

YAG レーザによるアルミニウムの表面改質 (第 1 報)

— 溶射皮膜と母材との合金化 —

赤沼 正信, 田中 大之, 片山 直樹

Surface Modification of Aluminium by YAG Laser Heating
— Alloying of Thermal Sprayed Coatings and
Aluminium Base Material —

Masanobu AKANUMA, Hiroyuki TANAKA, Naoki KATAYAMA

抄 録

Al あるいは Al 合金の表面に溶射法により異種材料を単層あるいは複層コーティングし、この表面に YAG レーザを照射することにより、表面硬化層を形成させる実験を行った。その結果、平均出力 1kW 未満のパルス発振型 YAG レーザによっても、表面改質材料の種類、厚さ、構成及びレーザ照射条件を適切に選択することにより、厚さ及び組織の均一な表面改質層（合金化層）の形成が可能であることがわかった。本実験では、Ni 系自溶合金と TiO₂ の複層溶射を施した Al 表面にレーザ照射することで、表面から 0.28mm の深さまで、硬さ 430HV を有する表面硬化層を形成することができた。

1. はじめに

レーザ照射による表面改質法は、鉄鋼、非鉄金属等の母材表面に①粉末塗布、②めっき、③溶射等により異種材料を供給し、その表面に CO₂ あるいは YAG レーザを照射することによって母材表面にクラディング層や合金化層を形成させる技術である。

本研究は、母材として Al あるいは Al 合金を用い、その表面に溶射法により異種材料を単層または複層コーティングし、後に YAG レーザを照射することにより Al とコーティング材料との間で合金化あるいは Al マトリックス中に硬質粒子を分散強化した表面合金化層を形成させ、母材表面の耐摩耗性を向上させることを目的としている。実験は、コーティング材料の種類やレーザ照射条件を変化させて表面改質層を形成し、それぞれの表面及び断面の観察、硬さ分布の測定、さらに溶融部断面の元素及び組成分析を行った。これらの結果から、YAG レーザによるアルミニウムの表面改質条件の基礎的検討を行った。

なお、本報告は工業試験場、北海道大学工学部、旭川市工業技術センター、(財)室蘭テクノセンター、(株)樋口の参加機関により実施している産学官共同研究(平成 5 ~ 7 年度)内容

の一部である。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

母材には、A1050 (純アルミニウム系) と A5052 (Al-Mg 系) の 2 種類を用い、その寸法は 100×50×10mm とした。溶射の前処理にはプラスト法を用いた。プラストは吸引式プラスト法で行い、アルミナグリット(60 メッシュ)を 0.2MPa の圧力で試料に吹き付けた。溶射は、金属系材料には高速ガスフレーム溶射法で、またセラミックス系材料にはプラズマ溶射法で行った。表 1 に使用した溶射材料の成分及び粒径を示す。Ni 系自溶合金 (以後 Ni-Cr と記す) は Al との合金化を、また Al₂O₃ と TiO₂ は Al 中への分散強化を目的に選択

表 1 溶射材料の成分及び粒径

溶射材料	成 分 (wt%)	粒径(μm)
Ni-Cr	Cr: 17, Fe: 4, B: 3.5, Si: 4 C: 1, bal.: Ni	15~53
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ : 98, SiO ₂ : 0.5	5~20
TiO ₂	TiO ₂ : 98.5	5~25

した溶射用粉末材料である。さらに本実験では金属とセラミックスの複層化による表面改質効果を調べるため、母材表面に Ni-Cr、その上に TiO₂ を溶射した試料も作製し、実験に供した。

2.2 表面改質方法

図 1 にレーザーによる表面改質方法の模式図を示す。レーザー照射実験にはパルス発振 YAG レーザ（東芝 LAY806BB，マルチモード）を用い、まず母材に溶射を施した試料を XY ステージ上にのせ、次に平均出力 400W，パルス幅 1ms，繰り返し数 30Hz のレーザー照射条件によって一方向に 50mm の長さまでレーザーを照射した。このときデフォーカス値（試料表面から焦点位置までの距離）を 2～10mm まで順次変えることによって試料表面に当てるレーザーのビーム径を調節し、すなわち単位面積におけるレーザーパワー（パワー密度）を変化させた。また、試料の移動速度も 1～20mm/min まで変えることにより単位時間当たりのパワー（エネルギー密度）を変化させてレーザー照射実験を行った。

図 2 にレーザー出力の概略図を、さらに表 2 にデフォーカス値とビーム径及びパワー密度との関係を示す。なお、ビーム径はレーザー出力を最小にして黒色紙上に照射し、バーンパターンを形成させて測定した。

