

モリブデン粉末による SUS304ステンレス鋼のレーザ表面合金化

Laser Surface Alloying of SUS304 Stainless Steel with Molybdenum

野口 修一* 北原 洋爾*

Shuichi Noguchi Yoji Kitahara

佐藤 幸弘**

Yukihiro Sato

Laser surface alloying is a process in which the surface of a workpiece is melted to a desired depth using the laser beam with simultaneous addition to powdered alloying element. Depending upon the choice of alloy design, a less expensive base material can be locally modified to increase the resistance of wear, erosion and corrosion. Only those surfaces locally modified will possess the properties of high-performance alloy.

In this paper, laser surface alloying of Mo into SUS304 was studied and the surface properties were investigated. The main results are as follows.

(1) Surface of SUS304 stainless steel by laser was able to contain maximum about 15% Mo.

(2) The increase of Mo content in alloys raised a value of hardness and improved wear resistance.

(3) The pitting potential in 3.5% NaCl for a 2.5% Mo surface alloy by laser was about 650mV and the pitting resistance was improved superior to the bulk of SUS304.

1. 緒言

近年、レーザを用いて材料表面のごく限られた領域の機械的、冶金的あるいは化学的性質を改善する技術が注目を集めている。この表面改質は、レーザエネルギー密度を目的に応じて広範かつ自由に選定でき、局部的・選択的に表面改質が可能な低ひずみ熱処理である。また、急熱・急冷過程によって通常の熱平衡過程に近いプロセスでは得られない新しい性質を有するなどの特徴を備えている。そこで、レーザを用いて母材表面に処理層を形成させ、耐摩耗性、耐食性、耐熱性、さらには電気特性などの向上を目的に、材料の付加価値、製品の品質向上のため種々方法が考えられている^{1) 3)}。また、施工上では

ビームの強度やサイズの制御が容易なため、改質厚さや幅を正確にコントロールでき、オンライン加工が可能ななどの利点をもっている。

一方、本研究でとりあげたSUS304オーステナイト系ステンレス鋼（以下SUS304という）は耐食性に優れた材料であるが、それ自体で熱処理によって硬化層を形成することができないため、苛酷な環境、すなわち、耐摩耗性が要求されるところには適さない場合が多い。しかし、レーザを用いてモリブデンをSUS304の表面に合金化し、表面改質を行うことによって、耐摩耗性および耐食性の大幅な改善が期待できる⁴⁾。そこで、本研究ではモリブデン粉末を用い、SUS304のレーザによる表面合金化を行い、レーザ照射条件の影響を調べた。また、得られた合金化層の組織観察、硬さ測定、元素分析などを行い、さらに合金化層の特性として耐摩耗性および耐食性などについても調べた。

* 界技術センター 材料技術研究室

** 評価技術部 分析技術研究室

2. 供試材料および実験方法

基材としては、その化学組成を表1に示す市販のオーステナイト系ステンレス鋼SUS304を用い、合金化粉末としては市販のモリブデン粉末(99%, 325mesh以下)を用いた。前処理としてSUS304の試料表面にエチルアルコールをバインダーとしてモリブデン粉末を厚さ約100~200 μ m程度に塗布した。その後、試料表面にレーザービームを照射し、試料表面を溶融して表面層の合金化を行った。

表1 供試材の化学組成 (wt%)

Chemical composition of material used (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
SUS304	0.05	0.61	0.97	0.022	0.008	8.6	18.0	0.16	0.31
SUS316	0.04	0.58	1.29	0.023	0.003	10.5	16.8	2.10	0.08

