研究論文

グラファイト粉末を用いたレーザ合金化処理による Ti/TiC 表面複合層の形成と微細組織の評価

山口 拓人¹, 萩野 秀樹¹, 武村 守¹, 中平 敦²

(地独) 大阪府立産業技術総合研究所, 〒594-1157 和泉市あゆみ野 2-7-1.

大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻マテリアル工学分野, 〒599-8531 堺市中区学園町 1-1.

Formation and Microstructural Characterization of Ti/TiC Surface Composite Layer by Laser Alloying Treatment Using Graphite Powder

Takuto YAMAGUCHI, Hideki HAGINO, Mamoru TAKEMURA and Atsushi NAKAHIRA

¹Technology Research Institute of Osaka Prefecture, 2-7-1 Ayumino, Izumi 594-1157, Japan.²Dept. Materials Science, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8531, Japan.

Received July 4, 2014

ABSTRACT

Titanium and its alloys have various excellent properties, such as good corrosion resistance and high specific strength. However, they have not been applied to the sliding parts under sever wear condition due to their poor tribological properties.

In this study, laser alloying using graphite powder was carried out to form Ti/TiC composite surface layer on commercial pure titanium substrate for improving wear resistance. The effects of graphite powder size and laser irradiation parameters on the microstructure of laser alloyed zone were mainly investigated. In the laser alloyed zone, dendritic primary TiC and fine particles of eutectic TiC were observed. In the condition of higher laser traverse speed and larger size of graphite powder, undissolved graphite particles were observed.

KEY WORDS

laser alloying, titanium, titanium carbide, graphite powder

1 緒 言

チタンおよびチタン合金は、高比強度、高耐食性、優れた生体適合性といった長所を有することから、航空機部材や化学プラント、生体材料など様々な分野で使用されている。しかしながら、チタンは焼きつきを起こしやすく、耐摩耗性に乏しいという欠点がある。

チタンの耐摩耗性を補うため、様々な表面硬化処理方法の適用が検討されているが、PVDなどに代表される硬質皮膜処理では、皮膜層の厚さが数 μm 程度と薄いために、大きな面圧には耐えられないことや、密着強度不足による早期剥離を起こす場合がある¹⁾。またプラズマ浸炭などでは高温長時間の熱処理が必要となるため、結晶粒の粗大化を引き起こす²⁾。

レーザを用いた表面改質は、レーザを照射した領域のみの特性を変化させることが可能であるため、材料の必要な個所のみに必要な機能を付与することが可能である。近年、取り扱いが容易で表面改質に適した高出力半導体レーザの登場によって、レーザ表面改質に対する注目が高まっている。

レーザ表面改質の一つである、レーザ合金化は、レーザ照

射によって局所的に溶融させた基材表面に他の材料を添加することで、基材と異なる組成の合金層をその場で形成させる手法である³⁾。この手法は、溶融を伴うプロセスでありながらも、入熱が局所的であるためひずみが少なく、基材自身がヒートシンクとして働きレーザ照射部は急速に冷却されるため、微細な組織が得られることを特徴としている。また、添加する材料の自由度が高く、目的に応じて様々な機能を表面に付与することができる³⁾。

チタンは炭素と極めて親和力の強い元素であるため、レーザ合金化処理によりチタン表面に炭素を供給することで、炭化チタンを含んだ硬化層が形成されることが知られている^{4,5)}。この手法によれば、密着性に優れた厚膜の硬化層を必要な個所のみで短時間で形成することができ、母材への熱影響も小さく抑えることが可能である。

しかしながら、レーザ合金化は急速な溶融凝固プロセスであり、改質層の特性を安定的に制御する技術は未だ十分には確立されておらず、改質層に含まれる欠陥や組織の不均一性の解消が課題である。

