

レーザー加熱を用いた鉄の局所表面 アルミニウム粉末被覆

鈴木 徹也*・田家 真紀子*²・森田 友晴*³・林 照剛*⁴
村上 浩二*⁵・友田 陽*⁶・前川 克廣*

Local Surface Coating with Al Powder for Iron by Using a Laser-heating

Tetsuya SUZUKI, Makiko TANGE, Tomoharu MORITA, Terutake HAYASHI,
Koji MURAKAMI, Yo TOMOTA and Katsuhiko MAEKAWA

Synopsis : A local surface coating using Al and Ti powders on Fe substrate is successfully performed by a laser heating method. A high hardness and high oxidation resistance can be achieved by this method. The thickness of aluminum rich layer can be controlled by the amount of the Al and Ti powder mixture paste. Concentration of aluminum at the coating layer increases with increasing laser scanning speed. Pre-heating at 573K for 10.8 ks improves the uniformity of the coating.

Key words : aluminum coating; pure iron; laser heating method; eutectic reaction.

1. 緒論

CO₂レーザー、YAGレーザーなどの大出力レーザーは、現在、材料の溶接、切断、加工および表面改質など様々な分野で活用されている。最近ではYAGレーザーなどで持ち運び可能な小型空冷タイプもあり、今後の応用技術開発が期待されている。本研究ではレーザーを利用して鉄鋼材料の任意領域を一様に表面改質し、耐酸化性および硬さを向上させる技術を検討した。本手法は通常の表面処理とは異なり、高出力のレーザーの集光スポットを3次元的に走査することで複雑形状部品の必要な領域のみ選択的に改質できる可能性があり、例えば金型等の表面処理への適用が考えられる。

鉄鋼材料の耐熱耐食性を高めるためにはAlなどの拡散浸透処理が一般的である。現在、工業的に用いられているAlを用いた表面処理手法の例として、カロライジングや溶融金属めっき法が挙げられるが、これらの方法には局所的な被覆が難しく処理中に有毒ガスが発生するなどの問題点がある。加福らは三元状態図を調べ、Fe-TiAl₃系の共晶を利用する粉末共晶被覆法を開発した¹⁾。これはFe基材にTiAl₃粉末を乗せ、加熱するだけの簡便な手法である。こ

の方法によって鋼に耐酸化性、耐熱応力性に富んだコーティングを施すことに成功している。しかし、TiAl₃粉末は溶解法でインゴットを作製し、粉碎することで得ていたため、その工程だけプロセスが複雑になる。そこで著者らはAl、Ti素粉末の混合スラリーを基材に塗布し、加熱する方法を開発した²⁾。この方法はTiAl₃の粉末を作製する必要がないため、前処理に時間がかからず、低コストで被覆を完成させることができる。また、この研究で、スラリーを用いることでより均一な被覆が得られること、素粉末の混合比がAl:Ti=7:3のときに最も良い被覆が得られることが分かった。また、AlおよびTiは鉄鋼基材がスクラップにまわされても分離することが比較的容易であることも利点として挙げられる。

そこで本研究ではこれらの結果を元に、熱源にレーザーを用いて、局所的な被覆が可能であるか検討した。また、加熱処理の条件などを変化させて耐熱・耐酸化コーティング層の状態を吟味し、形成過程に関して調査を行った。

平成18年11月9日受付 平成19年2月6日受理 (Received on Nov. 9, 2006; Accepted on Feb. 6, 2007)

* 茨城大学工学部超塑性工学研究センター (The Research Center for Superplasticity, Ibaraki University, 4-12-1 Nakanarusawa Hitachi 316-8511)

*² 茨城大学工学部学生 (現: シェフィールド大学大学院) (Student, Faculty of Engineering, Ibaraki University, now Graduate Student of Sheffield University)

*³ 茨城大学大学院生 (Graduate Student of Ibaraki University)

*⁴ 茨城大学工学部超塑性工学研究センター (現: 大阪大学大学院工学研究科) (The Research Center for Superplasticity, Ibaraki University, now Graduate School of Engineering, Osaka University)

*⁵ 岡山県工業技術センター (Industrial Technology Center of Okayama Prefecture)

