レーザ合金化法による工業用純チタンの表面硬化処理

重松 一典*・斎藤 尚文*・馬渕 守*・中西 勝*
下島 康嗣*・山田 康雄*・中村 守*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 49, No. 1 (1999), pp. 19-23

Surface hardening of CP titanium by laser alloying process

Ichinori SHIGEMATSU*, Naobumi SAITO*, Mamoru MABUCHI*
Masaru NAKANISHI*, Koji SHIMOJIMA*
Yasuo YAMADA* and Mamoru NAKAMURA*

In order to improve a surface hardness of commercially pure titanium, surface alloying with laser was carried out. Pure silicon, nickel, aluminum powder and a mixture of silicon and 9 mass% WSi_2 powder were used for surface alloying. These powders were spread on surfaces of titanium plates and reacted with titanium by CO_2 laser beam. Laser irradiation was carried out in argon atmosphere. As a result, when the silicon powder was used, a hard silicide layer (a principal ingredient was Ti_5Si_3) was formed over thickness $600\text{ }\mu\text{m}$. In the case of the nickel powder, an alloying layer was consisted of TiNi and Ti_2Ni , and its highest hardness was HV600. When the aluminum powder was used, needle-like shapes of precipitates of TiAl_3 were observed in aluminum-rich matrix phase. Moreover, in alloying with the powder mixture of silicon and WSi_2 powder, concentration phase of tungsten that had over HV1500 hardness were observed locally.

(Received May 7, 1998)

Keywords: alloying, titanium, surface treatment, hardness

1. 緒 言

チタンは比強度が高く耐食性に優れているため、航空機等の構造部材として研究開発が活発に進められている。しかし硬度が低く耐摩耗性に劣るという欠点があり、しゅう動部や他金属との接触部において焼付き等の問題が発生しやすい^{1),2)}。このためチタンの耐摩耗性の向上を目的とした種々の表面硬化処理に関する研究が盛んに行われ、主なものではCrやNi-Pめっきに代表される湿式めっき²⁾、拡散浸透処理^{3),4)}、溶射、CVD、PVD等²⁾が試みられている。しかし、CVD、PVD等の気相コーティングでは得られる硬化層は数 μm 程度の薄膜であるため、耐荷重が要求される機械部品等への適用には限界がある。めっきや溶射では比較的厚い硬化層が得られるが、被覆層と基材との密着性が十分に得られない場合が多く、高荷重負荷環境では被膜の割れ、剥離等が発生する可能性がある。

一方、近年レーザを用いた金属材料の表面改質が注目され、これまでアルミニウム合金を対象とした表面高硬度化、耐摩耗性向上に関する研究が盛んに行われている^{5)~7)}。レーザによる表面処理は、母材との密着性の面でコーティング法に比べてすぐれており、条件によっては数百 μm からミリオーダーの硬化層が得られるため、耐荷重が要求される部材への適用が期待できる。また、レーザはエネルギー密度が高いため、被加工材表面近傍のみを高温に加熱でき、母材への熱影

響を抑制できるという利点もある⁵⁾。

レーザを用いたチタンの表面処理法として、窒素ガス中で純チタン表面にレーザを照射することにより、約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの窒化層を形成することが可能である⁸⁾。しかし、より高荷重下での摩擦等、過酷な条件下で使用しうる部材においては、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の硬化層では強度・硬度の不足により剥離等の問題が発生する。そこで本研究では、 $500\text{ }\mu\text{m}$ からミリメートルオーダーの硬化層の形成を目的として、レーザアロイング法による高硬度層の形成を試みた。合金化にはシリコン、アルミニウム等の粉末を用い、レーザのエネルギーでチタンと反応させた。表面処理の可能性を、得られた合金化層ならびに金属間化合物層の組織観察に基づいて検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1に用いた合金化粉末を示す。粉末は、シリコン、ニッケル、アルミニウムのほか、被膜の複合化を目的としてシリコンに WSi_2 を9 mass%混合した粉末も試みた。チタン基材は、市販の工業用純チタン（純度99.5%）である。所定の寸法（ $20\times 15\times 3\text{ mm}$ ）に切断した後、表面を耐水研磨紙およびバフ研磨で鏡面に仕上げたものを試験片として用いた。試験片上にアクリルのアセトン溶液をバインダとして合金化粉末を塗布し、乾燥させて固定した。Fig. 1に実験装置の概略を示す。雰囲気制御チャンバ中に試験片を設置し、ア

* 名古屋工業技術研究所（〒462-8510 名古屋市北区平手町1-1）。National Industrial Research Institute of Nagoya (1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi 462-8510).

