

レーザクラッド法による鉄鋼材料表面の 複合金化に関する研究

機械金属部 機械研究室

永倉寛巳

構造材料の耐食性、耐摩耗性を向上することを目的として、SS400を基材として、その表面にレーザクラッド法によりNi-Cr自溶合金をマトリックスとして、それにTiCセラミックス粒子を分散させた、複合金化層を形成する技術について研究を行った。

レーザ出力2KW、焦点はずし量30mmで、Ni-Cr粉末にたいするTiC粉末の混合比およびレーザビームの移動速度を変えて被覆試験を行った結果、TiCの混合比の増加と共に複合金化のための適正条件域は低速側に移り、適正条件範囲は次第に狭くなった。そしてTiC混合比が40%以上になるといずれの速度においても良好な合金化層を形成するのは困難であった。

適正条件下で形成された複合金化層は2~3 μ mの微細なTiC粒子がほぼ均一に分散した組織を呈した。そして大越式摩耗試験による複合金化層の耐摩耗試験の結果、TiC混合比が30%の場合はその比摩耗量はSS400母材の1/10程度となり、耐摩耗性が著しく改善された。また24時間塩水噴霧による耐食性試験の結果、複合金化層の耐食性はレィティングNO.10相当でSUS304に匹敵する耐食性を示した。

1. はじめに

最近レーザビームを材料の表面に照射することによって材料の表面を高機能化するレーザ表面改質に関する関心が高まりつつある。このレーザ表面改質技術には、目的に応じて種々の方法があるが、ここではその一つとして構造材料の耐食性、耐摩耗性を向上することを目的として、SS400を基材としてその表面にレーザクラッド法によりNi-Cr自溶合金をマトリックスとして、それにTiCセラミックス粒子を分散させた粒子分散型の複合金化層を形成する技術について研究を行った。複合金化の最大のメリットは特性の異なる2種類の材料（マトリックスと分散粒子）を組み合わせることでそれぞれの長所を引き出し単一材料では得られない機能を現出できることにある。

2. 実験方法

基材には市販の一般構造用の炭素鋼SS400

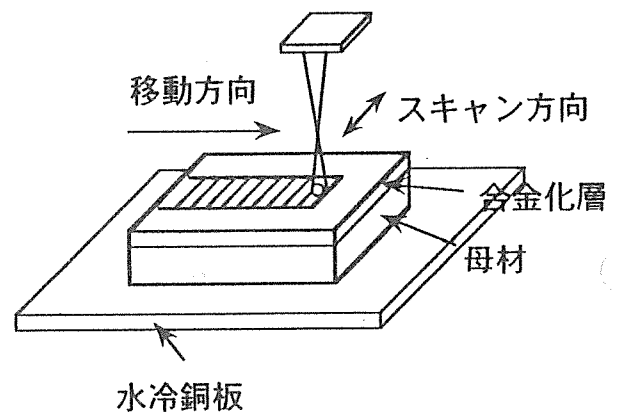


図1 レーザ合金化法概略図

(50l×50w×8t、表面研削仕上げ)を使用、合金化粉末として、Ni(80%)—Cr(20%)自溶合金(粒度10~45 μ m)、及びNi-Cr粉末にたいして質量比10、20、25、30、40、50、100mass%でTiC粉末(純度99%、形状2~3 μ m)を混合させたものを用いた。

合金化粉末はアクリル液（溶剤二塩化エチレン）をバインダーとして基材の表面に塗布し、ホットプレートにて乾燥させた。粉末の塗布量は 0.5 g/cm^2 （Ni-Cr合金化層形成実験では $0.3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^2$ ）とした。

図1はレーザ合金化法の概略図である。実験に使用したレーザ装置は三菱炭酸ガスレーザ加工機806Tである。

実験には光学系としてビームスキニング装置（焦点距離12インチ）を使用、まず最初にレーザ出力をマルチモード、2KW一定の条件でArガス雰囲気中でレーザ照射を行い、ビームの移動速度を100、200、300、400、500 mm/min、焦点はずし距離（ D_{df} ）を30、40、50、60、90 mmと変化させマトリックとする、Ni-Cr自溶合金の適正合金化条件について検討した。尚ビームスキニングの条件はスキャン周波数10 Hz、スキャン幅約6 mm（ $D_{df}=30 \text{ mm}$ ）の条件で50 mm長さの合金化層を得た。次にレーザ出力をマルチモード、2KW、 $D_{df}=30 \text{ mm}$ 一定で、同一スキャン条件でNi-Cr粉末に対するTiC粉末の混合比を10、20、25、30、40、50、100 mass %およびビームの移動速度を100、200、300、400、500 mm/minと変化させて被覆試験を行い、セラミック粒子分散型の複合金化層を形成するための適正条件について検討した。