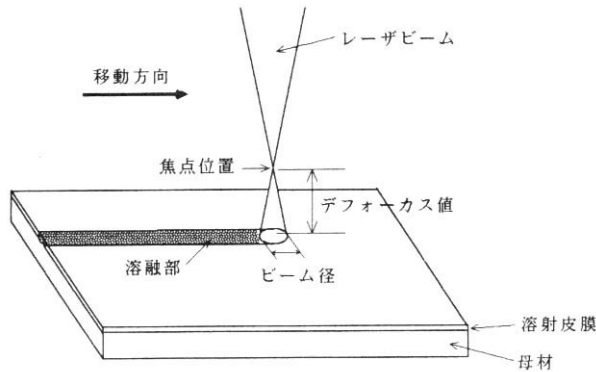


図 1 レーザによる表面改質の模式図

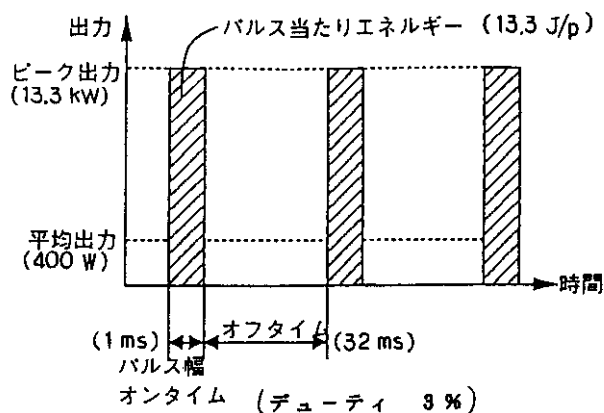


図 2 レーザ出力の概略図

表 2 デフォーカス値とビーム径及びパワー密度との関係

デフォーカス値 (mm)	ビーム径 (mm)	パワー密度 (w/mm ²)	1パルスあたりのパワー密度 (kw/mm ²)
2	1.45	354	8.06
4	1.70	176	5.86
6	2.15	110	3.66
8	2.70	70	2.33
10	3.35	45	1.51

*平均出力 400Wの場合

2.3 溶融部の観察及び硬さ測定

レーザー照射部の中心（端部より 25mm）を切断し、断面を研磨後、溶込み深さ及び溶込み幅の測定を行った。図 3 に溶込み深さ及び幅の測定基準を示す。また、レーザー照射による溶融部（表面改質層及び表面合金化層と同意）の外観及び組織観察には実体顕微鏡、光学顕微鏡（OM）及び走査型電子顕微（SEM）を用い、さらに、エネルギー分散型 X 線分析装置（EDX）、X 線回折装置（XRD）により元素分析及び組成分析を行った。溶融部断面における硬さは、マイクロピッカース硬度計を用いて測定した。この際の荷重は 0.2452N，保持時間は 15s とした。

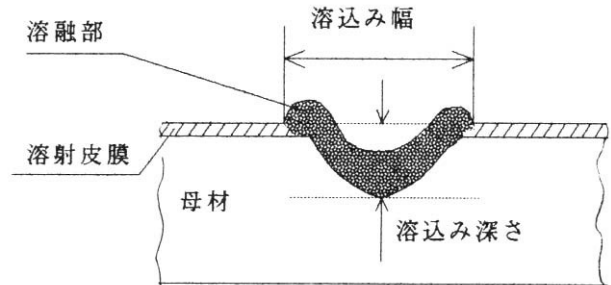


図 3 溶込み深さ及び幅の測定規準

3. 実験結果及び考察

3.1 溶融部の断面形状及び硬さ

表 3 に、母材を A5052 とし、その表面に①プラスト処理、溶射にて② Al₂O₃、③ TiO₂、④ Ni-Cr をそれぞれ被覆（皮膜厚さ、それぞれ 10、15、60 μm）し、その上からレーザー照射（デフォーカス値 6mm，移動速度 10mm/s）した試験片の溶込み幅、溶込み深さ及びマイクロピッカース硬さの測定結果を示す。TiO₂ 及び Ni-Cr を被覆した試料の断面は、エッチング処理無しでも溶融部が容易に判別できた。これに対し、プラストのみ及び Al₂O₃ を被覆した試料ではエッチング処理無しで溶融部が判別できず、そのためケラー試薬（48% ふっ酸：0.5cc，濃塩酸：1.5cc，濃硝酸：2.5cc，蒸留水：95cc）を用いてエッチングし溶融部を判別した。