Table 1 Purity and particle size of powders used for alloying

	Purity (%)	Particle size (μm)
Aluminum	99.5	100
Silicon	99.99	45
Nickel	99.8	99
WSi ₂	99	45

Fig. 1 Illustration of an experimental apparatus.

ルゴンガスを0.1 MPa 充填したのち、ZnSe 製のウインドウを通してレーザを照射した。レーザ発振器は三菱電機製炭酸ガスレーザ MEL-25C (定格出力2500 W) を用いた。レーザビームはマルチモードの連続発振波で、パワーは1900~2200 W、テーブルの移動速度は1.67 mm/s とした。また、スキャナを用いてビームを周波数100 Hz、振幅10 mm で振動させ、試験片中央の10×15 mm の矩形領域を処理した。レンズの焦点距離は300 mm、焦点は被加工材の表面から10 mm 上方とした。

2.2 評価方法

照射面を SEM (走査型電子顕微鏡) で観察するとともに、X 線回折および EPMA により生成物の同定を行った。またビッカース微小硬度計により深さ方向の分布を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 シリコン粉末を用いた合金化

Fig. 2 はシリコン粉末を用いて合金化した試料断面の電子顕微鏡写真である。塗布したシリコン粉末は基材とともに熔融され、合金化層を形成している。合金化層は大きく二層に分かれており、全体の厚さは約600 μm であった。合金化層の表層部には若干のポアがみられるが、合金化層と母材の界面付近には部材の強度特性を劣化させるクラック、剥離等は見られなかった。X 線回折ならびに EPMA による分析の結果、硬化層の中央から上部にかけて、大部分を Ti₅Si₃ が占めていることがわかった。硬化層の下部からチタン母材の境界付近にはシリコン濃度が比較的低い (10~25 at%) 層が観察された。

Fig. 3 に微小硬度計による硬度分布の測定結果を示す。合金化層中央から上部の硬度は約 HV1000 に達しており、前述した Ti₅Si₃ の分布とはほぼ一致していた。硬化層とチタン母材との境界付近の、シリコン濃度が低い領域の硬度は

Fig. 2 SEM photographs of cross-section of layer alloyed with silicon powder. **Fig. 3** Hardness distribution in the direction of depth of layer alloyed with silicon powder.

HV200~400に留まった。

3.2 ニッケル粉末を用いた合金化

Fig. 4 にニッケルを用いて合金化した試料の断面(組成像)を示す。硬化層は全体で約1 mm 近い厚い層が得られた。硬化層は二層に分かれており、上層には平均原子量の大きい析出相がデンドライト状に観察される。下層は概して緻密な構造を呈している。**Fig. 5** は基板と硬化層の界面付近の硬度を測定した結果である。下層は HV500~600 程度まで硬化されており、硬度のばらつきも少ない。一方、上層は硬度が低い箇所では HV300、高い箇所では HV600 程度とばらつきが大きくなっている。**Fig. 6** にそれぞれの層の拡大図と微小硬度を示す。上層部のマトリックスは Ti₂Ni 相であり、析出相は TiNi であった。硬度はそれぞれ HV613 および HV320 と大きな差があった。なお、下層はほとんどが Ti₂Ni 相であるが、部分的にみられる微細なラメラ組織は Ti₂Ni と α -Ti の共晶組織であると考えられる。

3.3 アルミニウム粉末を用いた合金化

Fig. 7 にアルミニウム粉末を用いて合金化した試料の断面写真(組成像)とチタン (K α) の分布図を示す。形成層中全体に、針状もしくは篠の葉状の析出物が観察された。析出

Fig. 4 SEM photograph of cross-section of layer alloyed with nickel powder.

