

レーザクラッド法による炭素鋼表面の耐食・耐摩耗肉盛層の形成*

永倉寛巳** 中田一博*** 本田義興† 富田正吾††

Laser Cladding of Wear- and Corrosion-Resistant Layer on Carbon Steel

Hiroki Nagakura, Kazuhiro Nakata, Yoshiaki Honda and Shogo Tomida

In order to improve the corrosion and wear resistances of carbon steel (SS400), laser cladding has been done to make a TiC particle-dispersed Ni-Cr composite layer by irradiating a CW CO₂ laser beam on a precoated powder layer, which consisted of the powder mixtures of Ni-Cr with 10, 20, 25, 30, 40, 50, 100 mass% TiC. The optimum laser beam traveling speed to obtain a smooth surface layer decreased with the increase in TiC content in the powder mixture. The hardness of the composite layer increased with increasing TiC content to HV300, HV340-350 and HV390-420 for 10, 20, 30 mass% TiC, respectively. The wear resistance of the composite layer increased with the increase in TiC content and that with 30 mass% TiC reached ten times as large as that of basemetal. The corrosion resistance of the composite layer was equaled to that of SUS304.

Key words: laser cladding, composite layer, titanium carbide, Ni-Cr alloy, hardness, wear resistance, corrosion resistance

1. 緒 言

最近レーザー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ー表面改質に関する関心が高まりつつある。このレーザー表面改質には、目的に応じて種々の方法¹⁾があるが、ここではその一つとして構造材料の耐食性と耐摩耗性を同時に向上させ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セラミックス粒子を分散させた粒子分散型の複合肉盛層を形成する技術について研究を行ったのでそれについて報告する。複合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)を組み合わせて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することにある。複合肉盛層の形成については、これまでプラズマアーク肉盛法を用いた研究が報告されているが^{2) 3)}、レーザクラッド法による報告はほとんどなされていない^{4) 5)}。本研究ではレーザクラッド法を用いて炭素鋼のNi-Cr合金による耐食性の向上とTiC粒子複合による耐摩耗性の向上を同時に実現することをめざした。

2. 実験方法

基材には市販の一般構造用炭素鋼 SS400 (501×50w×8mmt, 表

面研削仕上げ)を使用し、肉盛粉末としてNi(80%) -Cr(20%)自溶合金(粒径10~45 μ m)、および質量比10, 20, 25, 30, 40, 50, 100mass%でTiC粉末(純度99%, 粒径2~3 μ m)を配合したNi-CrとTiCの混合粉末を用いた。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0.5g/cm²(Ni-Cr層形成実験では0.3~0.7g/cm²)とした。

図1はレーザクラッド法の概略図である。実験に使用したレーザ装置は三菱電機株式会社の炭酸ガスレーザ加工機806T(最大出力3kw, マルチモード)である。

実験には光学系としてビームスキャニング装置(焦点距離304.8mm)を使用し、まず最初にレーザ出力(P)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Fを100, 200, 300, 400, 500mm/min, 焦点はずし距離D_{off}を30,

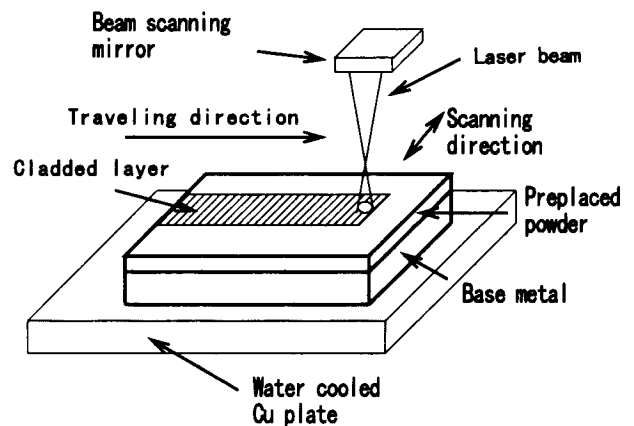


Fig. 1 Schematic illustration of laser cladd process

* 原稿受付 平成9年10月30日
 ** 正会員 佐賀県工業技術センター(佐賀市鍋島町大字八戸溝114)
 *** 大阪大学接合科学研究所(茨木市美穂ヶ丘11-1)
 † 国立久留米工業高等専門学校(久留米市小森野町1232)
 †† 富山県工業技術センター(高岡市二上町150)