本研究では、レーザ合金化処理によるTi/TiC表面複合層の形成に着目し、添加材料の粉末粒径やレーザ照射パラメータの影響について調べた。

2 実験方法

基材には工業用純チタン(JIS2種)を用いた。添加材料は、平均粒径の異なる3種類のグラファイト粉末(高純度化学研究所製、純度99.7~99.9%)を用いた。Fig.1に本実験で使ったグラファイト粉末のSEM写真を示す。各粉末にPVA水溶液を加えてペースト状にし、基材表面に塗布して大気中で乾燥させることで粉末を基材上に固着させた。供給量のばらつきを極力抑えるため、塗布する領域にはあらかじめエンドミルで深さ約0.2 mmの溝加工を施した。

Fig.1 SEM images of graphite powder. Average particle size (a) 5 μm (b) 20 μm (c) 50 μm .

Fig.2 Schematic illustration of experimental setup.

レーザは最大出力1kWの半導体レーザ(Laserline LDL160-1000)を使用した。粉末の上からレーザ光を照射し、駆動テーブルを用いて一定速度で試料を移動させ、レーザ光と試料を相対的に移動させた。レーザ照射部は、口径6.4 mmのサイドノズルを用いて移動方向前方からアルゴンガスを吹き付けることでシールドを行った。Fig.2に本実験の模式図を、Table 1にレーザ合金化条件を示す。

レーザ照射後の試料断面を観察するため、切断した試料を樹脂に包埋後、エメリー紙P2000まで湿式研磨した後、コロイダルシリカを用いて琢磨することで鏡面に仕上げた。試料断面の光学顕微鏡、SEM観察およびEPMA分析を行った。レーザ照射部の相同定のためCu K α 線を用いたX線回折を行った。X線回折の測定は、レーザ照射部をワイヤーカットにて切り出した後、表面をエメリー紙にて平滑に仕上げた試料に対して行った。

3 実験結果および考察

3.1 レーザ合金層の断面マクロ観察

Fig.3にレーザ合金化処理後の試料断面の写真を示す。いずれの条件においても合金層の形成が認められた。本実験にお

Table 1 Laser alloying condition.

Laser	Diode laser
Wave length	808 nm and 940 nm
Power	720 W, 500 W
Spot diameter	1 mm
Traverse speed	2, 5, 10 mm/s
Graphite powder size	5 μm , 20 μm , 50 μm

Fig.3 Cross section of samples after laser alloying treatment.

いては合金層中には割れやボイド状の欠陥は見られなかった。合金層の幅は 1.4 mm~2.4 mm であり、レーザのスポット径である 1 mm よりもやや大きいものであった。合金層の厚みは最大で約 0.8 mm であった。パワーが大きく、レーザ光移動速度が遅い条件、つまりトータルの入熱量が多いほど合金層の断面積が大きくなる傾向が見られた。

合金層中にグラファイトが未溶解の状態に残存している領域 (Fig.3 中の白丸部) が観察され、使用したグラファイト粉末の粒径が大きく、入熱量の少ない条件で、溶け残りが多くなる結果となった。

使用するグラファイト粉末粒径が小さいほど、グラファイトの溶け残りは少なくなるが、平均粒径が 5 μm のものでは一部合金層表面が大きく陥没したアンダーフィル形状となるなど、表面状態が安定しないことがわかった。レーザ溶接におけるアンダーフィルの原因は、過剰な入熱によるスパッタの発生にともなう熔融金属の飛散⁶⁾や蒸発時の反跳圧⁷⁾によるものなどが考えられているが、本実験ではレーザ照射中にはスパッタの発生はほぼ見られず、またレーザパワーを低減することでもアンダーフィルの発生を回避することができなかった。本プロセスで発生した表面の陥没の原因については以下のように考察する。