プラストのみ及び Al₂O₃ を被覆した試料では硬さの上昇が

なく、また溶込み深さも TiO₂ 及び Ni-Cr のものと比べ小さい値となっていた。一方、TiO₂ あるいは Ni-Cr を被覆した試料では、TiO₂ で硬さがわずかに上昇しており、また、Ni-Cr では 200HV 以上の硬さを示した。TiO₂ は溶込み幅及び溶込み深さともに大きく、このことから TiO₂ はレーザー光に対して吸収率の高い材料であると推察できる。なお、松田らの報告¹⁾では、TiO₂ は表面改質材料（合金化材料）としては効果がないとの結果であったが、本実験の場合 TiO₂ 溶射皮膜に YAG レーザを照射することにより、硬さは 60HV 程度と低い値であったが、硬さ分布及び組織的にも均一な表面改質層が得られた。また、中岡らの報告²⁾でも TiO₂ 粉末を Al 母材に塗布後、CO₂ レーザを照射した結果、レーザー照射条件によって硬さ及び層構造の異なる表面改質層が得られている。一方、Ni-Cr はもともとろう材として用いられている材料であることから、皮膜自身が溶融すると Al とぬれやすく、反応し合金化すると考えられる。しかし、合金成分の希釈化による硬さの低下、また溶融部の断面形状がクレーター状となる傾向が認められ、レーザー照射条件の検討さらには溶射被覆方法の検討が必要であることがわかった。

表 3 溶込み幅、溶込み深さ及び硬さの測定結果

溶射材料	溶込み幅(mm)	溶込み深さ(mm)	硬さ (HV)
Al ₂ O ₃	1.19	0.30	46
TiO ₂	1.63	0.46	62
Ni-Cr	1.45	0.50	218
プラスト処理	1.50	0.21	45

母材: A5052
 デフォーカス: 6mm
 移動速度: 10mm/s

3.2 母材の種類と溶込み量の関係

本実験では、母材として A1050（純アルミニウム系）と A5052（Al-Mg 系）の 2 種類の Al 板を用いた。それぞれの化学成分を比較すると、A5052 では合金元素として Mg を 2～3wt% 含有しており、そのためレーザー照射後のそれぞれの溶融形状は異なることが予想された。その理由としては、各種鋳造用アルミニウム合金に CO₂ レーザ光を照射し、それぞれの吸収率を測定した報告例³⁾があり、そこでは合金元素の増加によりレーザー光の吸収率は増加する結果が得られている。本実験では、それぞれの母材にプラスト処理を施し、その表面にデフォーカス値を 6～10mm 変化させてレーザー光を照射し、その後溶込み幅及び溶込み深さの測定を行うことにより、合金元素の溶融形状に与える影響を調べた。図 4 にその結果を示す。

溶込み幅については差異が認められないが、溶込み深さでは A5052 の方が 0.1mm 程度大きくなる傾向が認められた。しかし、この値は予想していたほど大きなものではなかつ

た。西村らが実施した CO₂ での結果⁴⁾では明らかに A5052 の方が溶込み幅及び溶込み深さともに大きくなっており、特に溶込み深さでは 0.3mm 以上の差が認められた。YAG レーザの場合で大きな差が認められなかった理由として、CO₂ レーザと比較して波長あるいは発振条件の違いに起因していると考えられるが、詳細は現在のところ不明である。