*⁶ 茨城大学大学院理工学研究科 (Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University)

2. 実験方法

2.1 試験片の準備

本研究では処理剤としてAl, Tiの粉末を用いた。Al粉末は粒径が約 $45\ \mu\text{m}$, Ti粉末は約 $38\ \mu\text{m}$ である。これらの粉末を重量比で, Al:Ti=7:3になるように秤量した。これまでの研究¹⁾では, これらの粉末からスラリーを作製していたが, 今回はより均一に基材に粉末を塗布するために, 粘度の高いペーストを用いた。ペーストは, 有機バインダを結合剤として, 不揮発性溶剤と混合し作製する方法を用いた。これは金属粉末を特定量の有機溶媒と混合する方法である。金属粉末と有機溶媒の混合は攪拌機を使用した。

基材には純度99.5%のFeを $10\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 2\ \text{mm}$ に加工し用いた。あらかじめ基材表面を220番のエメリー紙で湿式研磨した。

混合粉末ペーストは, はんだ技術で用いられているマスク印刷法を利用して基材に塗布した。マスク印刷法の概略をFig. 1に示す。これは, ペースト状のはんだを基板上にマスク印刷することで, 高精度にはんだを塗布する技術である。基材にはそれぞれ約 $50\ \mu\text{m}$, $100\ \mu\text{m}$, $150\ \mu\text{m}$ の厚さでマスク印刷法を用いて均一にペーストを塗布した。この混合粉末ペーストを塗布した基材を室温で86.4ks乾燥させた後, ホットプレートを用いて573Kで加熱乾燥させた。その後レーザー照射用試料台の上に乗せ, アルゴン雰囲気中でレーザー加熱処理を行った。

2.2 レーザー加熱処理

レーザーはYAGレーザーを用いた。レーザーの走査速度は $0.33\ \text{mm/s}$, $0.67\ \text{mm/s}$, $1.00\ \text{mm/s}$, $1.33\ \text{mm/s}$, $1.67\ \text{mm/s}$ および $3.33\ \text{mm/s}$ で, 周波数100Hz, パルス幅4.00msに設定し, パルスエネルギーが0.7Ws前後になるよう電圧を190~200Vの間で調節した。これらの値は予備実験の結果得られた値である。操作経路は, レーザーを安定させるための予備加熱部分と, $5\ \text{mm}\times 5\ \text{mm}$ の加熱処理部分からなる。レーザーの照射間隔は $0.2\ \text{mm}$ に設定した。レーザー加熱処理方法概略図をFig. 2に示す。レーザー加熱処理により得られた基材は, 表面の状態を実体顕微鏡で観察した後, SEMのBEIモードを用いて断面を観察した。元素分析にはEPMAを用い, 加速電圧15.0kV, 照射電流100nA, プロブ径は $1\ \mu\text{m}$ に設定し分析した。

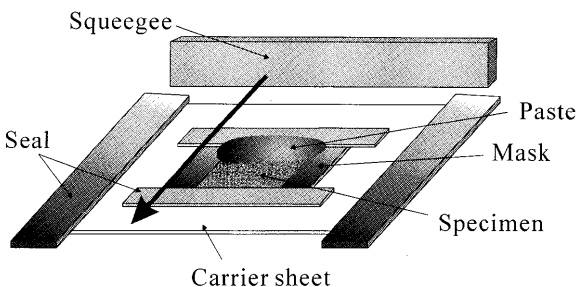


Fig. 1. Mask printing method.

3. 実験結果

3.1 予備乾燥の効果

Fig. 3はペーストを基材に塗布後, 室温大気中で86.4ks乾燥させた後, レーザー加熱処理した被覆表面の実体顕微鏡写真と被覆層断面のSEIである。被覆表面状態から, 部分的に溶融した金属が凝集し, 不均一な表面状態であるのが確認できる。この結果は, 用いた有機溶剤が金属粉末間に残存し, 均一な溶融を妨げたために発生する現象と推測される。そこで, 前処理としてホットプレートを用いて573K大気中で1.8ksから10.8ksの加熱乾燥を行った。Fig. 4に573Kで5.4ks加熱乾燥させた後, レーザー加熱を行った試料の実体顕微鏡写真と断面SEIを示す。Fig. 4には前述のような塊は現れず, 均一な被覆表面が得られているこ