実験は、最大定格出力250Wおよび15kWの2台の炭酸ガスレーザー装置を用いて行った。

定格出力250Wのレーザー装置は、レーザー照射条件の影響を調べるために主として用いた。このレーザー装置で、アクリル板の表面を焦点位置に合わせ高速でレーザーを照射し、除去されたアクリル溝の最大深さの1/eの幅をビーム径とし求めた結果、焦点距離100mmのレンズで得られるスポット径は約0.285mmであった。したがって、レーザー出力が180Wでエネルギー密度(平均パワー密度)は約 2.8×10^4 W/mm²となる。レーザー照射条件は、レーザー出力(W_b)を180W一定とし、試料の移動速度(U , Y方向)を2.9~50mm/secの範囲で変化させ、試料位置を焦点位置(D_f)から ± 10 mmの範囲(G_b 値0.900~1.100; G_b 値=対物距離(D_o)/焦点距離(D_f))で実験を行った。レーザー照射はアルゴンガス雰囲気中(Ar: 15 ℓ /min)で行なった。

定格出力15kWのレーザー装置は、得られる合金層の特性を調べるために主として用いた。このレーザー装置で、前述と同様にアクリルを用いてビーム径を求めた結果、焦点距離320mmの凹面鏡で得られるスポット径は約0.4mmであった。したがって、レーザー出力2kWでエネルギー密度(平均パワー密度)は約 1.5×10^4 W/mm²となる。レーザー照射条件は、レーザー出力(W_b)を2~4kW、移動速度(U , Y方向)を3.3~10mm/secの範囲で、試料位置を焦点位置(D_f)から15および20mm離し(G_b 値1.047および1.063)実験を行った。雰囲気ガスとしてArを用いた。また、レーザービームをX方向に2.5~3mmづつずらし(ビードの重ね幅約2mm)、繰り返し照射して表面合金化層を面状に形成させた。図1にレーザー表面合金化法の模式図を示す。

このようにして得られた、レーザー合金化層のマクロおよびミクロ組織の観察を行い、硬さ試験としてはマイク

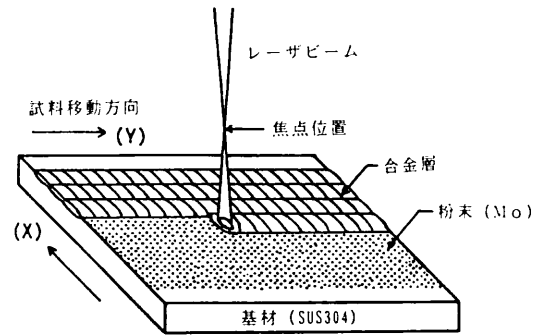


図1 レーザ表面合金化の模式図

Schematic diagram of laser surface alloying

ロビッカース硬さ(荷重200gf)の測定を行った。

次に、レーザー合金化層の耐磨耗性を調べるために、大越式迅速摩耗試験⁵⁾を行った。試験の条件としては、最終荷重を2.1kgf、摩擦距離を200m一定とし、摩擦速度は0.301~4.36m/secの範囲で乾式で行った。

また、レーザー合金化層の耐食性を調べるために、JISによる孔食試験として、中性3.5%塩化ナトリウム溶液における動電位法による孔食電位の測定⁶⁾を行った。

さらに、レーザー合金層の特性と比較検討を行うために、表1に示すSUS316、および高周波真空溶解炉を用いて、基材のSUS304にモリブデン含有量3, 5, 10wt%になるようにモリブデンの量を調整し、3種類の合金を作成し、その特性(硬さ, 耐磨耗性, 耐食性)も調べた。これらの作成した合金試料は、いずれもモリブデンを均一に溶解しており、主要な元素の分析結果を、表2に示す。なお、特性試験を行うにあたってはいずれの試料も固溶化熱処理(1050 $^{\circ}$ Cで10分間保持後水焼き入れ)を行った。

表2 供試合金の化学組成 (wt%)