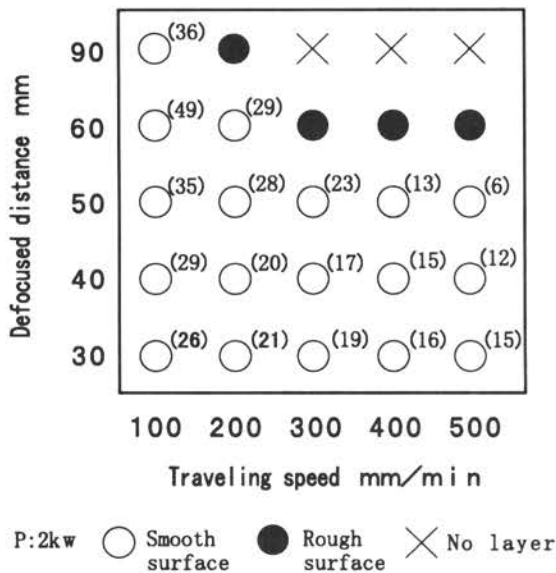


Fig. 2 Effects of traveling speed and defocused distance on surface appearance of Ni-Cr alloyed layer (Ni-Cr precoated :0.3g/cm²)

40, 50, 60, 90mmと変化させて、複合肉盛層のマトリックスを形成するNi-Cr自溶合金の適正肉盛条件を検討した。幅広の肉盛層を得るために移動方向に対して直角にスキャン周波数10Hz、スキャン幅約6mmの条件でビームスキニングを行い、1パスで幅約6mm (D_{ar}=30mm)、長さ50mmの肉盛層を得た。次にレーザ出力を2kw、D_{ar}=30mm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, 100mass%およびビームの移動速度を100, 200, 300, 400, 500mm/minと変化させて肉盛試験を行い、セラミック粒子分散型の複合肉盛層を形成するための適正条件を検討した。

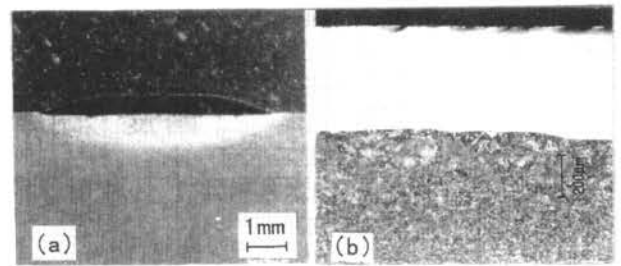
得られた肉盛層については、表面および断面のマクロ観察、光学顕微鏡 (OM)、走査型電子顕微鏡 (SEM) によるミクロ組織観察、電子線マイクロアナライザ (EPMA) によるTi, C, Ni, Cr, Feの線および面分析、X線回折装置による構造解析を行った。またマイクロピッカー硬さ計 (試験荷重4.9N) による断面の硬さ分布測定、大越式迅速摩耗試験による肉盛層の比摩耗量の測定 (相手材 SUJ2, HV650, 摩擦速度4.36m/s, 摩擦距離100m, 最終摩擦荷重 31.4N)、塩水噴霧試験による耐食性の評価を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Ni-Cr肉盛層形成