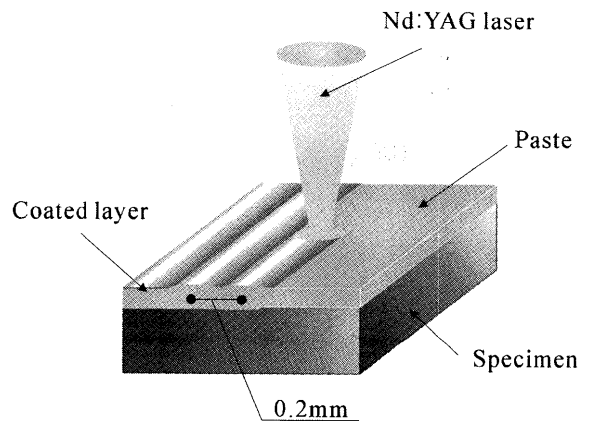


Fig. 2. Schematic illustration of a laser coating method.

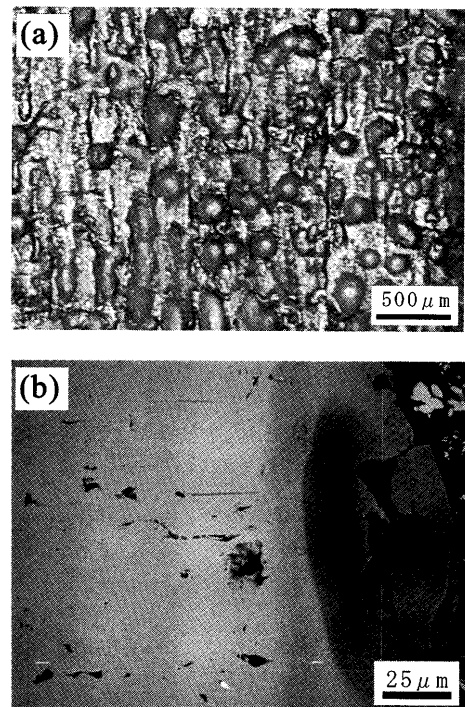


Fig. 3. Optical micrograph of the coated surface (a) and cross sectional SEM image of the coated specimen without pre-heating (b).

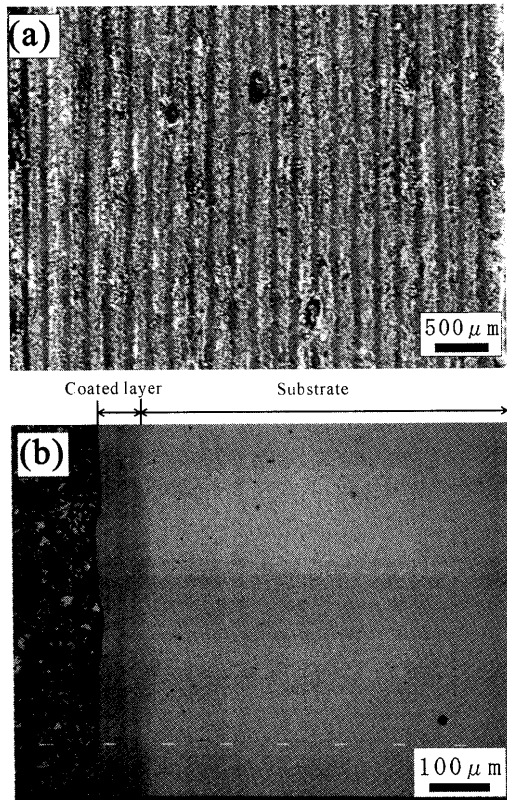


Fig. 4. Coated layer surface and cross sectional SEI images of the coated specimen with the pre-heating.