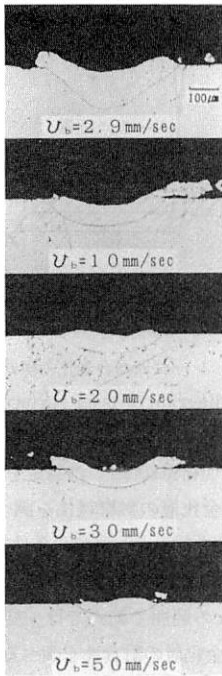
Chemical composition of alloys tested (wt%)

試料名	元素含有量 (wt%)			
	Mo	Ni	Cr	C
10%Mo+SUS304	10.5	7.46	16.0	0.07
5%Mo+SUS304	5.34	7.82	17.2	0.03
3%Mo+SUS304	2.75	8.28	17.4	0.11
SUS316	2.10	10.5	16.8	0.04
SUS304	0.16	8.6	18.0	0.05

3. 実験結果および考察

3-1. レーザ照射条件の影響

レーザー表面合金化における、レーザー照射条件の影響を調べるために、移動速度と試料位置を変化させて実験を行った。まず最初に、レーザー出力を180W一定にして、試料の表面上にレーザーの焦点位置を合わせ、移動速度を2.9~



$W_s=180\text{W}$, $D_o=D_f(100\text{mm})$, $Ar:15\text{ℓ/min}$,
母材: SUS304, モリブデン粉末

図2 速度による表面合金化の横断面

Cross sections of Mo laser surface alloy on SUS304 under several travelling speeds

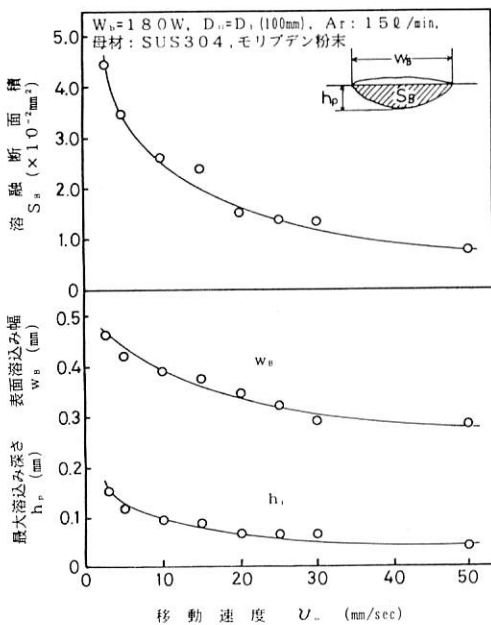


図3 表面合金層の特性に及ぼす速度の影響

Relation between travelling speed and penetration depth, bead width, cross section area

50mm/secの範囲で変化させて、表面合金化を行いその影

響を調べた。図2に各移動速度で得られた合金層の横断面を示す。低速側では溶込みの深い合金層が得られ、高速になるほど溶込みは浅くなり、偏平な合金層が得られた。各移動速度で得られた合金層の最大溶込み深さ、表面溶込み幅および溶融断面積を図3に示す。移動速度が速くなるにつれ、移動方向の単位長当りの入熱が減少するため、溶込み深さ、溶込み幅および溶融断面積はそれぞれ減少している。