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肉盛部の外観状況を分類した結果を図2に示す。ここでは肉盛層の表面状態が滑らかなものを○印、波状などの凹凸が著しいあるいは部分的に溶融して塊状の肉盛層が形成されたものを●印、粉末のみが溶融して母材表面に粒状となって付着し、肉盛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肉盛された表面が平坦になることが必要である。焦点はずし量50mmまでは全速度域で滑らか (この領域では速度が速くなるにつれて表面の所々に微小凹凸が発生しやすくなる傾向がみられるが、おおむね滑らかであった) な肉盛層が形成された。焦点はずし量が60mmになるとビームの移動



P:2kw, F:200mm/min, D_{ar}:30mm

Fig. 3 (a) Macrostructure and (b) microstructure of crosssection of Ni-Cr clad layer

速度が300mm/min以上では肉盛層の表面の凹凸が大きくなり波状あるいは部分的に溶融した塊状の肉盛層が形成され、さらに焦点はずし量が90mmになると200mm/minでは、部分的に溶融した塊状の肉盛層、300mm/min以上ではほとんど粉末のみが溶融し、表面に単に付着したのみで肉盛層が形成されない状態が発生した。またレーザクラッドではクラッドされた層が母材の成分で希釈されないように、できるだけクラッド材のみを溶融させ、母材を溶かしすぎないようにすることが大切である。本実験でのNi-Cr単独層は耐食性の向上を目的としているが、耐食性は母材からのFeの量に影響される。図中の()内の数値はEPMAによりNi-Cr肉盛層中のFeの濃度 (mass%) を測定したものである。ビーム移動速度が遅くなるほど、母材による希釈が大きくなり、肉盛層中のFeの濃度は増加している。またビームの移動速度が300mm/min以下の速度ではビームの焦点はずし量が大きくなるほど、それ以上の移動速度では焦点はずし量が小さくなるほど肉盛層中のFeの濃度は増加している。一般的には焦点はずし量が小さいほどエネルギー密度が高く、母材による希釈は大きくなると考えられるが、低速度側で焦点はずし量の増加とともにFe濃度が増加したのは低速度にともなう母材の予熱効果により希釈が大きくなったものと考えられる。

図3はNi-Cr肉盛層断面のマクロおよびミクロ組織である。適当な照射条件のもとではブローホールのない緻密な層が得られている。Ni-Cr肉盛層の厚さは、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。

3.2 Ni-CrおよびTiC混合粉末による複合肉盛層形成

レーザ出力2kw、焦点はずし量30mmで、TiC粉末の混合比 (mass%) およびビーム移動速度を変化させた時の肉盛部の外観状況を図4に示す。TiCを混合した場合はNi-Cr単独の場合と比較して表面全体に微小凹凸が生成しやすくなる。ここでは、表面に微小凹凸は生成するが皮膜として十分な厚さが得られ、平坦な肉盛層が得られたものを○印、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、部分的に溶融して塊状の肉盛物が形成されたものを×印で分類した。

良好な複合肉盛層が形成される適正条件領域は、TiCの混合比の増加と共に次第に低速度側に限定されるようになった。

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遅い場合は部分的に塊状の肉盛物が形成され、凹凸の非常に顕著な層となった。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った。ま

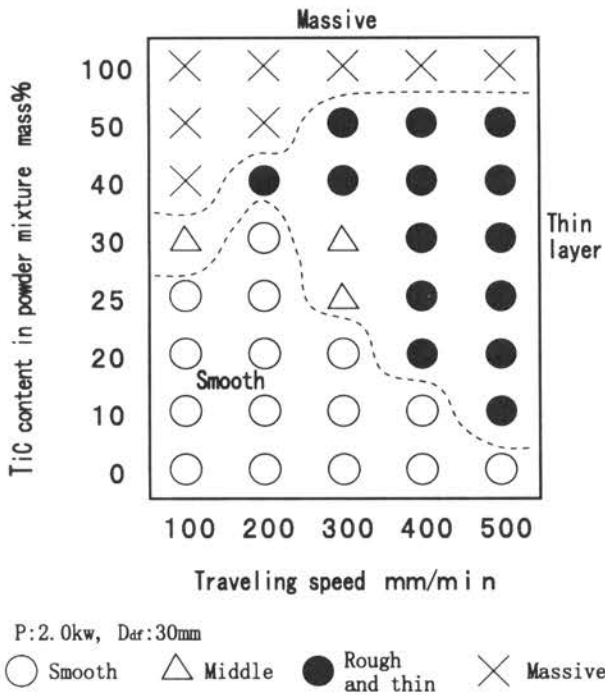


Fig. 4 Effects of traveling speed and TiC content in the powder mixture on surface appearance of composite layer