とが確認できる。この結果から、加熱乾燥を施すことにより前述の問題点を改善できることが明らかとなった。またその他の予備実験よりペーストの塗布量が多い試料には、より長い時間、加熱乾燥させることで不均一な被覆表面やクラックの発生を改善できることが確認された。ペーストを $150\ \mu\text{m}$ の厚さで塗布した場合には 573K 、 $10.8\ \text{ks}$ で良好な結果が得られた。

3.2 被覆層

Fig. 5(a), (b) および (c) にそれぞれペーストを $50\ \mu\text{m}$ 、 $100\ \mu\text{m}$ および $150\ \mu\text{m}$ 基材に塗布し、加熱乾燥した後にレーザー加熱処理した基材の断面観察結果を示す。レーザー走査速度は $0.33\ \text{mm/s}$ とした。BEIにより暗色に写っている部分が被覆層である。暗色部にコントラストがあることから、被覆層の組成はやや不均一であることがわかる。被覆層の厚さはそれぞれ約 46 、 87 、 $130\ \mu\text{m}$ であり、それぞれペースト塗布量に依存して変化し、ペースト塗布厚さよりやや薄く形成されている。得られた被覆層のEPMA分析結果の一例を Fig. 6 に示す。この測定箇所においては被覆層内の組成はほぼ一定である。Fig. 5に見られる被覆層の組成の不均一は測定範囲より大きな分布として存在する可能性がある。Fig. 7 にペースト塗布量の異なる試料に関してのEPMA分析結果を 1273K における Fe-Al-Ti 三元状態図³⁾ にプロットした。走査速度はすべて $0.33\ \text{mm/s}$ である。また、 1473K および 1573K における液相線も併せて記した。

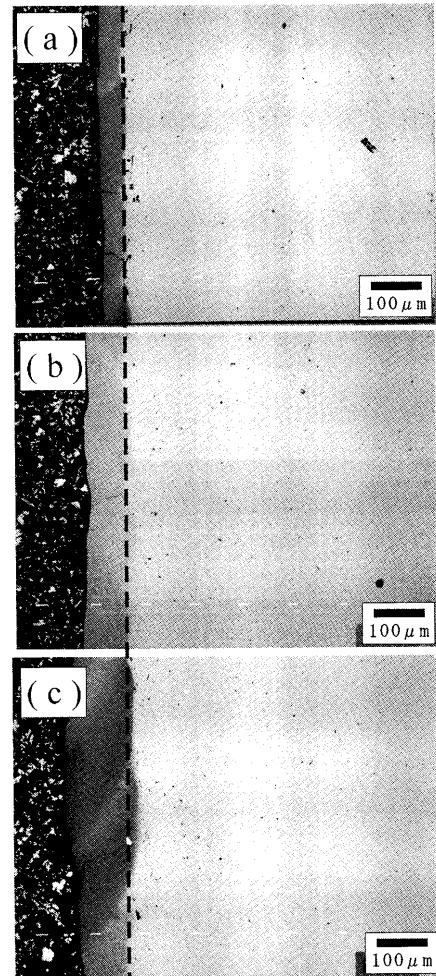


Fig. 5. Cross sectional BEI images of coated layer where thickness of powder paste is (a) $50\ \mu\text{m}$, (b) $100\ \mu\text{m}$ or (c) $150\ \mu\text{m}$.

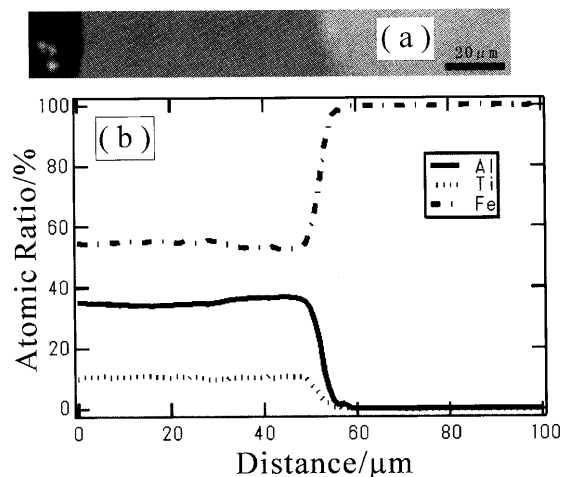


Fig. 6. Cross sectional SEI image (a) and EPMA results (b).