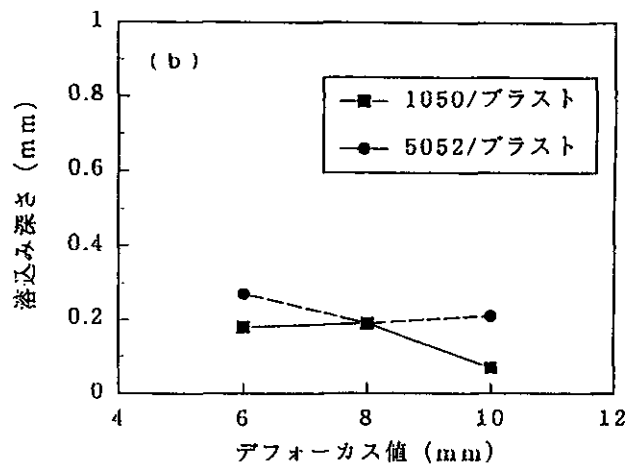
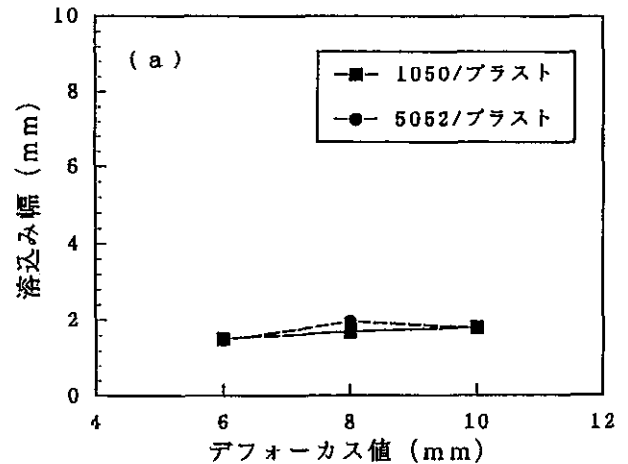
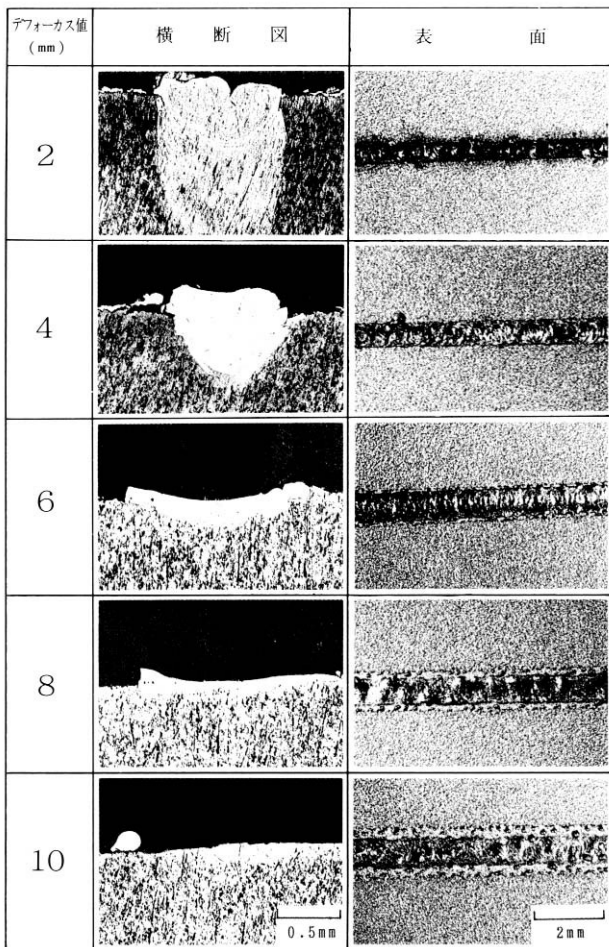


図 4 母材による溶込み量の違い(移動速度: 5 mm/s)

3.3 レーザ照射条件の違いによる溶融形状の変化

レーザー照射条件で試料に投入される単位時間当たりのパワー密度を変える要因は、試料表面から焦点位置までの距離であるデフォーカス値、試料の移動速度及びレーザー出力である。本実験でレーザー出力は予備検討の段階で表面改質に YAG レーザ加工機の最大出力 400W を必要とすることが明らかになったため、レーザー出力を 400W 一定とし、他のデフォーカス値、試料の移動速度を順次変えてパワー密度及びエネルギー密度を変化させ、溶融部の挙動を調べた。図 5 に母

材 A1050 に溶射皮膜 Ni-Cr を約 30 μm 形成した試料に対し、移動速度を 5mm/s と一定としデフォーカス値を 5～10 mm 変化させてレーザー照射した試料の断面及び表面写真を示す。図 6 に、デフォーカス値と溶込み量（溶込み幅、溶込み深さ）の関係を示す。溶込み幅はデフォーカス値が大きくなるにつれて大きくなるが、デフォーカス値 6mm を越えると逆に減少していく傾向が認められる。これはデフォーカス値が大きくなるとレーザービーム径が大きくなり、レーザー照射部分が広がって熔融部分の幅は大きくなるが、次第に試料に投入されるパワー密度は減少し、ビームの外周部においては溶射皮膜のみ熔融し、母材熔融まで至らず、その結果溶融幅の減少につながったものと考えられる。一方、溶込み深さについてはデフォーカス値が大きくなるとパワー密度は減少するため、当然その値は小さくなるのが予想され、本実験でもその傾向を示した。なお、デフォーカス値 2 及び 4mm の条件では、溶融部及び近傍で変色あるいは不規則形状の溶滴が多数認められ、従って表面改質条件としては適さないものと思われる。