形成された合金化層については、断面のマクロ観察、組織観察、電子線マイクロアナライザー（EPMA）によるTi、C、Ni、Cr、Feのライン分析、X線回折装置による構造解析を行った。またマイクロビッカース硬度計（荷重4.9 N）による断面の硬さ分布測定、大越式迅速摩耗試験による複合金化層の比摩耗量の測定（相手材SUJ2、Hv650、摩擦速度4.36 m/s、摩擦距離100 m、最終摩擦荷重31.4 N）、塩水噴霧試験による耐食性の評価を行った。

3. 実験結果

3-1, Ni-Cr合金化層形成実験結果

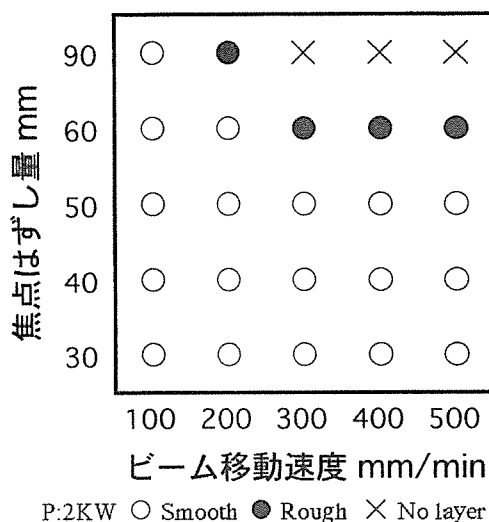


図2 Ni-Cr被覆処理部の外観状況

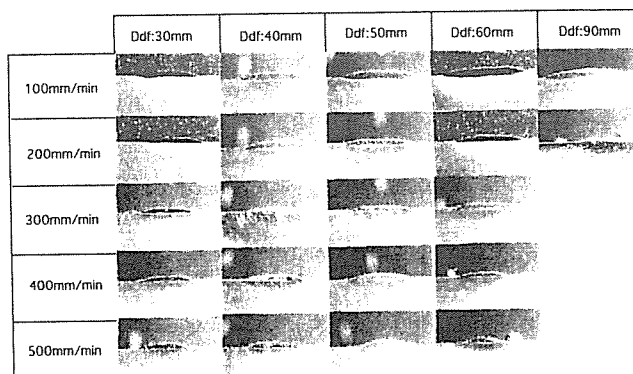


図3 Ni-Cr合金化層断面のマクロ組織

出力2KWでビームの移動速度、焦点はずし距離を変化させたときの被覆処理部の外観状況を分類したものを図2に示す。ここでは合金化層の表面状態が滑らかなものを○印、溶融しても波状あるいは部分的に溶融して塊状の合金化物が形成されたものを●印、溶融せず表面に粒状となって付着し合金化層が形成されなかったものを×印で分類した。

レーザクラッド法ではクラッドされた表面が平坦になることが必要であるが、焦点はずし50 mm程度までは全速度域でほぼ滑らか（速度が速くなるにつれて表面の所々に微粒状のものが発生しやすくなる傾向がみられるが、概ね滑らか）な比較的良好な合金化層が形成されるが、焦点はずし量が60 mmになるとビームの移動速度が300 mm/min以上では溶融しても波状の或いは部分的に溶融した塊状の合金化層が形成され、また焦点はずし量が90

mmになるとビームの移動速度が200mm/minでは、部分的に溶融した塊状の合金化層、300mm/min以上ではほとんど溶融せずに粒状になり、表面に付着して合金化層は形成されなかった。

図3に形成されたNi-Cr合金化層の断面マイクロ組織と焦点はずし量および移動速度の関係を示す。

図4はNi-Cr被覆層の断面のマイクロ組織である。適当な照射条件のもとではブローホール等のない緻密な層が得られている。Ni-Cr被覆層の厚さは、粉末の塗布量に依存し0.5~1.4mm（塗布量0.3~0.7g/cm²）であった。さらにレーザクラッド法では母材成分の合金化層中への拡散をできるだけ抑える必要があるが、母材中のFe元素がクラッド層中にどのように分布しているか、或いは逆にクラッド合金Ni、Crが母材中にどのように溶け込んでいるかを調べるために、EPMAによるライン分析を行った。結果を図5に示す。レーザクラッド層中のFe元素の濃度分布は界面から急激に減少して一定値に到達する傾向を示している。レーザクラッド処理の場合は非常に攪拌力が高いため、母材から溶けだしたFe元素はクラッド層中に均一に拡散しており、クラッド層はどの部分でもほぼ同質となっている。クラッド層中のFe元素の濃度割合は15%程度である。また母材とクラッド層の遷移領域の厚さは20~30μmと極めて小さいことが判る。またNi、Crは母材にたいしては個体拡散となるため、母材側に向かって遷移領域でゼロ近くまで急激に減少しており、母材中にはほとんど拡散していない。