チタンと炭素から炭化チタンが生成する反応は発熱反応であり、チタンと炭素の混合粉末圧粉体に着火すると、生成時の熱によって反応が連鎖的に起こる自己燃焼合成が起こることが知られている⁸⁾。本研究のように、バルク状のチタンとグラファイト粉末との界面でも、一定の条件下では燃焼合成反応が局所的に起こりうると考えられる。レーザ照射によって一度熔融池が形成されると、レーザ光は熔融池表面に照射され続けるため、レーザ光がグラファイト粉末に直接照射されることはないが、熔融池周囲はチタンの融点直下まで加熱されているため、炭化チタンの生成反応の活性化エネルギーを与えることは十分可能であると考えられる。しかし熔融池周囲の熱によって着火されたとしても、基材への熱伝導により冷却されるため、基材全面には燃焼波の伝播が起こらず反応は途中で停止する。グラファイトの粒径が小さくなると表面積が増加し、反応性に富むようになるため、熔融池から離れた領域まで燃焼波の伝播が起こったことと、その際毛管現象によりチタン融液が吸い上げられたことでこのような表面状態となった可能性が考えられる。

3.2 SEM 組織

グラファイトの溶け残りが無いレーザ照射条件において、SEM 観察を行った結果を Fig.4 に示す。いずれの条件においてもデンドライト状の炭化物の分散が認められる。これらは液相から晶出した初晶 TiC であると考えられる。またデンドライト状の TiC 以外の領域にも微細な第二相の分散が確認されるが、これらは液相が共晶凝固する際に形成された TiC であると考えられる。上記の観察結果から、グラファイトが液体チタン中に完全に溶解する条件においては、使用する粉末粒径に関わらず、ほぼ同じ組織となることがわかった。

3.3 未溶解グラファイトの消失条件

未溶解のグラファイトが存在する領域の SEM 写真を Fig.5 に示す。各グラファイト粒子を取り囲むように TiC が形成されているのが観察される。グラファイトは熔融池内に取り込まれた後、熔融チタンとグラファイトの界面で TiC が形成され、TiC 中の炭素の拡散をともなう熔融チタン中に溶解していくと考えられる。熔融池が持続する時間が短い高速条件

Fig.4 SEM images of laser alloyed zone (Laser power 720 W traverse speed 2 mm/s graphite size (a) 5 μm (b) 20 μm (c) 50 μm).

Fig.5 SEM images of laser alloyed zone (Laser power 720 W traverse speed 10 mm/s graphite size 50 μm).

Fig.6 Effect of laser heat input and average particle size on dissolution of graphite.

や、グラファイトの粒径が大きい場合には、熔融チタン中に完全に溶解することができないまま凝固が完了し、グラファイトの残存量が増加するものと考えられる。未溶解グラファイトの残存の有無を、添加したグラファイトの平均粒径とレーザの入熱量にて整理した図を Fig.6 に示す。

実際には熔融池内の対流によりグラファイト粒子は攪拌されるため、溶解過程はより複雑なものと考えられるが、グラファイトの溶解が主にTiC中の炭素の拡散に律速されるとするならば、炭素の拡散距離から残存グラファイトの消失条件が推定できる。L. M. Adelsberg ら⁹⁾は熔融チタンと炭素の反応からTiC中の炭素の拡散係数を求めており、この結果から各温度における炭素の拡散距離を求めた図をFig.7に示す。合金層の幅とレーザ光の移動速度から、本実験条件における熔融池の持続時間はおよそ0.1 sec から1.0 sec 程度と推定される。熔融池の温度は、位置によって異なり、融点直上から沸点近傍までの広範な温度分布を有する。本実験とほぼ同等の

Fig.7 Diffusion length of carbon at each temperature calculated by chemical diffusion coefficient of carbon in TiC⁹⁾.

Fig.8 SEM images of (a) transverse cross section (b) longitudinal cross section of laser alloyed zone (Laser power 720 W traverse speed 5 mm/s graphite size 20 μm).