母材：A 1050
移動速度：5 mm/s

図 5 デフォーカス値の違いによる溶融形状の変化

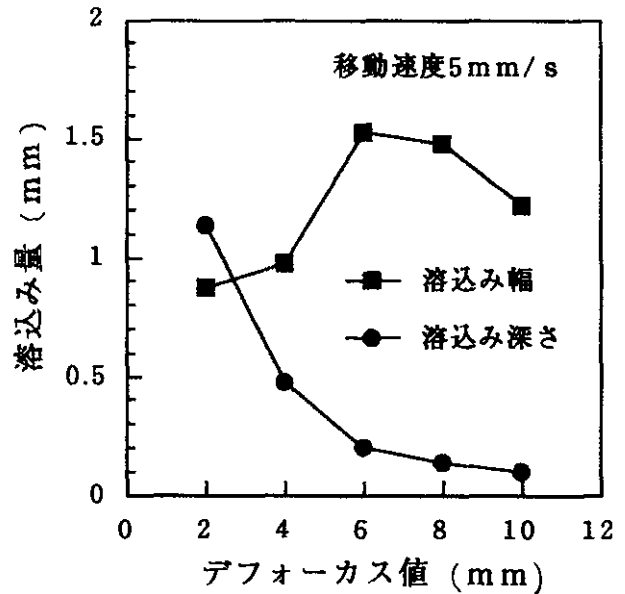


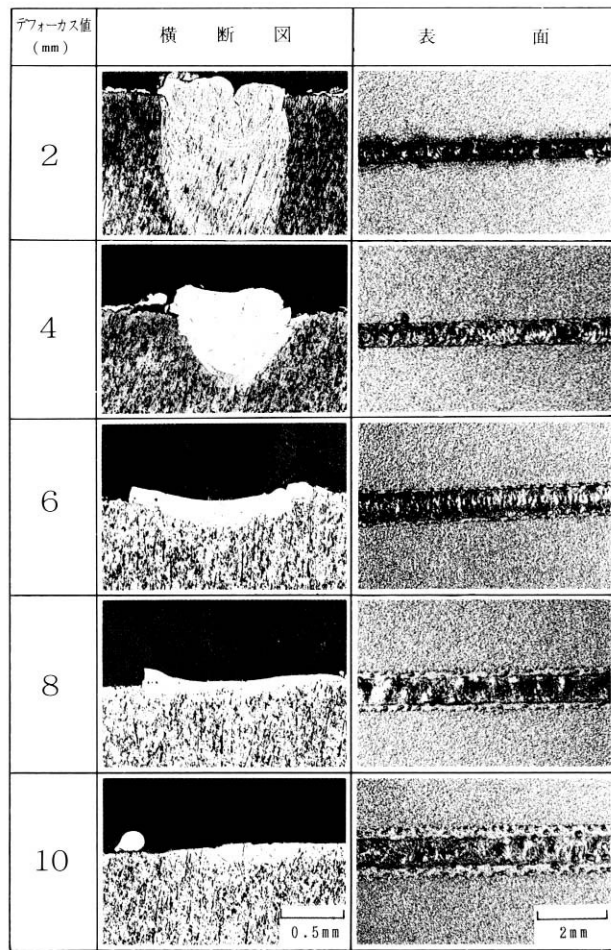
図 6 デフォーカス値と溶込み量の関係 (A1050/Ni-Cr)

次に、図 7 にデフォーカス値 8mm 一定とし、移動速度を変化させたときの溶融部の断面及び表面写真を示す。また、図 8 に移動速度と溶込み量の関係を示す。移動速度が増加するにつれて、単位時間当たりのパワー密度（エネルギー密度）は減少するため、溶込み深さは移動速度の増加とともに次第に減少することが予想される。しかし、実際には低速度側の 1 あるいは 5mm/s の条件下でも溶込み深さは小さくなっており、従って本実験の場合移動速度に関係なくほぼ一定となっている。ただし、溶融部の断面形状を観察すると低速度での試料では中心部がくぼみ、端部が盛り上がっていることがわかった。レーザー照射した場合、溶融部では材料の熔融やガスあるいはプラズマの発生、さらに溶融物の飛散等が起こり、レーザー光がこの雰囲気吸収されたり、溶融形状が大きく影響される現象が報告⁵⁾されている。本実験でもこれらの諸現象が相互に作用していると考えられるが詳細は不明であり、今後の検討が必要である。一方、溶込み幅についてはビーム幅が一定にもかかわらず移動速度の増加とともにその値は次第に小さくなっている。これは移動速度の増加とともに単位時間当たりのパワー密度（エネルギー密度）は減少することから、ビーム端部での母材熔融が困難となったものと考えられる。

以上の結果から、表面改質に適するデフォーカス値及び移動速度は、デフォーカス値が 6 または 8mm (1 パルスあたりのパワー密度 3.66, 2.33kW/mm²)、また移動速度は 5 または 10mm/s であると判断した。