次に、各移動速度で得られた合金層の硬さを図4に示

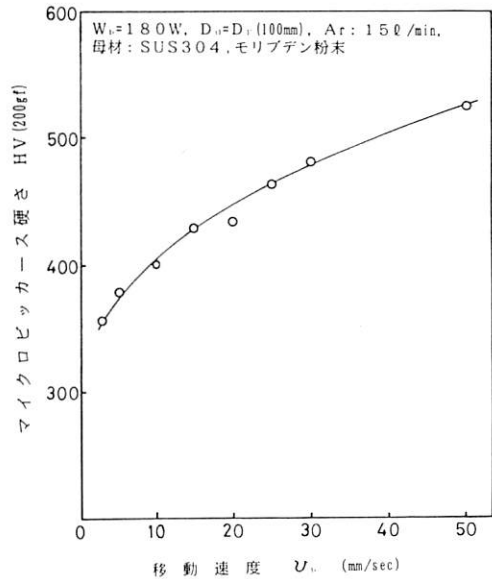


図4 表面合金層の速度と硬さの関係

Relationships travelling speed and hardness

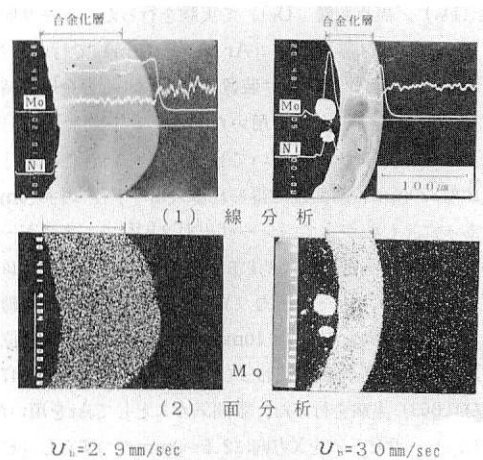


図5 表面合金層のEPMAによる元素分析

SEM microphotographs and EPMA area analysis of Mo laser surface alloy

す。基材（母材）のSUS304の硬さはHV200程度であるが、移動速度が速くなるほど硬さは上昇し、50mm/secでは硬さはHV500以上にまで上昇している。

図5はX線マイクロアナライザーによる合金層の元素分析の結果を示す。線分析および面分析の結果から、移動速度が低速の2.9mm/secでは一様な合金層が得られているのがわかる。しかし、30mm/secでは合金層に不均一な部分が生じており、非常にモリブデンの濃度の高い部分がある。これは、移動速度が速いため、溶融した合金層が急冷され、均一に合金化されなかったためと思われる。

図6は、X線マイクロアナライザーによる各移動速度で得られた合金層の元素分析の結果を示す。モリブデン含有量は、移動速度が速くなるにつれ増加する傾向を示しており、30mm/secでは15wt%程度までになっている。

すなわち、移動速度が速くなるほど溶込み深さが浅くなり、モリブデンの希釈が少なくなるため、合金層のモリブデン含有量が増加し、硬さが上昇するものと思われる。

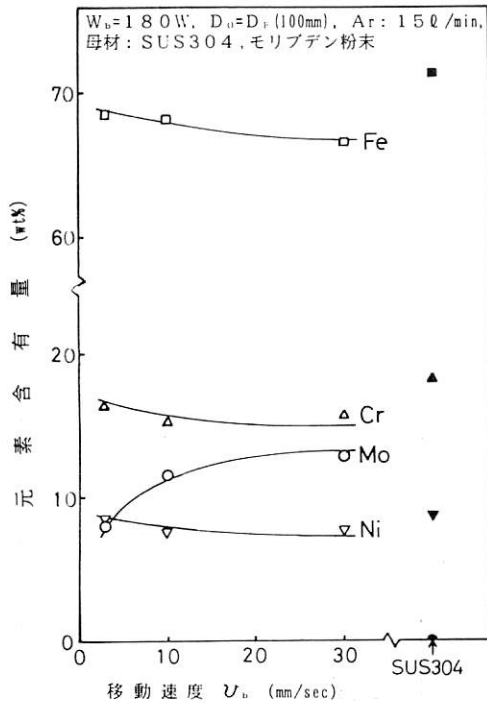


図6 速度による表面合金層の元素含有量
Relationships travelling speed and averaged composition of laser surface alloy by EPMA

次に、レーザ出力を180W、移動速度を2.9mm/secと一定にして、試料位置を焦点位置から±10mmの範囲に変化させて (A_0 値0.900~1.100) 表面合金化を行い、その影響を調べた。図7にそれぞれの試料位置で得られる合金層の横断面を示す。試料表面を焦点位置から上下にず

