レーザ反応性溶射によるチタンとニッケル複合ワイヤからの TiNi 皮膜の創製とその耐摩耗性*

西田 稔**, 荒木 孝雄**, 乗藤 昭範***, 平原 司****, 友近 宏*****

Production of TiNi Coating by Using Laser Reactive Spraying Method with Ti/Ni Composite Wire and Its Wear Resistance*

by Minoru NISHIDA**, Takao ARAKI**, Akinori NORITO***, Tukasa HIRAHARA****
and Hiroshi TOMOCHIKA*****

In this study we have tried to produce TiNi intermetallic compound spray coating on aluminium substrate using a composite wire of titanium wire ($\phi 300 \mu\text{m}$) and nickel wire ($\phi 300 \mu\text{m}$). The composite wire was melted by using CO_2 laser in an atmosphere of argon gas and atomized and coated on the aluminium substrate by a high pressure argon gas. Effects of spray conditions on porosity of coating layer were investigated. Wear resistance of the coating was also evaluated by using an Ohgoshi wear tester.

It was possible to produce TiNi intermetallic compound layer using a composite wire by a laser reactive spraying method. 100% TiNi intermetallic compound was found from the X-ray diffraction analysis of coating layer. As the spray distance increased from 50 mm to 200 mm and the atomize gas pressure decreased from 392 kPa to 196 kPa, the porosity of coating layer decreased. A porosity of 5% was obtained at the spray distance of 200 mm and the atomize gas pressure of 196 kPa. The wear resistance of the coating increased by about ten times than that of aluminium substrate.

Key Words: Titanium and nickel composite wire, TiNi intermetallic compound, Laser reactive spraying, Porosity, Wear resistance

1. 結 言

TiNi 金属間化合物は、形状記憶合金として知られているが、最近 TiNi 金属間化合物の特徴である約 HV800の硬さを生かし、アルミニウムなどの軟質金属の表面改質皮膜材として注目されている。TiNi 金属間化合物を表面改質皮膜材として用いるには、粒径 $20 \mu\text{m}$ 以下の金属粉体を真空中で燃焼合成反応させ作製^{1,2)}し、溶射に適した大きさに粉碎する必要がある。また、TiNi 金属間化合物は Ti と Ni 粉体を容器に封入し反応させ作製するため、活性である Ti と反応しない封入容器が必要である。

本研究では、Ti と Ni の複合ワイヤをレーザ焦点近傍部に連続的に供給し、TiNi 金属間化合物を直接作製し、基材

金属上へ積層させる方法を検討した。しかし、本研究で用いたレーザ溶射法は、現在主に用いられているフレーム溶射、プラズマ溶射およびアーク溶射法などのように、熱源と基材面とが直行し、溶射材料がフレーム中で加熱、溶融して基材に溶融粒子を積層させる方法とは異なり、熱源と基材面が平行している溶射法であり、線材はレーザ熱源で加熱溶融されるのみで、溶滴は飛行中アトマイズガスによって冷却される溶射法であり、上記の溶射プロセスに比べて研究報告例が少ない。したがって、溶射皮膜の気孔に及ぼす溶射距離、レーザ出力、アトマイズガス圧力などの溶射条件の影響を検討するとともに、皮膜の組織およびすべり摩耗を調査した。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材料

TiNi は Ti-Ni 系状態図³⁾に基づく、高温で広い組成領域を有しており、その組成域は Ni 側へ広がっているが、室温では存在しない準安定相である。このためレーザ溶射法で TiNi 金属間化合物を作製するには、上記状態図の組成を有する溶射材料を作製するとともに作製条件を検討する必要がある。本研究では、まず Fig. 1 に示すような純度

*原稿受付 平成11年3月19日 平成9年度春季全国大会で発表 平成10年2月溶接冶金研究委員会で発表

**正 員 愛媛大学工学部 Member, Faculty of Engineering, Ehime University

***正 員 愛媛大学(現:大同メタル㈱) Member, Ehime University (Present: Daido Metal Co., Ltd.)

****正 員 ㈱四国溶材 Member, Shikoku Welding Electrode Co., Ltd

*****正 員 愛媛県工業技術センター Member, Industrial Research Center of Ehime Prefecture

Fig. 1 Cross section of Ti-Ni composite wire.