3-2, Ni-Cr, TiC混合粉末による複合金化層形成実験結果

レーザ出力を2KW、焦点はずし量30mmでTiC粉末の混合比（mass%）およびビームの移動速度を変化させた時の被処理部の外観状況を分類したものを図6に示す。TiCを混合した場合はNi、Crのみの場合にくらべると表面全体に小さな粒状物が生成する。ここでは表面には小さな粒状物は生成するが皮膜として十分な厚さが得られ比較的表面状態の滑らかなものを○印、部分的に溶融して

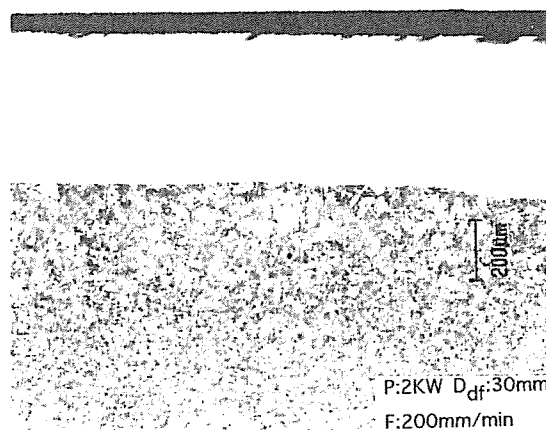


図4 Ni-Cr合金化層断面のマイクロ組織

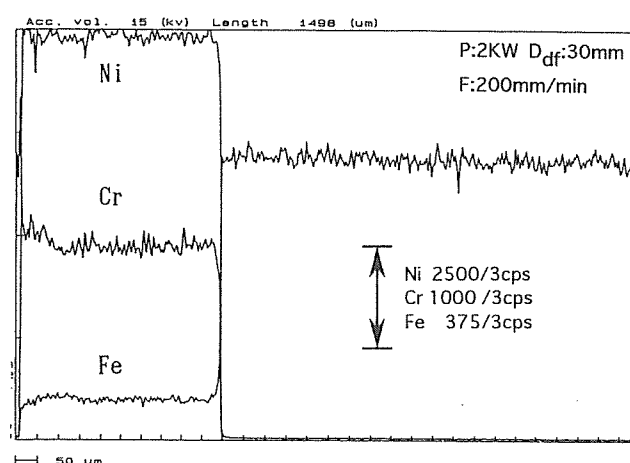
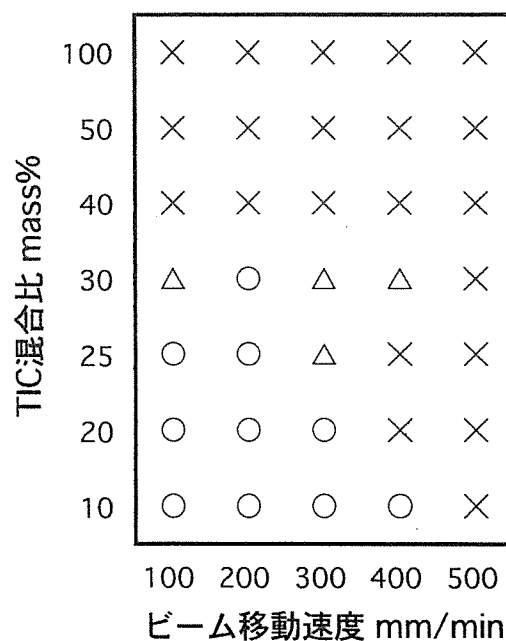


図5 EPMAによるライン分析



P:2KW D_{df}:30mm ○ Smooth △ Middle × Rough

図6 TiC粒子分散複合金化層被覆処理部の外観状況

塊状の合金化物が形成されるもの、表面の凹凸が大きく形成された皮膜厚さが非常に薄いものを×印、それらの中間的位置にあるものを△印で分類した。

TiCの混合比が10%の場合はビームの移動速度が400mm/minまでは比較的良好な合金化層が形成されるが、TiCの混合比の増加と共に適正条件領域は次第に低速度側に移り、合金化のための適正条件域は次第に狭い範囲に限られてくる。そしてTiCの混合比が40%以上、あるいはTiCのみの場合は、ビームの移動速度が低い場合は部分的に塊状の合金化物が形成され、凹凸の非常に顕著な層（この凹凸が顕著な層が形成される領域はTiCの混合比の増加と共に次第に高速側に広がる）となり、移動速度が速い領域では表面に生成される粒状物が大きくなり表面の凹凸が目立つ、層自体も非常に薄い、或いは小さい層となり良好な合金化層を得るのは非常に困難な状態となった。