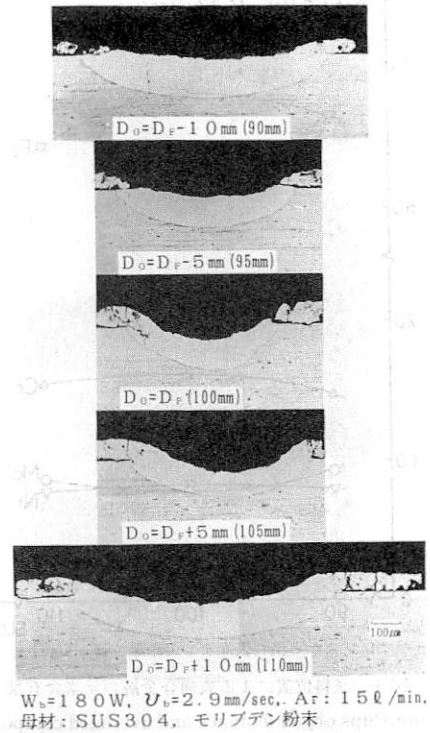


図7 試料位置による表面合金化の横断面
Cross sections of Mo laser surface alloy on SUS304 under several object distances

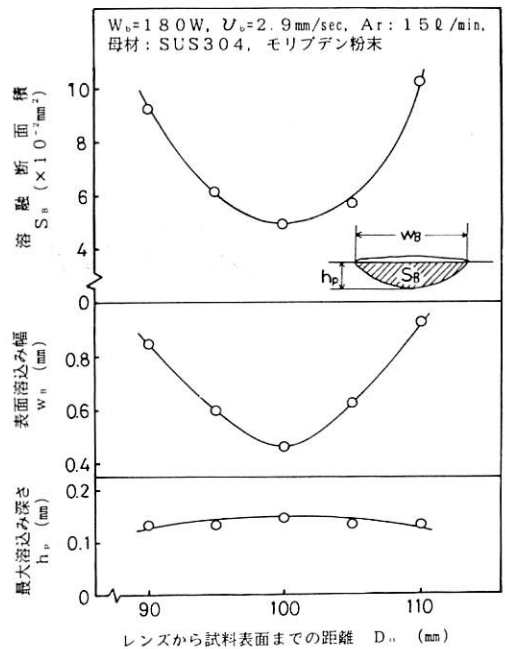


図8 表面合金層の特性に及ぼす試料位置の影響
Relation between object distance and penetration depth, bead width, cross section area

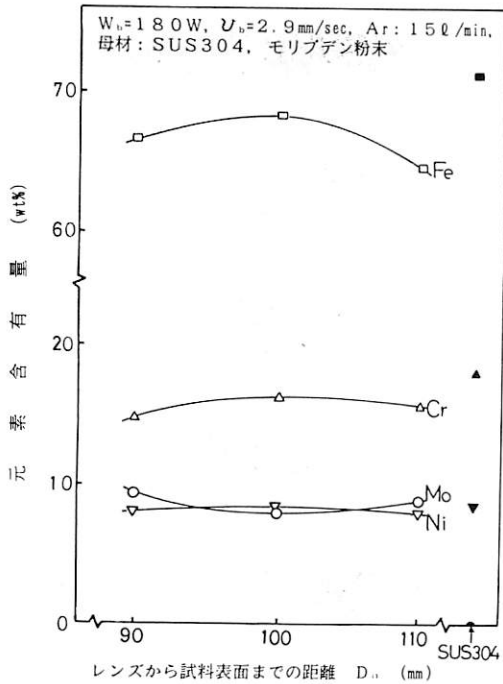
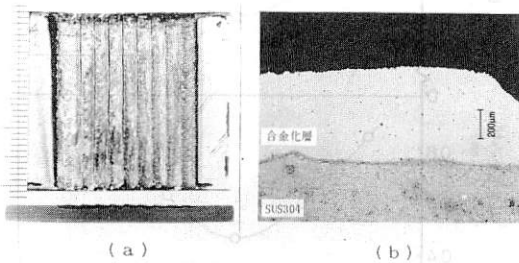