Fig. 5 Hardness distribution of layer alloyed with nickel powder.

Fig. 6 Relationships of microstructure and micro-vickers hardness of layer alloyed with nickel powder.

Fig. 7 SEM photograph and X-ray image (titanium) of cross-section of layer alloyed with aluminum powder.

Fig. 8 Microstructure and micro-vickers hardness of layer alloyed with aluminum powder.

物はチタンリッチであり、ほぼ形成層に垂直方向に成長していた。なおクラック、剥離、ブローホール等はみられなかった。長いものではチタン基板から形成層表面近傍まで達している。Fig. 8は形成層の拡大図である。EPMAによる分析から析出相は $TiAl_3$ であると考えられる。今回の実験条件ではチタン基板を十分に溶融することができなかったため、合金化層のマトリックスはほとんどがAl相であった。しかし純アルミニウムに比べると硬度が高いこととチタンの $K\alpha$ の分布がわずかにみられることから、チタンが若干固溶していると考えられる。

3.4 シリコン・ WSi_2 混合粉末による合金化

Fig. 9に、シリコンと WSi_2 の混合粉末で合金化した試料の断面写真、タングステンの分布図およびEPMAによる分析結果を示す。合金化層のタングステン濃度は平均して2 at%程度で、主に Ti_5Si_3 と Ti_5Si_4 で構成されていた。合金化層の中央付近にはタングステン濃度の高い塊状の巨大な析出物が観察された。クラック、剥離等はみられなかった。析出物はさらに二相に分かれており、析出相の下部(写真中で白く見える部分)で最もタングステン濃度が高い。詳細は不明

(A) SEM image of alloying layer 200μm

(B) X-ray image (tungsten) 200μm

(C) Point a 50μm

(D) Point b 20μm

Fig. 9 SEM photographs and X-ray image (tungsten) of layer alloyed with the powder mixture of silicon and WSi_2 .

Fig. 10 Hardness distribution of layer alloyed with the powder mixture of silicon and WSi_2 .

だが、シリコン濃度が高いことから、チタンのシリサイドとタングステンのシリサイドが凝集して熔融池中を沈降して形成された可能性がある。

Fig. 10に合金化層の硬度分布を示す。タングステンが濃化している塊状の析出物の硬度はHV1500～HV1700と非常に高くなっていた。

4. 結 言

工業用純チタンの表面に金属粉末を塗布し、炭酸ガスレーザにより合金化を行った。その結果、シリコン粉末を用いた場合、厚さ600 μm 以上にわたって Ti_3Si_3 を主成分とする高硬度のけい化物層を形成することができた。ニッケル粉末を用いた場合、 $TiNi$ および Ti_2Ni で構成される合金化層が得られ、最高硬度は約HV600であった。また、シリコンに WSi_2 を混合した粉末で合金化した場合、マトリックスの大部分が Ti_3Si_3 で局所的に高硬度のタングステンの濃化相が観察された。いずれの場合にも合金化層の厚さは数百ミクロンからミリオーダーで形成することができた。

参 考 文 献

- 1) 滝千 博, 杉崎康昭, 佐藤廣士, 屋敷貴司: チタンの加工技術, (株)日本チタン協会, (1992), 178.
- 2) 中山武典, 加藤 淳, 漆原 亘, 寺田好則: 金属, 66 (1996), 986.
- 3) 鈴木徹也, 高野忠富, 鈴木 勲, 友田 陽: 軽金属, 47 (1997), 685.
- 4) 武井 厚, 石田 章, 小野寺秀博: 表面技術, 41 (1990), 936.
- 5) 富田正吾, 中田一博, 向山俊博, 松田福久: 溶接学会論文集, 12 (1994), 295.
- 6) 重松一典, 中村 守, 町田充秀: 軽金属, 47 (1997), 292.
- 7) 上西啓介, 小林紘二郎: 軽金属溶接, 31 (1993), 153.
- 8) 重松一典, 中村 守: 表面技術, 47 (1996), 808.