99.8 mass%以上で直径0.3 mmのTiおよびNiワイヤを配列した複合ワイヤを試作した。この複合ワイヤの組成はNiが約55 at.%, Tiが45 at.%であり、状態図から推定すると、高温から急冷するとその相はほとんどTiNi相になると考えられる。レーザ溶射基材には、板厚15 mmのアルミニウム (A1050) を用いた。

2.2 レーザ溶射による粉体回収

TiとNiの反応は、TiおよびNiの融点より低い温度で発熱を伴いながら進行するが、粉体の反応では粉体粒径が大きいと反応が停止することも実験的に知られている⁴⁾。したがって、本研究で用いた直径300 μmのTiおよびNiワイヤをより線にした複合ワイヤで連続的にTiNi金属間化合物が作製しうかどうかを検討するため、レーザ溶射法で作製した粉体を回収し調査した。

粉体生成用熱源は、最大出力1.4 kW、シングルモードタイプのCO₂レーザ発振器から照射した直径20 mmのレーザ光をZnSeレンズで直径0.2 mmに集光したCO₂レーザを用いた。粉体は、Fig. 2に示すように、TiとNiの複合ワイヤを送給装置にてレーザ集光の中心より2 mm離れた位置に送給し、溶融および反応させ生成した。粉体の回収は酸化を防止するためFig. 2に示す装置下部に簡易チャ

ンバーを設け、さらにドライアイスを溶射ノズルより350 mmの距離におき、ワイヤ送給ノズルと同心円上に設けた二重ノズルから噴出したアルゴンガスにより溶滴を粒子化させ行った。粉体作製条件は、Fig. 2に示すように保護筒を設け大気中で、レーザ出力を1.2 kWおよびワイヤ送給速度を30 mm/s一定とし、アルゴンガス圧力を196 kPaから392 kPaに変化させた。

溶射粒子の速度測定は、溶射ノズルより50 mm離れた位置に直径15 mmのスリットを設け、スリットを通過した粒子の内積層粒子の主体であった直径50 μmから100 μmの粒子を高速カメラで撮影し行った。

2.3 溶射皮膜の作製

溶射皮膜の作製に先立って、溶射距離およびアトマイズガス圧力を変化させ溶射粒子を鏡面仕上げしたアルミニウム板に衝突させ粒子の変形を観察した。溶射皮膜は、粒子の変形を観察した条件と同一条件で、溶射面を#24のアルミナグリットを用いてブラスト処理を施し、723 Kに予熱したアルミニウム基材 (50×50×15 mm) 上に溶射粒子を400 μm積層させ作製した。しかし、基材表面の温度は、基材が常にアトマイズガスによって冷却されているため二層目以降では400 K程度まで低下していた。

2.4 粉体および皮膜の評価

回収粉体はSEMにて外観観察後、断面を光学顕微鏡にて組織観察した。溶射皮膜断面についても、粉体と同様な方法で組織観察を行った。粉体および皮膜断面の硬さは、ビッカース硬度計にて10カ所硬さ測定を行った。粉体および皮膜の組成分析は、XRDおよびEPMAで行った。X線回折は管球をCu、管電圧を30 kV、管電流を20 mAとし、発生したCuK_αを回折湾曲モノクロメーター (グラファイト (002)) を用いて単色化して使用した。粉体および溶射皮膜に生成した相の同定は、X線回折で得られた回折ピークとASTMおよびJCPDSカードとを比較し行った。

2.5 すべり摩耗試験

すべり摩耗特性は、焼入れしたS45C炭素鋼を相手材とした大越式摩耗試験で評価した。この試験は、回転する幅3 mm、直径30 mmの相手材を任意荷重で摩耗面に押し付け摩耗させる試験である。摩耗試験は、SiC研磨紙で1000番まで研磨した表面について無潤滑、摩耗速度および摩耗距離をそれぞれ2.38 m/sおよび200 m一定とし、最終荷重を20.6 Nから123.5 Nまで変化させ行った。

3. 実験結果および考察

3.1 粉体の観察

回収粉体は茶黒色を呈し、表面に凹凸のない滑らかな球

Fig. 2 Schematic diagram of CO₂ laser spraying method.