Fig. 7より被覆層の化学組成は、 1573K の液相線の近傍に分布している。レーザー加熱時の温度上昇を直接測定することは困難であったが、このことから加熱部分の温度は 1573K 程度まで上昇していることが推測される。Vickers硬

さ試験の結果、基材はHV131程度であるのに対し、被覆層はHV446と3.4倍硬さが増した。

3.3 レーザー走査速度の影響

走査速度を0.33, 0.67, 1.00, 1.33 mm/sと変化させた場合のEPMA分析結果をFig. 8の1273Kにおける三元状態図上にプロットした。ペースト塗布量はすべて100 μmである。すべての場合において被覆層の組成は被覆層内でほぼ均一であった。これより、レーザー走査速度が大きくなるにしたがって被覆層におけるAlの原子比率は大きくなり、Feは小さくなる傾向があることがわかる。すべてのプロットを直線でむすぶと、ほぼAl:Ti=8:2となり、当初のペーストの粉末混合比Al:Ti=7:3(重量比)の元素比(8:2)に一致する。Fig. 9に100 μmペーストを塗布し、走査速度を0.33 mm/sとした試料の、X線回折結果を示す。これから40°以降の3つのピークに関してはフェライトに対応しており、被覆層は概ねFeの固溶相から成り立っていることが分かるが、36°近傍及び38°近傍に2つのピークが見られる。38°近傍のピークはAl、TiのほかTi-Al系金属間化合物の多くに見られるピークであり同定は難しい。このうち36°にもピークを有するものはTi₃Alのみであるが、Ti₃Alの他のピーク(42°近傍など)が見られないため、確定は難しい。いずれにしても強い集合組織を有するTi-Al系の

第2相が少量形成されているものと推測される。

4. 考察

4.1 被覆層の組成とレーザー走査速度

EPMA分析より、レーザー走査速度によって被覆層の組成に差が見られた。走査速度が大きくなるにつれ、被覆層におけるFeの原子率が小さくなる傾向がある。村上らの研究によれば、AlおよびTi粉末の混合ペーストをFe基板上に塗布し、そのまま焼なました場合に、被覆層の組成および相が変化することが報告されている^{4,5)}。焼なまし時間の延長に伴い被覆層が基材側へAlを供給し、拡散層が基材内部に向かって成長する。Alの存在する領域がより深い部分に達し、表面のAl濃度が小さくなる。それに伴って被覆層の組成も変化している。本研究の場合では、レーザー走査速度が小さくなるにつれ被覆層表面付近におけるAlおよびTiの濃度は小さくなることが確認された。これは走査速度が小さければ、一点に与えられる熱量は大きくなり、AlおよびTiとFeの相互拡散が進行することによって考えられる。

4.2 被覆層の形成過程

レーザー走査速度を大きくとり与える熱量を少なくする工夫をして、被覆層形成の途中をとらえた断面BEIを

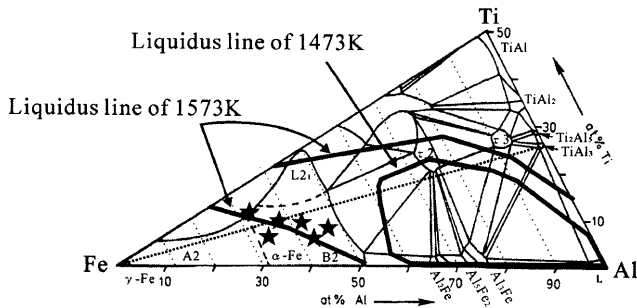


Fig. 7. Isothermal cross section of Fe-Al-Ti ternary phase diagram at 1273K and liquidus lines at 1473K and 1573K (overlaid stars correspond with composition of coated layer).

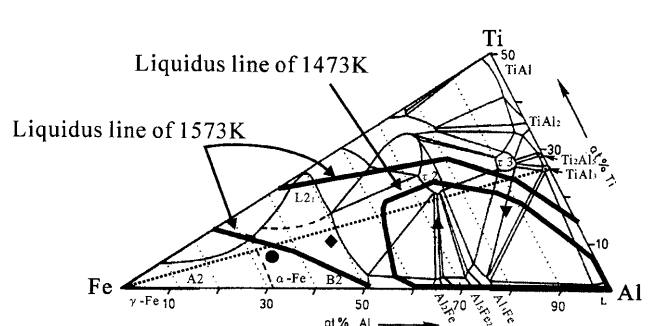


Fig. 8. Effect of scanning speed on chemical composition of coated layer; ●0.33 mm/s, ◆0.67 mm/s, ▲1.00 mm/s, ▼1.33 mm/s.