3.4 溶射皮膜の複層化による効果

前記の結果から TiO₂ はレーザー光の吸収率が良いと考えら



母材：A 1050
移動速度：5 mm/s

図5 デフォーカス値の違いによる溶融形状の変化

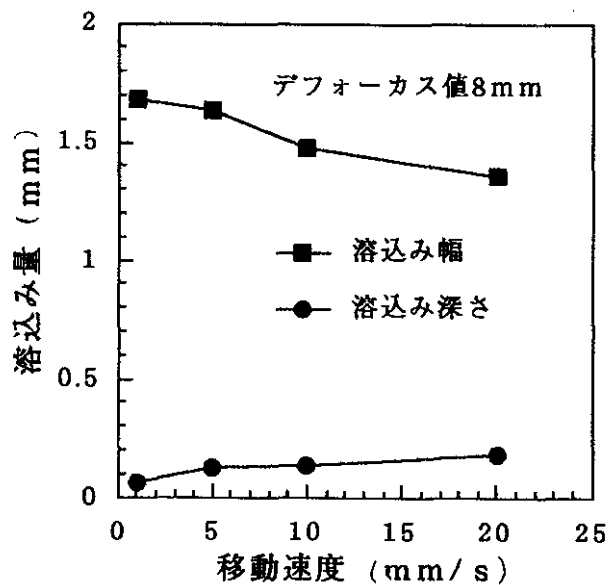
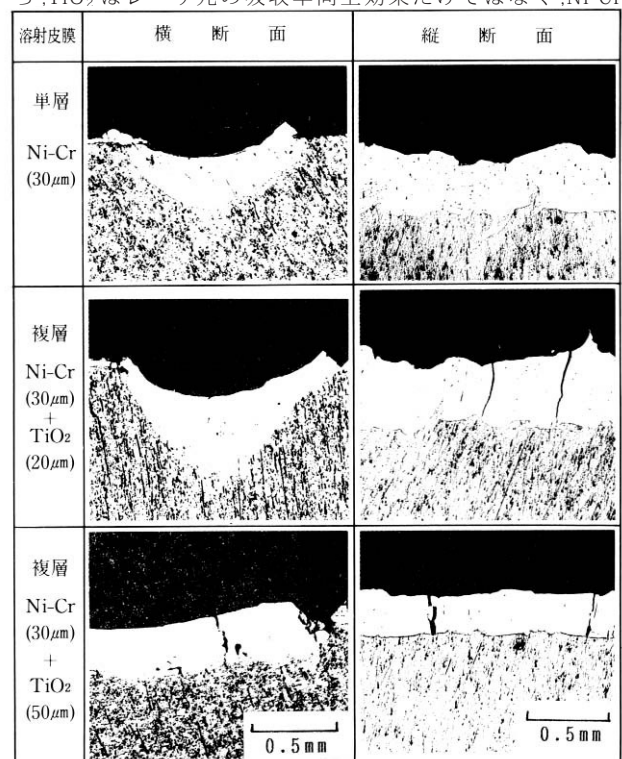


図8 移動速度と溶込み量の関係 (A1050/Ni-Cr)

れ、またそれ自身硬さは800HV以上あり金属マトリックス中に均一分散すれば母材の表面改質に寄与できるセラミックス材料であると思われる。一方、Ni-CrはAl表面の酸化を防止し、かつAlとのぬれ性もよく、さらに溶融後Al-Ni系の新たな金属間化合物を形成する⁶⁾⁷⁾ことも考えられる。しかし、それぞれ単独溶射皮膜では十分な表面改質効果が前記の結果では認められなかった。そこで本実験ではそれぞれの機能を生かすためA1050/Ni-Cr/TiO₂からなる複層の試料を作製し、デフォーカス値6mm及び移動速度5mm/sの条件でレーザー照射実験を行い、溶融断面形状の観察、硬さ分布の測定及び各元素の面分析を行った。図9に溶融部の断面写真、図10に硬さ分布を示す。TiO₂の皮膜厚さ20μmの試料では溶込み深さがNi-Cr単層のものに比べ約2倍となっており、このことからTiO₂の吸収率向上効果が現れたと言える。しかし、TiO₂の皮膜厚さ50μmの試料では溶込み深さがNi-Cr単層のものと同程度となっている。これは、TiO₂皮膜が厚いとビームエネルギーがTiO₂の溶融あるいは分解反応に費やされ深さ方向への溶融反応が少なかったためと考えられる。溶融部の硬さは、Ni-Cr単層のもので表面から0.3mmまで約180HV、TiO₂の皮膜厚さ20μmの試料では表面から0.4mmまで約240HVさらにTiO₂の皮膜厚さ50μmの試料では表面から0.28mmまで約430HVとなっている。このことからTiO₂はレーザー光の吸収率向上効果だけではなく、Ni-Cr