形であったことより、 CO_2 ガス中の飛行中に冷却していると考えられる。その断面組織は Fig. 3 に示すようにマトリックスに $1\text{ }\mu\text{m}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の微細な晶出物が粉体全体に分散した粉体と、等軸晶が認められる粉体も存在した。なお、回収粉体の硬さ測定を行うと、粉体粒径に関係なく HV800 程度であった。

粉体は、Fig. 4 に示す X 線回折結果より、TiNi の高いピークと Ti_3Ni_4 と考えられる低いピークが認められ、TiNi 相と微量の Ti_3Ni_4 相が混在する粉体であった。 Ti_3Ni_4 相

が存在するのは、試作した複合ワイヤの組成が、Ni 側へ 5 at.% 程度偏っているためである。

3.2 反応過程

一般に、粉体にて TiNi 金属間化合物を作製する際に用いられる粉体粒径は、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。それに対して、本研究で用いた複合ワイヤは、直径 $300\text{ }\mu\text{m}$ の Ti ワイヤ 4 本と Ni ワイヤ 3 本をより線にした直径 $900\text{ }\mu\text{m}$ の線材である。このように太い線材を用いても、TiNi 相主体の粉体が連続的に得られたことについて、燃焼合成反応過程を考えてみた。

Fig. 5 はレーザを 2 秒照射した複合ワイヤ断面を示す。レーザ出力が 300 W と低い場合、レーザ照射部の Ti と Ni ワイヤが溶融し、溶融金属がワイヤ間隙に流れ込み、レーザ照射部以外のワイヤ表面で反応しているようである。レーザ出力を 500 W と高くすると、溶融した金属がレーザ照射の裏面まで流れ込み固相金属と反応していた。この反応領域について 500 W でレーザ照射した複合ワイヤの a の位置にて Ti および Ni の線分析を行い、その結果を Fig. 6 に示す。Ti ワイヤと Ni ワイヤの間には Ti および Ni とともに一定濃度を示す領域が存在した。この領域の濃度を ZAF 補正し、半定量的に求めると、Ti 側に存在する層は 71~68 at.%Ti, 32~29 at.%Ni であり、Ni 側に存在する層は 53~48 at.%Ti, 52~47 at.%Ni であった。これらの組成と状態図より、Ti 側の層は、 Ti_2Ni および Ti と Ti_2Ni の共晶、Ni の層は TiNi と考えられる。これらの層の組成比は、レーザ照射出力を変化させても変化しなかった。これらの観察より、Ti ワイヤと Ni ワイヤの反応は、レーザ照射により Ti および Ni ワイヤが加熱され溶融すると、溶融した Ti および Ni が近接する固体の Ni 又は Ti と反応し、反応相が生成する。この反応により発生する熱は $628\text{ kJ/kg}^{(3)}$ と大きいため、さらに温度が上昇する。また、Ni の Ti への拡散係数が、Ti の Ni への拡散係数に比べ大きいこと⁽⁵⁾

Fig. 3 Microstructure of atomized particle.

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of atomized particle.

Fig. 5 SEM images of Ti-Ni composite wire after laser irradiation.

Fig. 6 X-ray line analysis Ti-Ni composite wire after laser irradiation.