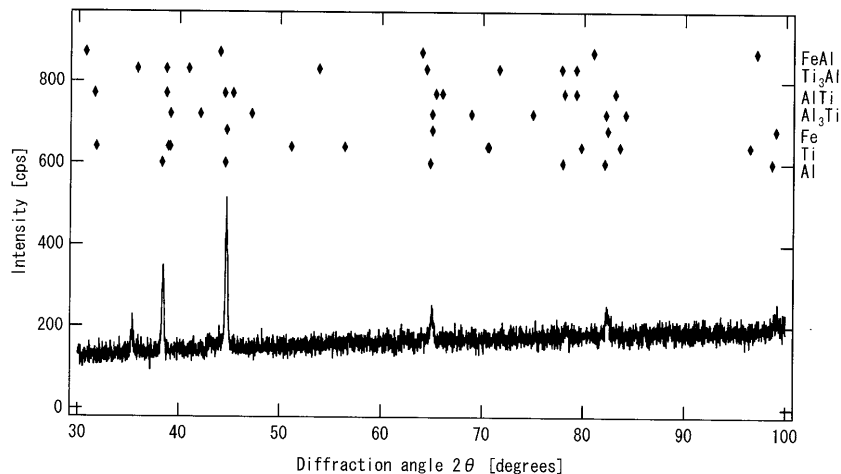


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of coated layer.

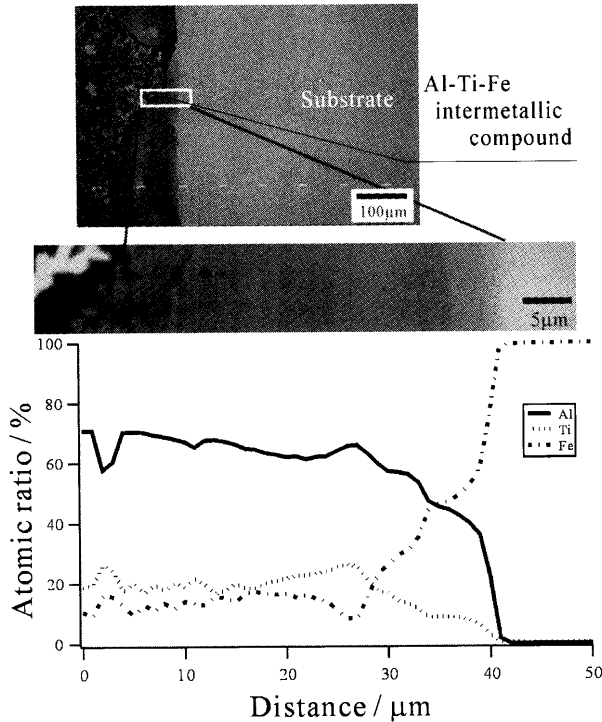


Fig. 10. Cross sectional BEI images of coated layer and concentration profile.

Fig.10に示す。EPMAによる組成分析も同時に行った。BEIで表面近傍部分はやや暗色となっており、EPMAの結果から $TiAl_3$ が形成されていることが分かる。また、Fe基材界面近傍において、やや明るいコントラストの部分がある反応部分で、EPMAの結果では基材に向かうにつれてFe濃度が増す傾斜組成となっている。この結果から基材のFeとAlまたはTiが反応を起こす前に活性の高いTiとAlが反応し $TiAl_3$ を形成していることが推定される。このことから本手法における被覆層の形成過程を以下のように考察した。概略図をFig.11に示す。まずAlの融点が低いためにTiよりも先に溶融し、まだ固体であるTiの表面張力によりAlがTiの周りに引き付けられ、 $TiAl_3$ が生成される。さらにFe- $TiAl_3$ の共晶反応により融点が低下し、界面部分で融液が発生する。やがて融液を介在にFeとAl, Tiの拡散が促進され、融液が全体に広がるが基材と融液の界面よりFeが融液に溶け込むことあるいはレーザーの熱源が通り過ぎ温度が低下したことにより凝固し、被覆が完成すると考えた。一般にAlおよびTi粉末の表面には Al_2O_3 あるいは TiO_2 がそれぞれ存在するため、AlとTiの反応を進行させるには加工などによりAlとTiの生の金属表面を接触させる工夫が必要であるが、本研究では混合するのみで特にそのような処理を行っていない。にもかかわらず $TiAl_3$ を形成した理由については詳細は判明していないが、レーザーによる加熱が急激な温度上昇を生み、熱膨張により表面皮膜を破ったか、あるいはレーザーの衝撃または両金属の溶解などに起因する可能性もある。