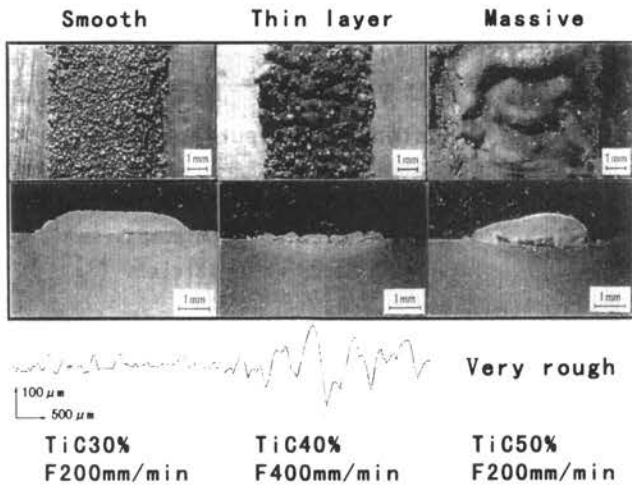
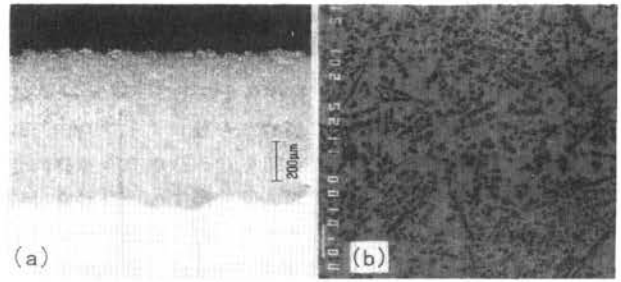


Fig. 5 Typical appearance of crosssection and surface of TiC particle dispersed composite layer and its roughness

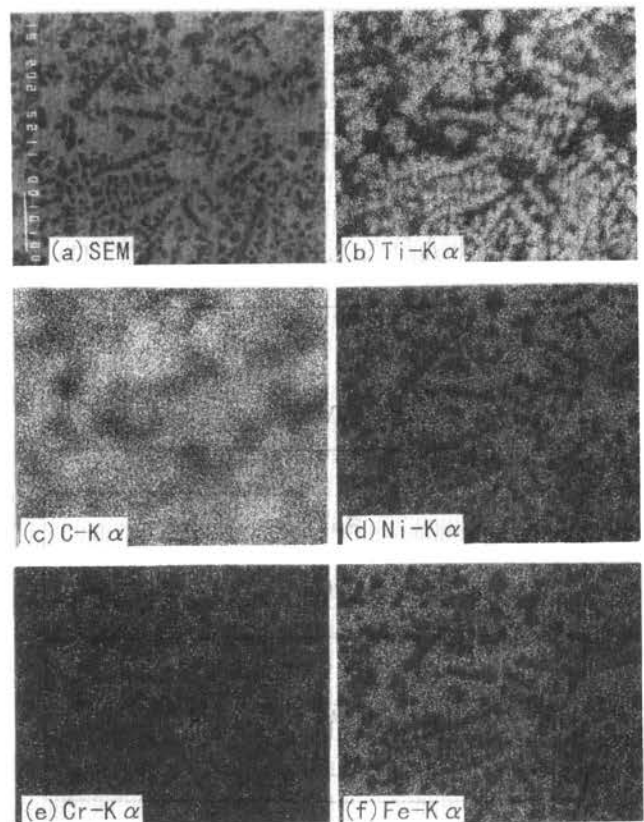
た移動速度が速い領域では表面の凹凸が大きく、かつ形成される肉盛層も非常に薄いか、あるいは断続的な層となり良好な肉盛層は形成されなかった。