図7に形成された複合合金化層の表面及び断面のマクロ組織とTiC混合比およびビーム移動速度の関係を示す。

図8は形成された複合合金化層内のTiC粒子の分散状態をSEMと光学顕微鏡によって観察したものである。TiC混合比の増加に対応して層内のT

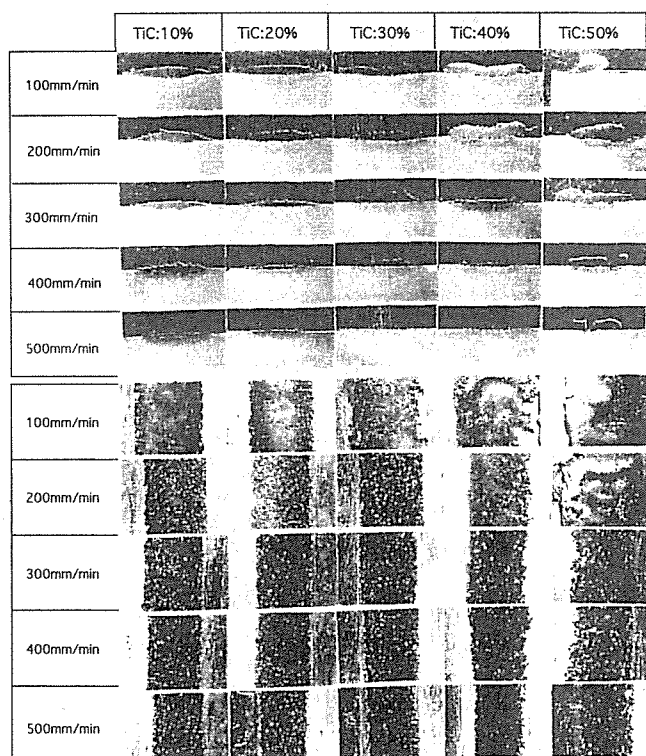


図7 TiC粒子分散複合合金化層の断面および表面のマクロ組織

iC粒子の量が増加しているが、いずれの混合比においても2~3μmの微細なTiC粒子がほぼ均一に分散した層が形成されている。

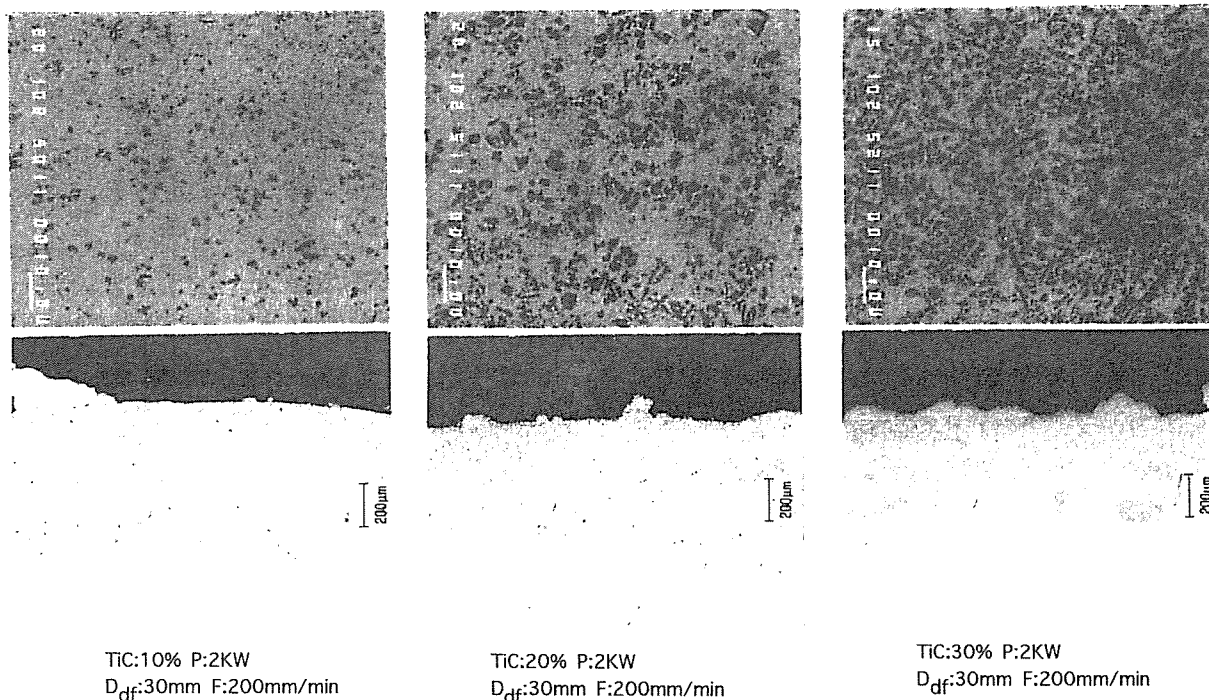


図8 複合合金化層内のTiC粒子分散状態

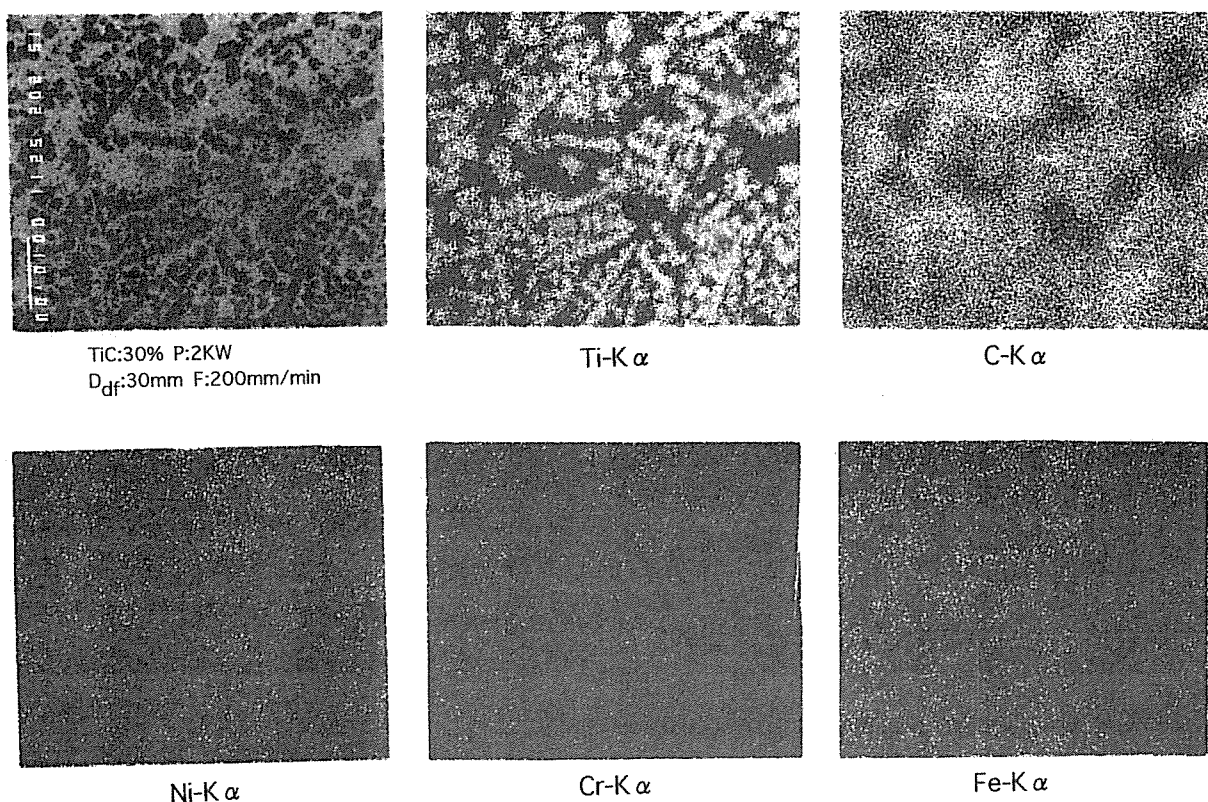


図9 TiC粒子分散複合金化層のEPMAによる定性分析

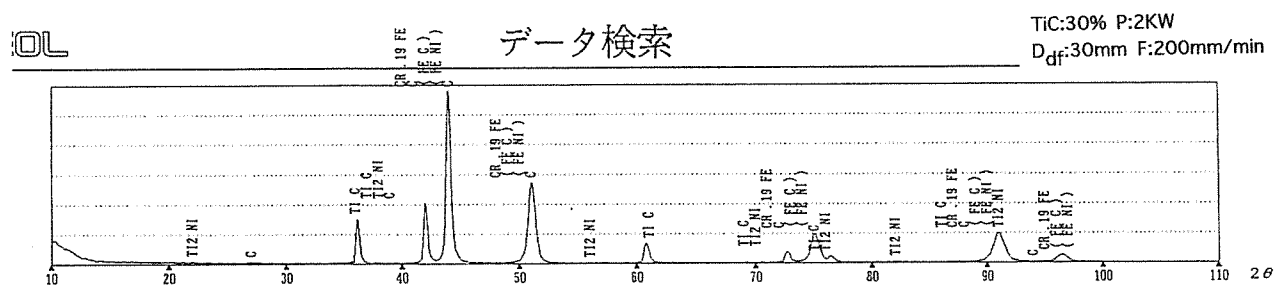