図9 試料位置による表面合金層の元素含有量

Relationships object distance and averaged composition of laser surface alloy by EPMA

らすほど、ビーム径が広がるため幅の広い平坦な合金層が得られている。各試料位置で得られた合金層の最大溶込み深さ、表面溶込み幅および溶融断面積を図8に示す。溶込み深さは、焦点位置で最大になり、焦点位置よりずれるにしたがい少し低下する傾向にある。一方、表面ビード幅および溶融断面積は焦点位置で最小となり、焦点位置よりずれるにしたがい大きく増加する傾向にある。



W₀=4kW, v₀=1.0mm/sec, D₀=D_F+2.0mm (340mm)

図10 レーザ表面合金化の外観および横断面写真

- (a) 表面外観および横断面マクロ写真
- (b) 横断面ミクロ写真

Bead appearance and cross section of Mo laser surface alloys on SUS304

- (a) Bead appearance and cross section of macro photograph
- (b) Cross section of micro photograph

図9は、X線マイクロアナライザーによる、各試料位置で得られた合金層の元素分析の結果を示す。モリブデンの含有量は、試料位置を焦点からずらす方が少し多くなるが、試料位置による変化はあまりなく10wt%程度であった。

3-2. 高出力レーザによる表面合金化

レーザによる表面合金化層の諸特性を調べるために、高出力のレーザ装置を用い、合金化ビードの重なり幅が約2mmになるようレーザビームをずらしながら、繰り返し照射して表面合金化層を面状に形成させた。図10(a)は、このようにして得られたレーザ表面合金化層の表面外観および横断面を示す。合金化層の表面は滑らかで、表面欠陥(割れ、穴)のない良好な表面外観の合金化層が得られている。また、図10(b)はレーザ表面合金化層の横断面を拡大したものである。得られた合金化層の深さは500~600μm程度であった。

レーザ照射条件として、レーザ出力を2~4kW、移動速度を3.3~10mm/secの範囲で、試料位置を焦点位置から15および20mm離して(A₀値1.047および1.063)実験を行った。これらのレーザ照射条件のもとで得られた合金層を、X線マイクロアナライザーにより元素分析を行った結果、モリブデン含有量が1.0~10.5wt%の範囲であった。

3-2-1. マイクロビッカース硬さ

レーザ表面合金化層の試料表面から母材部への硬さ分布を測定すると、合金化層における硬さは母材部の硬さよりも高い値を示す。図11は、合金化層における硬さ分

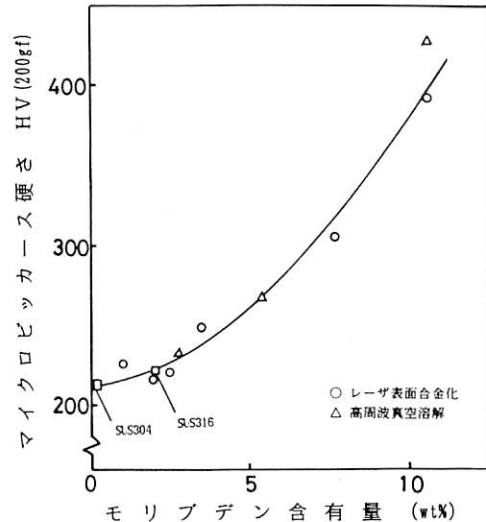


図11 モリブデン含有量と硬さの関係

Relationships Mo content and hardness

布の平均値と合金化層のモリブデン含有量の関係を示したものであり、モリブデン含有量が2.5wt%以上では硬さ

が著しく高くなっている。なお、高周波真空溶解による試料の硬さも、モリブデン含有量に対して、レーザ表面合金化の試料とほぼ同じ値を示し、モリブデン含有量が多くなるほど上昇している。