図5に形成された複合肉盛層の表面および断面のマクロ組織の代表例およびその表面粗さを分類別に示す。適正条件のもとでは他の二つの場合に比べ、より厚く平坦な肉盛層が形成されており、表面粗さも相対的に小さなものが得られている。

図6は適正条件下で形成された複合肉盛層のTiC粒子の分散状態を光学顕微鏡とSEMによって観察したものである。光学顕微鏡像をみると表面の所々に微小凹凸は形成されているが、層内には気孔や割れはなく、また肉盛層と母材の界面には空隙や剥離はなく、厚さ0.7~0.8mmの母材と完全に冶金的に接合した、



TiC 30mass%, 41.4 area%, P:2kw, F:200mm/min
Fig. 6 Microstructure on crosssection of TiC particulate composite cladding layer, (a) OM, (b) SEM



TiC 30mass%, P:2kw, F:200mm/min
Fig. 7 Qualitative analysis of elements of TiC particle dispersed composite layer by EPMA

緻密な肉盛層が形成されている。またSEM像をみるとNi-Crマトリックス中に2~3μmの微細なTiC粒子がほぼ均一に分散した組織が形成されている。TiC混合比 30mass%の場合について、画像解析装置(株)ピアス製PIAS-Ⅲ)を用い、判別分析法⁶⁾によりTiCとそのほかの領域に分離してTiCの面積率を求めたところ、その面積率は41.4%であった。

図7はTiC粒子分散層のEPMAによる定性分析写真である。分散層の黒色粒子に対応した部分からはTiとCが検出されているがそれ以外の元素は検出されず、これらの黒色粒子は添加したTiC粒子が未熔融のまま複合化層内に残存した粒子である。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が検出されている。