図10 TiC粒子分散複合金化層のX線回折

図9はTiC粒子分散層のEPMAによる定性分析の写真である。分散層の黒色粒子に対応した部分からはTiとCが検出され、この粒子は添加したTiC粒子が溶融せずにそのまま残存した粒子であると考えられる。また灰色地の部分からはマトリックス合金であるNi、Crそれに母材から浸入したFeが検出される。

図10は複合金化層のX線回折結果である。TiC、Cr₁₉Fe₇、FeNi等のピークが認められる。

図11はTiC粒子分散層の断面深さ方向のEPMAによるライン分析の結果である。TiとCの濃度プロファイルはよく一致しており、Ni、Cr、Feはそれと逆の変化を示している。Ni、Crのみの場合に比べると合金化層中へのFeの拡散が多くなっており、合金化層中のFe濃度は約30%程度となっている。これはTiC粒子を混合した場合は、熱伝導率が大きくなり、Ni-Crのみの場合に比べると母材の溶け込みがより多くなるためと考えられる。合金層中へのFeの拡散を減少させるた

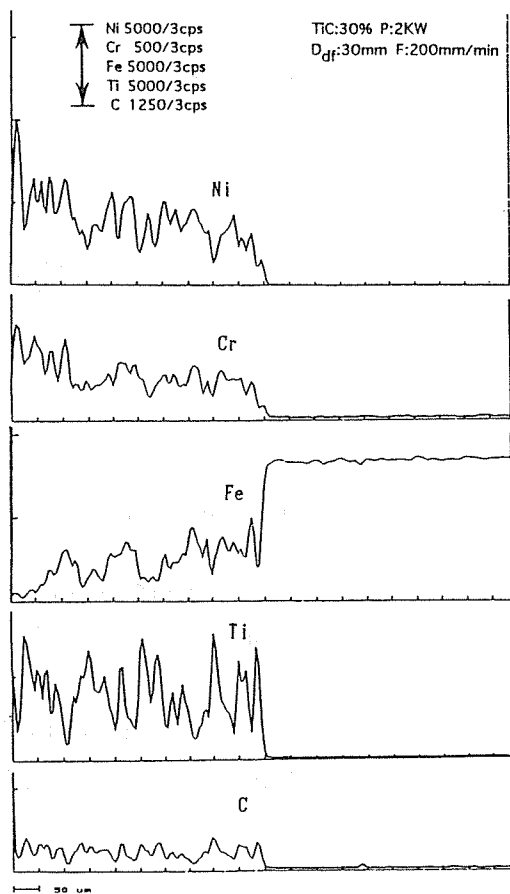


図11 TiC粒子分散複合金化層のEPMAによるライン分析

めには、Ni-Crを下盛りし、その上に複合金をクラッドする等の処理が必要である。

図12はマイクロビッカース硬度計による複合金化層の断面深さ方向の硬度分布である。○印はTiC混合比10%の場合であり、硬さはHv300前後、△印はTiC混合比20%の場合で硬さはHv340～350、□印はTiC混合比30%の場合であり硬さはHv370～420に達しており、TiC混合比の増加と共に硬さが次第に上昇している。ちなみに図に併せ示しているがNi-Cr合金化層の硬さはHv200程度、SS400母材の硬さはHv140程度である。なお複合金化層直下の母材は、熱影響を受けており、Hv350～400と母材硬度にたいしてかなりの硬度の上昇をきたしている。