母材：A 1050
デフォーカス：6 mm
移動速度：5 mm/s

図9 複層溶射皮膜における溶融形状

及び Al 中への分散強化あるいは Al, Ni 等各元素との化合物形成により溶融部の硬さ上昇に寄与している可能性がある。また、図 9 の縦断面形状を観察すると、TiO₂ の皮膜厚さが 50 μm と厚い試料において、溶融部は底部がフラットで均一な厚さとなる特徴を有していた。

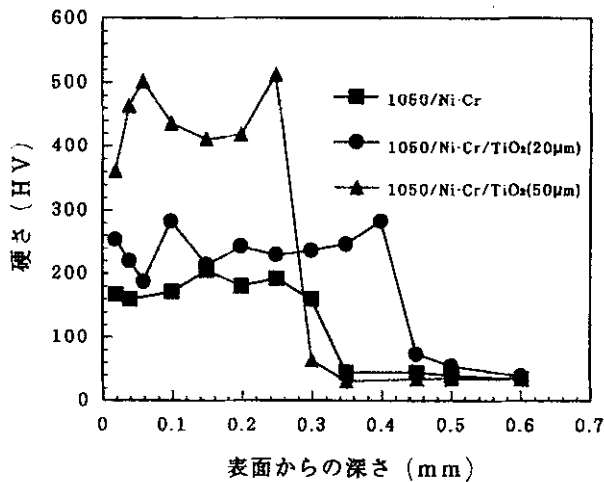


図10 溶融部の硬さ分布

次に、SEM 及び EDX を用いて溶融部分の元素分析を行い、図 11, 12 に Ni-Cr 単層及び Ni-Cr/TiO₂ 複層の場合の結果を示す。さらに、図 13 に Ni-Cr/TiO₂ 複層での X 線回折パターンを示す。Ni-Cr 単層の場合、Al と Ni の面分析で濃度差が認められる。一方、複層の場合特徴ある偏析もなくそれぞれの元素が均一に分布していた。Ti も溶融部内で均一に分布していたが、Ti が TiO₂ の形で分散しているのかあるいは Al, Ni 等の元素と反応し化合物を形成しているのか、図 13 の結果では同定不可能であった。図 13 の結果からは、Ni-Cr/TiO₂ 複層試料にレーザー照射すると母材 Al と Ni-Cr 中の Ni とが反応し、新たに Ni-Al 系金属間化合物 NiAl₃, Ni₂Al₃ が析出していることが明らかとなった。析出した NiAl₃, Ni₂Al₃ それぞれの硬さは、700~770HV, 1000HV である⁸⁾といわれている。このことから本実験で形成された表面改質層の硬さは、これらの金属間化合物の析出、分布状態によって大きく影響を受けていると考えられる。

これまでレーザーによる表面改質実験には、ほとんどが数 kW 以上の連続発振型 CO₂ レーザが利用されてきたが、本実験のように平均出力 1kW 未満のパルス発振型 YAG レーザによっても、表面改質材料の種類、厚さ、構成及びレーザー照射条件を適切に選択することにより、厚さ及び組織の均一な表面改質層(合金化層)の形成が可能であることがわかった。なお、溶融部の断面写真(図 10)で一部割れが観察されるが、これは急熱急冷時に発生する残留応力によるものか、あるいは脆弱な反応生成物の析出によるものと考えられる。この割れの防止対策としては、予熱を加える、応力緩和層の形成、