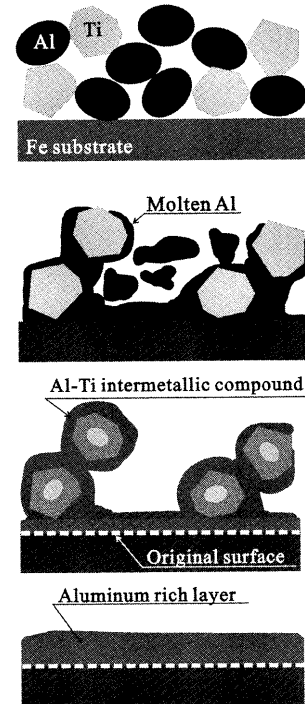


Fig. 11. Schematic illustration of coating layer formation process.

4.3 鉄鋼材料への応用および被覆層の耐熱性について

本研究では基礎的な知見を得る目的で基材として純Feの平板を用いたが、将来的には各種組織調整を施した鉄鋼材料への応用を考えている。レーザー加熱を用いた本手法では、処理がごく表面近傍のみで進行するため鉄鋼基材の組織に変化を与えないと推測され利点の一つと考えられる。本手法に限らず、基材に耐熱被覆層を形成させる処理では被覆層のはく離、クラックが問題となる場合がある。被覆層と基材との熱膨張の差異により界面に熱応力が発生することが原因とされている。これを防ぐためには界面に熱応力を集中させないことが必要で、粉末を塗布し、全体を熱処理した過去の研究^{1,2)}では熱処理過程を2段階にするなど工夫して、耐熱サイクル性を得た。その際には焼なまし処理を長く施すほど、界面付近の拡散が進行し、傾斜化した組成および組織を得ることができた。このような傾斜組織化は熱応力を分散し、被覆層のはく離、クラックを防ぐ効果があるものと考えられる。しかし、全体熱処理を工程に含む表面処理は本研究の特徴である表面のみの加熱による鉄鋼組織の保存という利点を損なう。この意味からも、本研究で得られた被覆の耐熱応力性、耐酸化性について検討する必要があるとともに、場合によっては再度レーザーで表面近傍のみを加熱処理するようなプロセスが有効かもしれない。

5. 結論

本研究で得られた結論は以下のようである。

(1) AlとTiの素粉末を有機溶媒に混合したペーストを使用してレーザーを熱源とするFeの局所的表面被覆が可能である。

(2) 被覆層の厚さは約50~130 μm の範囲でペースト塗布量により制御することができた。

(3) 被覆層の化学組成はレーザー走査速度に依存して変化し、レーザー走査速度が小さい場合にFeの原子分率が増す傾向にある。

本研究は鉄鋼研究振興助成（日本鉄鋼協会：平成17年、18年度）により実施された。また、レーザーを用いた実験に関しては茨城大学大学院羽生謙市君（現：理想科学工

業株式会社）に大変お世話になった。関係各位に深く感謝する。

文 献

- 1) H.Kafuku, Y.Tomota, M.Isaka and T.Suzuki: *Metall Trans. A*, **33A** (2002), 3235.
- 2) 鈴木徹也, 寺田真一, 友田 陽: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 206.
- 3) M.Palm, D.Inden and N.Thomas: *J.Phase Equilibria*, **16** (1995), 209.
- 4) K.Murakami, N.Nishida, K.Osamura, Y.Tomota and T.Suzuki: *Acta Mater.*, **52** (2004), 2173.
- 5) 村上浩二, 西田典秀, 長村光造, 友田 陽, 鈴木徹也: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 212.