次に大越式摩耗試験により、複合金化層の比摩耗量の測定を行った。結果を図13に示す。

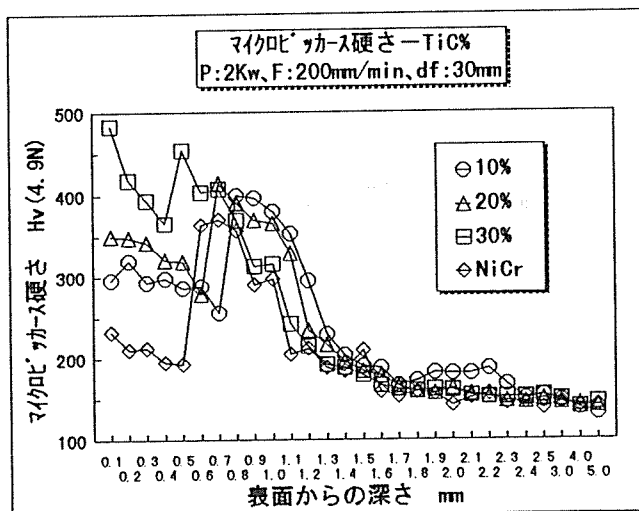


図12 TiC粒子分散複合金化層の断面硬さ分布

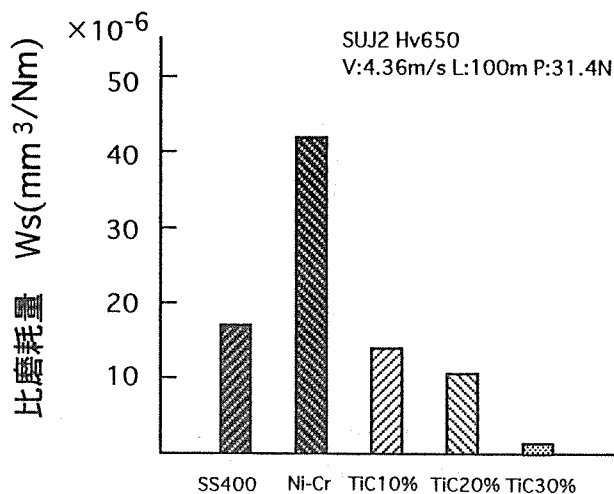


図13 複合金化層と母材の比摩耗量の比較

TiC混合比10%、20%、30%の複合金化層、Ni-Cr合金化層の比摩耗量とSS400母材の比摩耗量を比較しているが、複合金化層の比摩耗量はTiCの混合比の増加につれて減少しており、混合比30%の場合はSS400母材の比摩耗量の1/10程度となっており、著しく耐摩耗性が改善されている。

なお本試験で用いたテストピースは、複合金層中への母材からのFeの拡散をできるだけ少なくするために、最初にNi-Crで下盛り処理を施し、その上に混合粉末を用いて複合金化層を形成したものをを用いた。

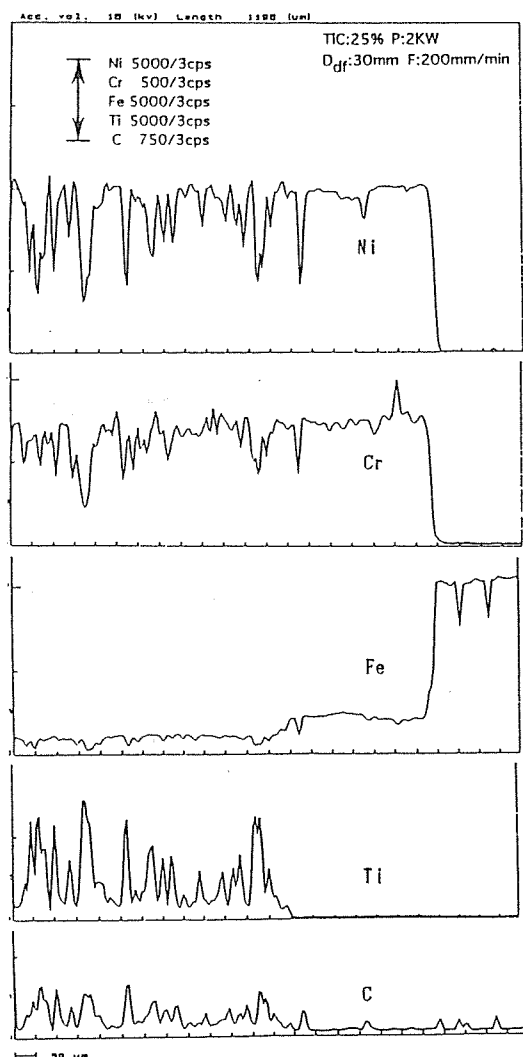


図14 TiC粒子分散複合金化層のEPMAによるライン分析（下盛りあり）

図14は下盛り処理をした複合金化層のEPMAによるライン分析の結果である。直盛りの場合と比べると複合金化層中へのFeの拡散割合がかなり減少しており、層中のFeの濃度は約10mass%程度となっている。