から、NiがTi側へ拡散し、固相Tiと反応する。この繰り返しによって反応が進行すると考えられるが、反応熱による液相中での温度勾配による対流なども考慮する必要がある。本研究では十分に解明できなかった。しかし、粗粒粉体を用いた場合には、反応が伝播せず停止することもある。本実験では、エネルギー密度の高いレーザを常に照射しているため、反応が停止することなく伝播したと考えられる。

3.3 溶射粒子と溶射皮膜

粒子の飛行速度は、ガス圧力を196 kPaから392 kPaに増加させると、55 m/sから75 m/sに増加した。しかし、本研究で得られた粒子速度は、他の溶射法、例えばフレイム溶射法 (100~150 m/s)、プラズマ溶射法 (100~300 m/s) および高速フレイム溶射法 (1500 m/s)⁶⁾ などと比較すると遅い速度であった。

Fig. 7 および Fig. 8 はレーザ出力を1.4 kW、溶射距離を100 mmとし、ガス圧力を196 kPaおよび392 kPaの溶射条件で溶融粒子をアルミニウム板に衝突させた粒子外観および400 μm積層した皮膜断面を示す。溶射距離が100 mmと短い場合、ガス圧力に関係なく溶融粒子は融点よりかなり高い温度でアルミニウムに衝突するためスプラッシュが生じ、スプラッシュによって発生した微細な2次粒子も多く認められた。このような条件で積層させた皮膜断面には

Fig. 7 Shape of splashed particle (a) and cross-section microstructure of coating layer (b). (Spray condition : gas pressure 196 kPa, spray distance 100 mm)

Fig. 8 Shape of splashed particle (a) and cross-section microstructure of coating layer (b). (Spray condition : gas pressure 392 kPa, spray distance 100 mm)

多くの気孔が存在し、気孔率を測定すると16%であった。Fig. 9 および Fig. 10 は溶射距離を200 mmとし、ガス圧力を196 kPaおよび392 kPa変化させた場合の結果を示す。溶射距離を200 mmにしてもガス圧力が392 kPaと高い場合、スプラッシュが認められ、断面においても溶射距離100 mmに比べると気孔は減少したが12%程度存在した。これは、ガス圧力が高く粒子速度が速いため、溶射距離100 mmと同様な挙動を示したものである。ガス圧力を196 kPa、すなわち、粒子速度を遅くすると、溶融粒子の冷却により粘

Fig. 9 Shape of splashed particle (a) and cross-section microstructure of coating layer (b). (Spray condition: gas pressure 196 kPa, spray distance 200 mm)

Fig. 10 Shape of splashed particle (a) and cross-section microstructure of coating layer (b). (Spray condition: gas pressure 392 kPa, spray distance 200 mm)

性が増加し、スプラッシュをとまわず溶融粒子はアルミニウム表面で平らに伸びていた。このような条件で作製した皮膜断面での気孔率は、6%まで減少した。したがって、溶射条件を選定することによって、5%程度の気孔率を有する皮膜が作製できることが明らかとなった。一般のプラズマやフレイム溶射は、金属あるいはセラミックス粉体をプラズマやフレイム中で加熱溶融し、基材に積層させる方法である。したがって、溶射距離は粉体を加熱溶融するの

Fig. 11 Temperature curve of Ti-Ni composite wire.

Fig. 12 X-ray diffraction pattern of coating layer.

である程度必要である。Fig. 11はTi-Ni複合ワイヤ20gをタンマン管に挿入し、高純度アルゴンで置換したのち、1 K/sの加熱速度で温度上昇させたときの複合ワイヤの温度を示す。複合ワイヤの温度は、約1200 Kで急激に上昇し、TiNi金属間化合物の融点以上である1800 Kまで上昇した。このことより、TiとNiワイヤの反応温度は1200 K程度であった。したがって、Ti-Ni系の反応性レーザー溶射法におけるレーザー熱は、二種の金属が反応する温度まで急速に上昇させるためであり、一度反応が開始すると反応熱によりFig. 11に示したようにTiNi金属間化合物の融点より200 K程度高い温度の液相となる。この理由により、基材に到達したときの溶融粒子温度が高い場合、すなわち溶射距離が短い時にスプラッシュが起こると考えられる。

皮膜は、Fig. 12に示したX線回折結果より、粉体に存在した Ti_3Ni_4 相が認められずTiNi相一相であった。これは、溶射によってアルミニウムに衝突した溶滴の冷却速度および凝固した後の冷却速度も速いため、液相からの初晶であるTiNi相のみが室温まで残ったと考えられる。また、溶射皮膜の平均硬さは、HV770と粉体と同程度値を示したが、ばらつきも大きく、HV700~HV900の範囲に存在した。このように、硬さがばらつくのは溶射皮膜が多孔質であることや冷却過程で皮膜に生じた残留応力および大気溶射であるため酸化の影響などが考えられる。

Fig. 13は、皮膜とアルミニウム基材界面の組織と点分析

結果を示す。接合境界の溶射側に基材成分である Al が認められた。これは、TiNi の溶融粒子がアルミニウム基材に衝突したとき、アルミニウムの表面が溶融したものである。

Fig. 13 SEM image and EDX spot analysis of coating layer/aluminium interface.