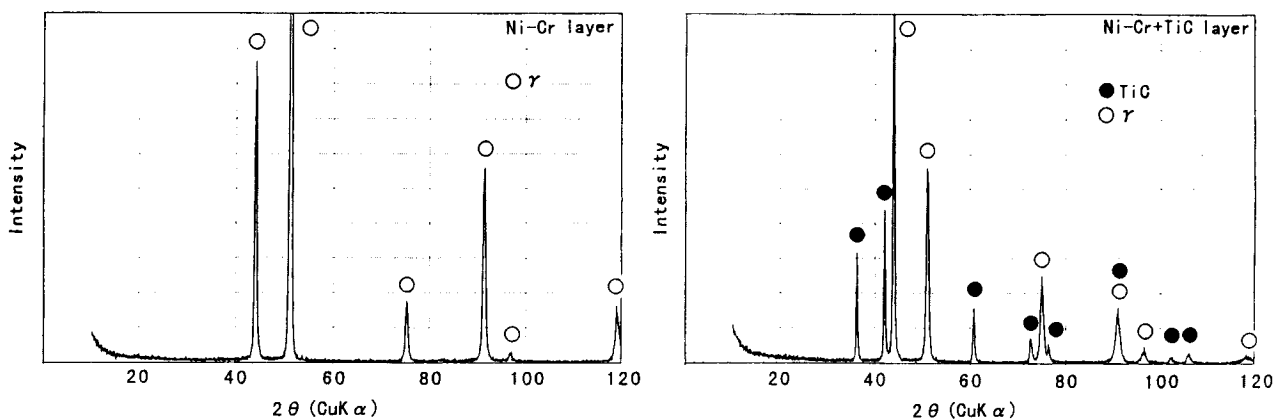


Fig. 8 X-ray diffraction pattern of TiC particle dispersed composite layer

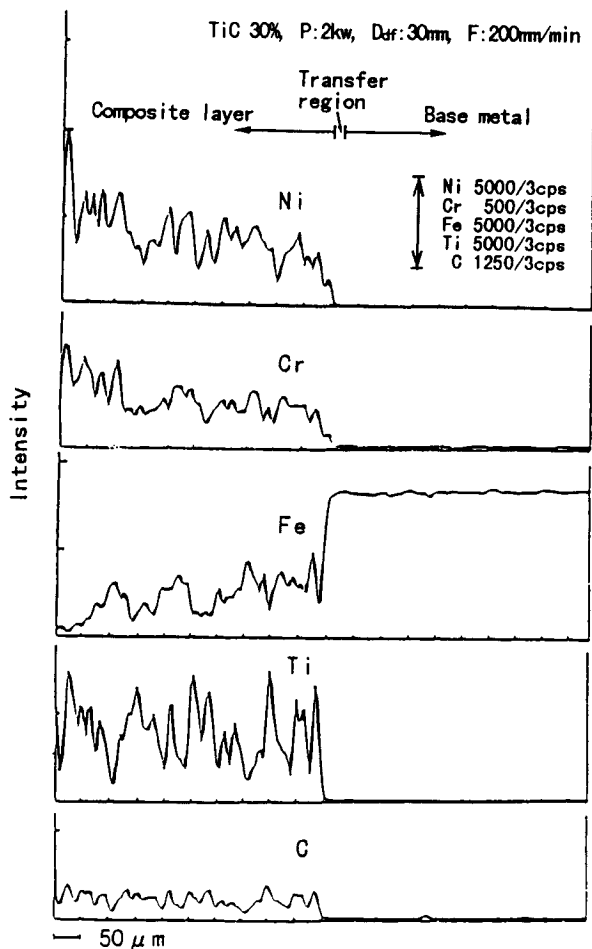


Fig. 9 Line analysis of elements of TiC particle dispersed composite layer by EPMA

図8はNi-Cr単独層およびNi-Cr+TiC複合肉盛層のX線回折結果である。Ni-Cr単独層の場合は検出されているピークはNi-Cr-Fe系の γ 相のみで、それ以外のピークは認められない。これに対してNi-Cr+TiC複合肉盛層の場合は、 γ 相の他にTiCの存在を示す強いピークが新たに加わっている。Tiおよびその化合物のピーク、(Cr, Fe)炭化物のピークは明りようには認められず、添加したTiC粒子はほとんど分解せずそのまま残存していることが観察される。

図9はTiC粒子分散層の断面深さ方向のEPMAによるライン分

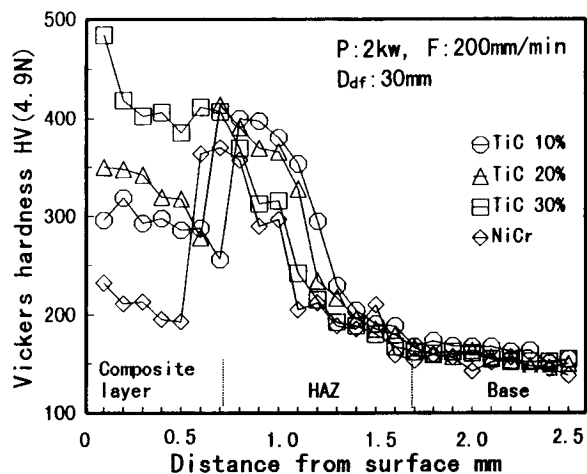


Fig. 10 Hardness distribution on crosssection of TiC particle dispersed composite layer with Ni-Cr alloy matrix

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。肉盛層内には母材側よりFeが侵入しているが、Feの濃度分布は遷移領域で急激に減少して、肉盛層内ではほぼ一定値になる傾向を示しており、肉盛層内はどの部分もほぼ均質な層となっている。なおEPMAによりマトリックス中のFe濃度を測定したところその濃度は19.4%であった。またNi, Cr, Ti, Cは遷移領域で急激に減少して母材側ではほぼゼロとなっており、母材内への拡散はほとんど生じていない。また母材と肉盛層の遷移領域は20~30 μ mで極めて小さいことがわかる。