パワー密度による熱伝導型のレーザ溶接における計算結果¹⁰⁾によると、基材の融点～約3000 °Cの間で分布を持つため、Fig.7に示される温度域は比較的熔融池の温度に近いものと考えられる。グラファイトの粒子が球状で、等方的に溶解が進むと仮定するとグラファイトを完全に溶解させるためには少なくとも粒子半径以上の拡散距離が必要であり、Fig.7中の破線部より上の領域になるようなレーザ入熱量が必要となる。この結果から、粒径5 μmのグラファイトは広い条件範囲で完全に溶解させることが可能であり、粒径20 μmのグラファイトを溶解させるためには一定以上の温度と保持時間が必要となる。また粒径50 μmのグラファイトを完全に溶解させるためには大きな入熱が必要であり、多くのレーザ照射条件で未溶解グラファイトの残存が発生することになる。この傾向は、Fig.6で示した図とよく一致する。

グラファイトの残存のない均質な合金層を得るためには、グラファイトの粒径を小さくすることが有効であるが、粒径が小さい場合には上述のように表面荒れを起こす場合があるため、適度な粉末粒径およびレーザ照射条件の選択が必要である。Fig.8は、グラファイトの残存が無く、かつ正常な表面

状態となる条件 (レーザパワー 720 W, 送り速度 5 mm/s, グラファイト粉末粒径 20 μm) で得られた合金層を二方向の断面から観察した結果である。いずれの断面においてもグラファイトの残存領域は無く, 比較的均一な合金層が得られている。TiC の体積率は, 表面近傍の方が基材と合金層の界面近傍よりも多くなっており, Fig. 9 に示すようにデンドライト状の TiC が主体となっていることがわかる。また Fig. 8 (b) から TiC デンドライトの成長方向が, 熱源であるレーザの移動方向に向かって揃っていることが確認できた。この条件で作製した試料を XRD 測定に供した。

3.4 XRD 測定結果と TiC の組成比

Fig. 10 にレーザを照射していない基材部およびレーザ合金層の X 線回折パターンを示す。合金層には, TiC に相当する NaCl 構造のピークが確認できた。本実験では Fig. 9 に示す合金層を表面から測定を行ったため, このピークは主に初晶 TiC の結晶構造を反映したものと考えられる。Fig. 11 は標準試料の TiC 粉末 (高純度化学研究所製, 純度 99%, 粒径 2~5 μm) の X 線回折パターンを重ね合わせたものであるが, レーザ合金層中の初晶 TiC のピーク位置は高角度側にずれていることが分かる。XRD の測定結果から格子定数を求めたところ, 約 4.297 $\text{\AA}$ であり, 標準試料の TiC の格子定数 (約 4.327 $\text{\AA}$) よりも小さい値となっていた。初晶 TiC の格子定数が低下する要因としては, 初晶 TiC 中の C の欠損, もしくは O や N の固溶が考えられる。K. Nisio¹¹⁾ らは, YAG レーザによるチタンの表面溶融処理において, Ar シールドガス流量と溶融処理部の O および N の濃度変化の関係について報告している。この報告によると一定値 (15 L/min) 以下のシールドガス流量では, O および N ともに濃度は急激に増加するが, 十分な流量がある場合には, 濃度上昇量は 0.1 mass% 程度であるとしている。EPMA を用いて, 合金層中の炭化物の分析を行ったところ, レーザ非照射領域と比較して O や N の濃化は明瞭には認められず, 本プロセスで得た初晶 TiC の格子定数の低下については, C の欠損が主な原因であると考えられる。TiC における

チタンと炭素の組成比 C/Ti と格子定数の関係についての過去の文献値¹²⁾ と比較すると本プロセスで得た TiC の組成比 C/Ti はおよそ 0.5~0.6 程度であることが分かった。これは, Ti-C 二元系平衡状態図¹³⁾ において, 2000~2500 $^{\circ}\text{C}$ で液相と平衡する組成に近い値である。

一方, SEM 観察で見られた共晶 TiC に関しては, 初晶 TiC とは生成する温度域やその後の冷却過程における炭素の拡散挙動などが異なるため, 組成比が異なる可能性が考えられる。Ti-C 二元系平衡状態図においては, 共晶温度での TiC の平衡組成の炭素濃度は約 10 wt%¹³⁾ であり, 上述の初晶 TiC の組成比にほぼ近いものと推定されるが, 厳密な組成比の解明にはより詳細な検討が必要である。

Fig. 10 XRD patterns of (a) titanium substrate and (b) laser alloyed zone (Laser power 720 W traverse speed 5 mm/s graphite size 20 μm).