3-2-1. 摩耗試験

レーザによる表面合金層の耐摩耗性を評価するために、大越式迅速摩耗試験を行った。まず、はじめにSUS304、SUS316および高周波真空溶解による試料を用い、摩耗速度に対する比摩耗量の変化を調べたところ、比摩耗量は摩擦速度2.86m/secでおおよそ極大値を示し、モリブデン含有量による比摩耗量の差が大きくなる傾向があった。

図12は、摩擦速度2.86m/secにおける、レーザ表面合金化層の各モリブデン含有量に対する摩耗量を示したものであり、モリブデン含有量の増加とともに、摩耗量は減少している。これはモリブデン含有量の増加による硬さの増加が原因と考えられる。なお、SUS304、SUS316および高周波真空溶解による試料の摩耗量も、モリブデン含有量に対して、レーザ表面合金化の試料とほぼ同じ値を示し、モリブデン含有量の増加とともに、摩耗量は減少している。

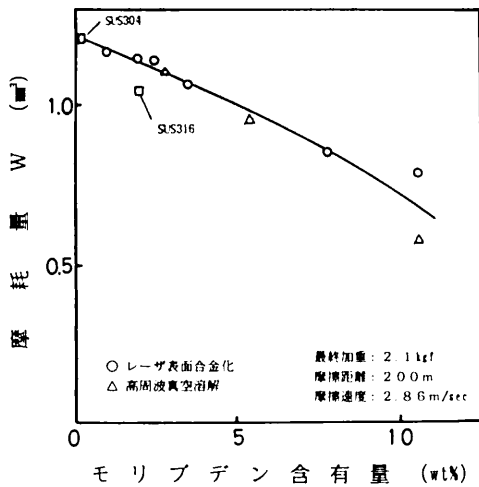


図12 モリブデン含有量と摩耗量の関係
Relationships Mo content and wear loss

3-2-3. 孔食試験

レーザによる表面合金層の耐食性を評価するために、孔食試験を行った。孔食電位の測定で得られたアノード分極曲線の一例を図13に示す。ここで、電流密度が急激に立ち上がる電位(孔食電位)を比較してみると、レーザ表面合金化による試料では、SUS304およびSUS316に比べて高電位側にずれており、著しく孔食電位が改善されているのがわかる。

図14は、モリブデン含有量と孔食電位の関係を示したものである。孔食電位として、電流密度が10および100

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$ となる電位 ($\text{Ve}'10$ および $\text{Ve}'100$) で表わしたものである。モリブデン含有量の増加とともに孔食電位は