図10はマイクロビッカース硬さ計による複合肉盛層の断面深さ方向の硬さ分布である。

Ni-Cr肉盛層の硬さは約HV200、SS400母材の硬さは約HV140である。これに対し、TiC混合比の増加と共に硬さは次第に増加しTiC混合比30%の場合、その硬さはHV390~420に達した。なお肉盛層直下の母材は、熱影響による焼入れ硬化によりHV350~400と増加している。

次に大越式摩耗試験により、複合肉盛層の比摩耗量の測定を行った。図11はTiC混合比10%, 20%, 30%の複合肉盛層、Ni-Cr肉盛層の比摩耗量とSS400母材の比摩耗量を比較したものである。Ni-Cr肉盛層は硬さは母材よりも高いものの、比摩耗量は

4. 結 論

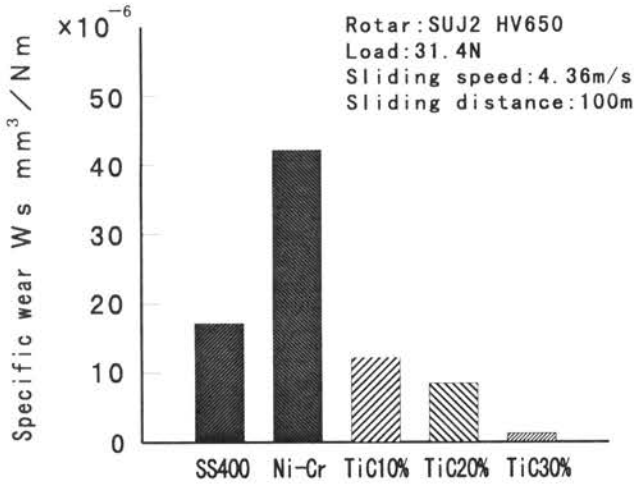


Fig. 11 Effect of TiC content on specific wear of composite layer, comparing with Ni-Cr layer and SS400 base metal (P:2kw, F:200mm/min, D_{cr}:30mm)

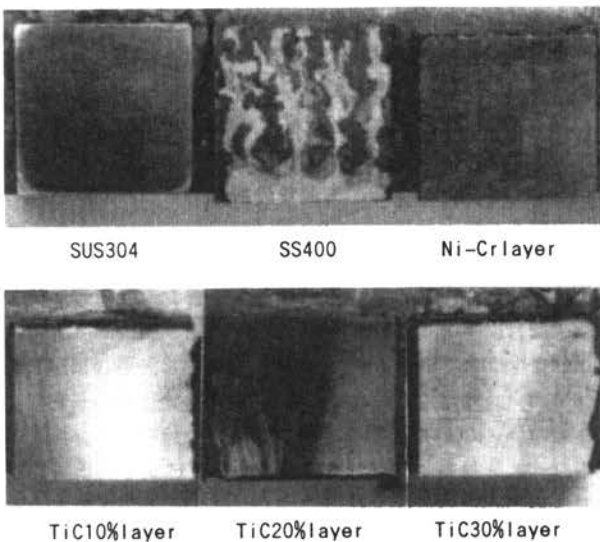


Fig. 12 Appearance of various test piece after neutral salt spray test, comparing with SUS304 base metal

逆に増加した。これはオーステナイト系ステンレス鋼と同様に凝着を起こしやすいためである。これに対して複合肉盛層の比摩耗量はTiC混合比の増加とともに減少し、混合比30%ではSS400母材の比摩耗量の約 1/10となっており、著しく耐摩耗性が改善されている。これは高硬度のTiC粒子(HV2900~3200)⁷¹が相手材との凝着をさまたげるためと考えられる。