図15はマイクロビッカース硬度計による下盛り処理をした複合金化層の断面深さ方向の硬度分布である。硬度については下盛り処理をしない場合とほとんど同程度の硬さである。

さらに複合金化層の耐食性を評価するために、JIS Z 2371 塩水噴霧試験により耐食性の試験を行った。試験時間は24時間であるが、SS400母材はかなり腐食されたが、TiC混合比10、20、30%の複合金化層は腐食痕をはっきり識

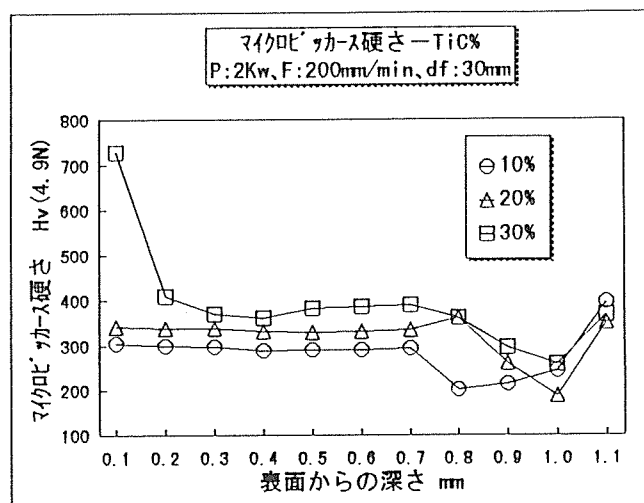


図15 TiC粒子分散複合金化層の断面硬さ分布（下盛りあり）

別できず、試験にはSUS304も併せ用いたが、レーティングNO. 10相当でSUS304に匹敵する耐食性を示した。

4. おわりに

以上構造材料の耐食性、耐摩耗性を向上することを目的として、SS400を基材としてその表面にレーザクラッド法によりNi-Cr自溶合金をマトリックスとし、それにTiC粒子を分散させた複合金化層を形成する実験を行い、複合金化層形成のための適正条件、合金化層の組織、機械的性質について検討した。結果以下のことが判明した。

(1) Ni-Cr合金化層形成実験においては、ディフォーカス量50mmまでは、いずれの移動速度においてもブローホール等のない緻密な、表面の滑らかな良好な合金化層が形成されたが、ディフォーカス量60mmになると、速度の速い領域では溶融しても波状あるいは部分的に溶融して塊状の合金化物が形成され、ディフォーカス量90mmでは300mm/min以上の速度では溶融せずに粒状となって表面に付着し、合金化層が形成されなかった。

(2) Ni-Cr、TiC混合粉末による複合金化層形成実験においては、TiC混合比の増加と共に合金化のための適正条件は低速側に移り、適正条件域は次第に狭いものとなった。そしてTiC混合

北が40%以上ではいずれの移動速度においても良好な複合金化層を形成することは困難であった。

適正条件下で形成された複合金化層は2~3 μ mの微細なTiC粒子がほぼ均一に分散した組織を呈した。

(3) 複合金化層の硬さはTiCの混合比の増加と共に上昇し、TiC混合比10%の場合はHv300程度、20%の場合はHv340~350、30%の場合はHv370~420の硬さを示した。

(4) 大越式摩耗試験による複合金化層の耐摩耗試験の結果、TiC混合比30%の場合はその比摩耗量はSS400母材の1/10程度で、耐摩耗性が著しく改善された。

(5) 24時間塩水噴霧試験による複合金化層の耐食性試験の結果、合金化層の耐食性はレイティングNO.10相当でSUS304に匹敵する耐食性を示した。

5. 参考文献

- 1) 松田福久、中田一博、橋本武典：炭化物系セラミックスの複合金化層の形成—PTA法によるAl表面のミリオード傾斜機能複合金化の研究(3)—、大阪大学溶接工学研究所、平成5年度科学研究費補助金(試験研究(B)1)研究成果報告
- 2) 松田福久、中田一博、橋本武典：炭化物複合金化層の耐摩耗性—PTA法によるAl表面のミリオード傾斜機能複合金化の研究(4)—、大阪大学溶接工学研究所、平成5年度科学研究費補助金(試験研究(B)1)研究成果報告
- 3) 富田友樹：プラズマ粉末肉盛り溶接法による金属表面の複合金化に関する研究、7,1994
- 4) 富田正吾、中田一博、向山俊博、松田福久：レーザー合金化法によるアルミ合金表面への鉄粉末の合金化、溶接学会論文集、5,1994
- 5) 河内啓輔、森重徳男、入澤敏夫：CO₂レーザーによるTiコーティングおよびそのセラミック化、昭和63年レーザー加工研究会資料