したがって、皮膜と基材アルミニウムとは、アンカー効果のみの接合ではなく、冶金的な接合もしていた。その結果、JIS H 8664 の肉盛溶射製品試験法にしたがって皮膜の密着試験を実施すると、70 MPa 程度であった。破断位置は皮膜と基材との界面および皮膜内部とが混在していた。

3.4 大越式摩耗試験結果

Fig. 14 は摩耗量と最終荷重の関係を示す。基材であるアルミニウムの摩耗量は、最終荷重20.6 N での5 mm³ から最終荷重123.5 N における30 mm³ まで最終荷重の増加とともに指数関数的に増加した。それに対して、溶射皮膜の摩耗量は、最終荷重123.5 N においても1.1 mm³ と、アルミニウムに比べて著しく減少し、皮膜の耐摩耗性は、20倍以上向上し、SS400炭素鋼程度であった。しかし、皮膜の硬さは約 HV760 を有しているにも拘らず、HV132 の炭素鋼と同様の摩耗量であったので摩耗断面の観察を行った。皮

Fig. 14 Results of Ohgosi wear test.

Fig. 15 Cross-section macrostructure (a) and microstructure (b) of coating layer after wear test.

膜は摩耗荷重により Fig. 15 (a)に示すように基材アルミニウム側にめり込むように変形していたが、皮膜中には変形にともなう割れは認められなかった。しかし、摩耗面近傍を観察すると、Fig. 15 (b)の矢印で示すように積層界面にはく離割れが認められた。したがって、摩耗形態は、相手材である S45C による研削摩耗以外に積層間のはく離割れによる積層粒子の脱落も考えられ、この脱落摩耗が摩耗量の増加につながったものと思われる。

4. 結 言

Ti-Ni 複合ワイヤに CO₂ レーザを照射することによって、TiNi 金属間化合物の粉体生成と、アルミニウム基材への溶射による皮膜生成を行い、次のような結果を得た。

1) 直径300 μm の Ti ワイヤと Ni ワイヤをより線にし直径900 μm とした複合ワイヤに CO₂ レーザ照射することによって TiNi 金属間化合物主体の粉体を連続的に作製することができた。

2) 溶射皮膜の気孔率は、溶射距離およびガス圧力によって影響を受けるが、レーザ溶射条件を選定することによっ

て気孔率が 5 %程度で TiNi 金属間化合物が主体の皮膜作製が可能であった。

3) 大越式摩耗試験で評価した溶射皮膜の耐面摩耗性は基材であるアルミニウムに比べて20倍以上向上した。

本研究の一部は、平成10、11年度文部省科学研究費補助金（基盤研究(B)(2)）の補助によって行われたことを付記します。

参 考 文 献

- 1) 太田口, 海江田, 小黒, 志手, 尾家: 燃焼合成法による NiTi 金属間化合物製造の可能性, 金属学会誌, 54-2 (1990), 214-222.
- 2) 江崎, 鈴山, 時実: MA 粉末を HIP 処理した TiNi 合金焼結体の超塑性変形, 金属学会誌, 56-5 (1992), 606-607.
- 3) Joanne L. Murray: Phase Diagrams of Binary Alloy, ASM (1987), 12.
- 4) 渋谷和久: 軽量金属間化合物の反応合成, 軽金属, Vol. 44-11 (1994), 614-621.
- 5) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善 (1984), 27.
- 6) 日本金属学会編: 金属データブック 改定 2 版, 丸善 (1987), 351.