さらに複合肉盛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。

図12に試験結果を示す。試験時間は24時間である。SS400母材は著しく腐食しているが、Ni-Cr肉盛層およびTiC混合比10, 20, 30%の複合肉盛層では腐食痕はほとんど認められず、比較試験を行ったSUS304に匹敵する耐食性を示した。したがってNi-Cr+TiC複合肉盛層は耐食性および耐摩耗性ともにすぐれた肉盛層であることが明らかになった。

一般構造用炭素鋼材料の耐食性および耐摩耗性を同時に向上させることを目的として、SS400を基材としてその表面にCO₂レーザークラッド法により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肉盛層を形成する実験を行い、複合肉盛層形成のための適正条件、肉盛層の組織、耐摩耗性および耐食性について検討し、以下のことを明らかにした。

- (1) レーザ出力2kw, スキャン幅6mm, スキャン周波数10Hz, 粉末塗布量0.3g/cm²の条件下で、肉盛層形成に及ぼすビーム焦点はずし量および移動速度の影響について検討した結果、表面がなめらかでブローホール、割れの無い肉盛層は焦点はずし量30~50mmの範囲では100~500mm/minの範囲で容易に得られた。これ以上の焦点はずし量ではエネルギー密度の低下により母材が十分に溶解せず、このため適正条件域は低速度側のみとなった。
- (2) (1)と同様の条件で、さらに焦点はずし量を30mm一定としたときの肉盛層形成に及ぼすTiC混合比(mass%)と移動速度の影響について検討した結果、TiC混合比の増加とともに肉盛層形成限界移動速度は低速度側に移行し、TiC混合比が40%以上ではいずれの移動速度においても良好な複合肉盛層を形成することが困難であった。TiC混合比が30%以下の適正条件下で形成された複合肉盛層は厚さ0.7~0.8mmの緻密な層が形成され、その組織はNi-Crマトリックス中に2~3μmの微細なTiC粒子がほぼ均一に分散した組織を呈した。
- (3) 肉盛層の硬さはNi-Cr単独層ではHV約200であるのに対して、TiC混合比の増加と共に単調に増加し、TiC混合比10, 20, 30mass%の場合の硬さはそれぞれHV300, HV340~350, HV390~420を示した。
- (4) 大越式摩耗試験結果では、Ni-Cr単独層の比摩耗量はSS400母材の約2倍を示し、耐摩耗性は逆に低下した。しかしTiC粒子の混合比の増加とともに比摩耗量は急速に減少し、TiC混合比30mass%ではその比摩耗量はSS400母材の約1/10となり、耐摩耗性が著しく改善された。
- (5) 塩水噴霧試験による複合肉盛層の耐食性試験の結果、Ni-Cr単独肉盛層およびNi-Cr+TiC複合肉盛層の耐食性は著しく向上し、比較材であるSUS304に匹敵する耐食性を示した。

参 考 文 献

- 1) 川澄博通著：レーザー加工技術，日刊工業新聞社，(1986)。
- 2) 松田福久，中田一博，橋本武典：PTA法によるAl表面のミリオダ傾斜機能複合肉盛の研究，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)研究成果報告書。
- 3) 富田友樹：プラズマ粉体肉盛溶接法による金属表面の複合肉盛に関する研究，大阪府立大学学位請求論文，7，1994。
- 4) 廣瀬明夫，小谷英毅，小林紘二郎：Ni-Cr-Al-Y合金レーザークラディングによる材料表面の機能化，鉄と鋼，79，(1993) 105。
- 5) R. C. Gassman: Laser Cladding with (WC+W2C)/Co-Cr-C and (WC+W2C)/Ni-B-Si Composites for Enhanced Abrasive Resistance, Mat. Sci. Technol., Vol.12 (1996) 691。
- 6) 田村秀行：コンピュータ画像処理入門，総研出版，(1985) 68。
- 7) 非金属材料データブック，日本規格協会，(1985) 658。