Fig. 9 SEM image of near the surface of laser alloyed zone (Laser power 720 W traverse speed 5 mm/s graphite size 20 μm).

Fig. 11 XRD patterns of laser alloyed zone and reference TiC powder (Laser power 720 W traverse speed 5 mm/s graphite size 20 μm).

今後、本プロセスで得たTi/TiC複合層の硬度および摩擦摩耗特性について調査を進める予定である。

4 結 言

グラファイト粉末を用いたレーザ合金化処理により、純チタン基材表面にTi/TiC複合層の形成を試み、以下の知見を得た。

- (1) 使用するグラファイト粉末の粒径が大きく、レーザ光移動速度が速いほど、合金層内に未溶解のグラファイト粉末が残存しやすく、不均一な組織となる。一方で、グラファイト粉末の粒径が小さいとレーザ照射部が陥没し表面が荒れた状態となる場合がある。適切な粉末粒径およびレーザ光移動速度の選択により均質な合金層が得られる。
- (2) 合金層はチタン母相中にデンドライト状の初晶TiCと微細な共晶TiCが分散した組織となり、未溶解グラファイトの残存の無い領域では、グラファイト粉末の粒径に関わらずほぼ同じ組織となる。
- (3) 本プロセスで形成される初晶TiCの組成比C/Tiは0.5から0.6程度であり、Ti-C平衡状態図から予測されるものに近い。

文 献

- 1) S. Kameoka, S. Motonishi, H. Uchida: "Damage Processes and Substrate Surface Design for CVD Diamond Films", *Surf. Coat. Technol.*, **169-170**(2003)316-320.
- 2) K. Nakata: "Surface Hardening Processes -Their Characteristics and Applications", *Journal of the Japan Welding Society*, **63**(1994)273-276.
- 3) W. M. Steen: "Laser Material Processing third edition", Springer, (2003)227 -278.
- 4) H. M. Flower, A. Walker, D. R. F. West: "The Structure of Ti-6Al-4V Laser Surface Alloyed With Carbon", *Scr. Metall.*, **19**(1985)923-926.
- 5) A. F. Saleh, J. H. Abboud, K. Y. Benyounis: "Surface Carburizing of Ti-6Al-4V Alloy by Laser Melting", *Optics and Lasers in Engineering*, **48**(2010)257-267.
- 6) S. Katayama: "Laser Welding", *Journal of the Japan Welding Society*, **78**(2009)124-138.
- 7) T. Ohji, H. Inoue, K. Nishiguchi: "Metal Flow in Molten Pool by Defocused Electron Beam", *Quarterly Journal of JWS*, **9**(1991)501-506.
- 8) A. Makino: *Nenshougousei no kagaku*, T.I.C., (1992)1.
- 9) L. M. Adelsberg, L. H. Cadoff: "The Reactions of Liquid Titanium and Hafnium with Carbon", *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**(1967)933-935.
- 10) A. Paul, T. Debroy: "Free Surface Flow and Heat Transfer in Conduction Mode Laser Welding", *Metall. Trans. B*, **19B**(1988)851-858.
- 11) K. Nishio, T. Yamaguchi, H. Era, M. Katoh: "Surface Modification of Titanium using Laser Beam", *Mater. Trans.*, **45**(2004)1613-1619.
- 12) E. K. Storms: "The Refractory Carbides", Academic Press INC., (1967)8.
- 13) ASM Handbook Vol. 3: "Alloy Phase Diagrams", ASM International, (1992)114.