995)

- (2) 中岡真哉, 伊藤大功, 柴田隆行, 高橋義美, 牧野英司, 池田正幸, 赤沼正信; “CO₂レーザを用いたアルミニウムの表面合金化(第5報), -粉末塗布層厚さが組織、構造におよぼす影響-”, 1995年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, P.633-634(1996)
- (3) 赤沼正信, 田中大之, 中岡真哉, 高橋義美, 柴田隆行, 牧野英司, 池田正幸; “TiO₂/Ni複合粉末を用いたアルミニウム表面のレーザアロイング”, 1997年度精密工学会秋季大会学術講演会論文集, P.336(1997)
- (4) 赤沼正信, 田中大之, 高橋義美, 池田正幸; “CO₂レーザ光照射によるアルミニウムの表面合金化处理”, 1998年度精密工学会春季大会学術講演会論文集, P.330(1998)
- (5) 佐藤貴紀, 高橋義美, 池田正幸, 赤沼正信, 田中大之; “CO₂レーザを用いたアルミニウム表面の合金化技術”, 1999年3学協会北海道支部(電気化学会, 腐食防食協会, 表面技術協会)研究発表会講演要旨集, P.44(1999)
- (6) 赤沼正信, 田中大之, 片山直樹, 中岡真哉, 高橋義美, 牧野英司, 池田正幸; “アルミニウムの新しいレーザ表面改質”, 光産業技術振興協会第58回レーザエネルギー応用機器研究会, (1996)
- (7) 佐藤貴紀, 高橋義美, 池田正幸, 赤沼正信, 田中大之; “CO₂レーザを用いたアルミニウムの表面合金化(第6報), -熔融過渡現象の観察-” 1999年度精密工学会北海道支部学術講演会講演論文集, P.32-33(1999)
- (8) 赤沼正信, 田中大之, 佐藤貴紀, 高橋義美, 池田正幸; “CO₂レーザを用いたアルミニウムの表面合金化(第7報), -合金化層の形成過程-” 1999年度精密工学会北海道支部学術講演会講演論文集, P.34-35(1999)

※ その他、レーザアロイングに関連する講演

- (1) 赤沼正信, 田中大之, 片山直樹; “YAGレーザによるアルミニウムの表面改質”, 1994年度精密工学会北海道支部学術講演会講演論文集, P.107-108(1994)
- (2) 赤沼正信, 田中大之, 片山直樹; “YAGレーザによるアルミニウムの表面改質(第2報)”, 1995年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, P.167-168(1995)
- (3) 赤沼正信, 田中大之, 片山直樹; “YAGレーザによるアルミニウムの表面改質(第3報)”, 1995年度精密工学会北海道支部学術講演会講演論文集, P.115-116(1995)
- (4) 赤沼正信, 田中大之, 片山直樹; “YAGレーザによる表面合金化層の作製”, 表面技術協会第93回講演大会要旨集, P.117-118(1996)
- (5) 赤沼正信, 田中大之, 片山直樹, 山本智哉; “レーザアロイング層のころがり疲れ特性”, 表面技術協会第94回講演大会要旨集, P.96-97(1996)
- (6) 渡部武弘, 中村哲朗, 赤沼正信, 池田正幸; “溶射膜に対するYAGレーザ吸収率の評価”, 1997年度精密工学会秋季大会学術講演会論文集, P.231(1997)
- (7) 赤沼正信, 田中大之, 片山直樹, 池田正幸; “YAGレーザによってAl表面に形成された合金化層でのポロシティの発生原因”, 1998年3学協会北海道支部(電気化学会, 腐食防食協会, 表面技術協会)研究発表会講演要旨集, P.25(1998)
- (8) 赤沼正信, 田中大之, 片山直樹, 渡部武弘, 池田正幸; “YAGレーザ光照射によるアルミニウムの表面合金化処理, -セラミックス層被覆の効果-”, 1998年度精密工学会秋季大会学術講演会論文集, P.131(1998)
- (9) 赤沼正信, 田中大之, 池田正幸, 菅原光義, 樋口晃; “レーザ表面改質におけるパルスの効果”, 光産業技術振興協会第70回レーザエネルギー応用機器研究会, (1997)