脆弱な反応生成物ができないよう材料構成を変更するなどが考えられ、今後検討する予定である。

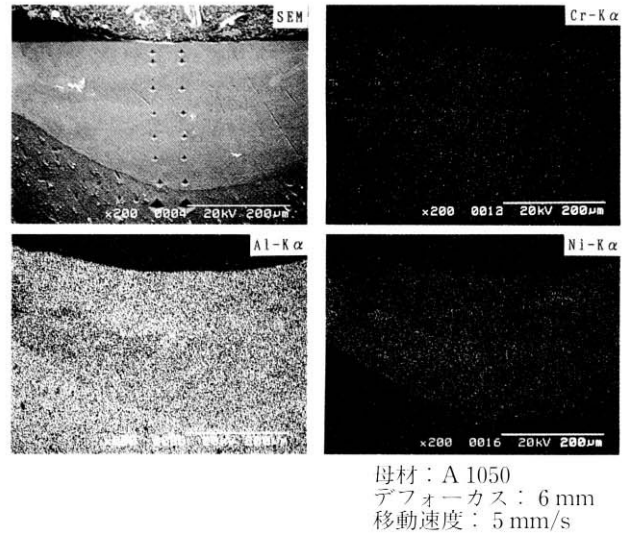


図11 Ni-Cr 単層試料における溶融部断面の SEM 及び特性 X 線像

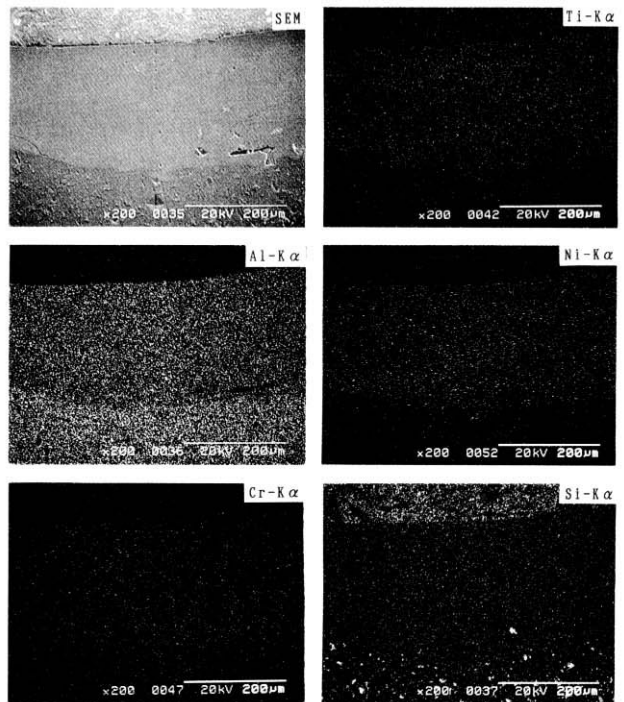


図12 複層における溶融部断面の SEM 及び特性 X 線像

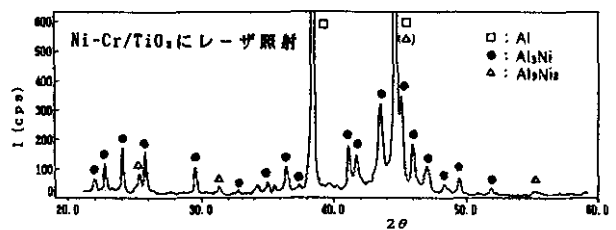


図13 X 線回折パターン(Ni-Cr/TiO₂複層試料)

4. おわりに

本研究では、AlあるいはAl合金の表面に溶射法により異種材料を単層あるいは複層コーティングし、この表面にYAGレーザを照射することにより、表面硬化層を形成させる実験を行い、その結果以下の結論を得た。

- (1) Al表面にNi系自溶合金あるいはTiO₂を溶射することにより、レーザ溶融部の溶込み量（溶込み幅と溶込み深さ）が大きくなった。
- (2) 本実験で行ったレーザ照射条件では、表面改質に適するデフォーカス値及び移動速度は、デフォーカス値が6または8mm（1パルスあたりのパワー密度3.66，2.33kW/mm²，移動速度が5または10mm/sであると判断した。
- (3) Ni系自溶合金とTiO₂の複層溶射を施したAl表面にレーザ照射することで、表面から0.28mmの深さまで、硬さ430HVを有する表面硬化層を形成することができた。
- (4) 溶融部に割れが発生する場合があります、この原因究明と対策が今後の課題である。

参考文献

- 1) 松田福久他，アルミニウム材料のレーザによる表面改善，溶接学会全国大会講演概要，Vol.44（1989）176
- 2) 中岡真哉他，CO₂レーザを用いたアルミニウムの表面合金化（第1報），精密工学会北海道支部学術講演会論文集（1994）99
- 3) 黒部淳他 各種アルミニウム合金のCO₂レーザ光吸収率，軽金属 Vol.38，No.8（1988）468
- 4) 西村智也他，CO₂レーザによるアルミニウム材料の表面改質，平成5年度北海道産学官共同研究報告書（1994）16
- 5) レーザ学会編，レーザプロセッシング，日経技術図書（1990）310
- 6) レーザアロイングによるアルミ合金の表面硬化処理，工業技術連絡会議第38回機械金属連合部会事例研究資料（1993）
- 7) 李撥千他，プラズマアーク粉体肉盛法によるアルミニウム合金への硬化厚膜合金化層の形成（第1報），高温学会誌，Vol.17，No.4（1991）177
- 8) L. M. Mondolfo, Aluminium Alloys, Structure and Properties, Butterworths（1976）254