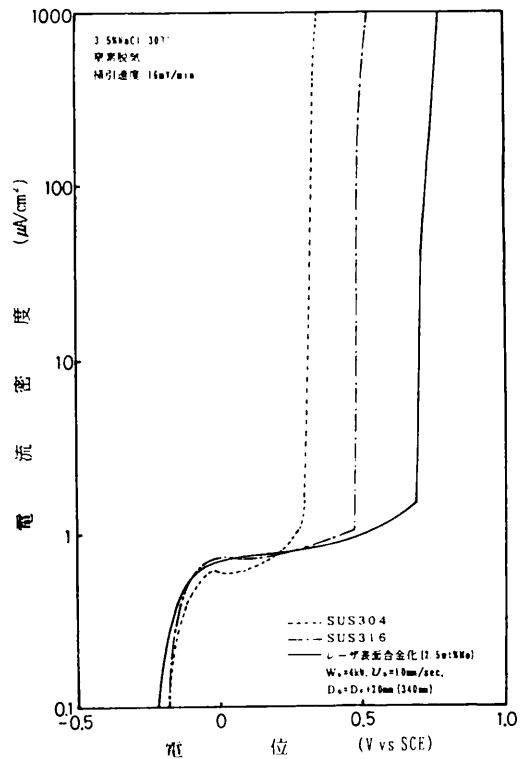


図13 アノード分極曲線
Anodic polarization curves in 3.5% NaCl

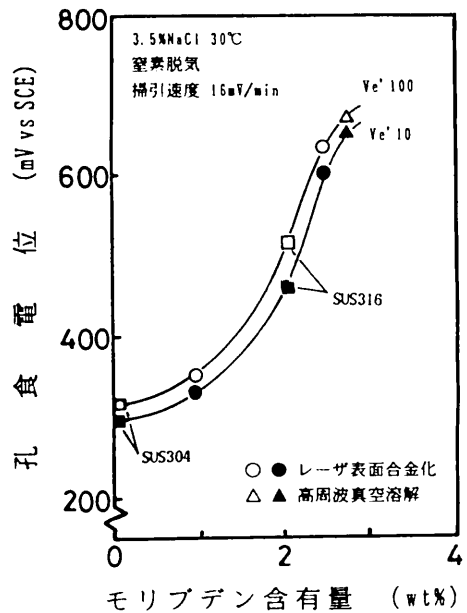


図14 モリブデン含有量と孔食電位の関係
Relationships Mo content and pitting potential in 3.5% NaCl

急激に高くなっており、レーザー表面合金化で得られたモリブデン含有量2.5wt%の孔食電位は600~650mVである。このときのレーザー照射条件は、レーザー出力は4 kWで、移動速度は10mm/secであった。なお、モリブデンを含有しないSUS304の孔食電位は300mV程度、モリブデン含有量が2.1wt%のSUS316は500mV程度である。また、高周波真空溶解法による試料の孔食電位もモリブデン含有量に対してレーザー表面合金化の試料とほぼ同じ値を示し、モリブデン含有量が3 wt%程度まではモリブデン含有量の増加とともに孔食電位は上昇している。

4. 結 言

炭酸ガスレーザーによる表面合金化を行い、レーザー照射条件の影響および得られた合金化層の耐摩耗性および耐食性について検討を行った。その結果、次のことがわかった。

- (1) SUS304ステンレス鋼の表面にモリブデン粉末を塗布し、レーザーを照射すると、安定した均一なモリブデン合金層（深さ約50~100 μ m）が得られた。
- (2) 試料の移動速度が低速で、試料位置を焦点位置からずらした方が、平坦な幅広い合金層が得られた。
- (3) レーザー照射条件を変えることにより、モリブデン含有量が約15wt%程度までの合金層が得られた。
- (4) モリブデン含有量の増加とともに硬さ（マイクロビッカース硬さ）は上昇し、摩耗量は減少する傾向が明らかになり、耐摩耗性の改善が期待できる。

(5) レーザー表面合金化において、モリブデンの含有量の増加とともに孔食電位は急激に上昇し、レーザー出力4 kW、移動速度10mm/secのレーザー照射条件で、モリブデン含有量が2.5wt%で、孔食電位が600~650mVのレーザー合金層が得られ、耐孔食性の大幅な改善が期待できる。

おわりに、高出力のレーザー表面合金化の試料は大阪大学溶接工学研究所超高エネルギー密度熱源センターの15 kW炭酸ガスレーザー装置を用いて行ったもので、こころよく合金化の実験を引き受けてくださった大阪大学溶接工学研究所富江通雄助教授に深く感謝いたします。また、摩耗試験を行っていただいた当所元堺技術センター主任研究員高橋英公氏に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) C.W.Draper and J.M.Poate, International Metals Reviews, 30, 2, 85-108, (1985)
- 2) J.Mazumber, C.Cusano, A.Ghosh and C.Eiholzer, Laser Process Mater., 199-210 (1985)
- 3) J.Mazumber, J.Singh, NATO ASI Ser E, 115, 297-307, (1986)
- 4) E. McCafferty and P. G. Moore, Electrochemical Science and Technology, 133, 6, 1090-1096, (1986)
- 5) 大越諄, 佐田登志夫, 水野万亀雄, 日本機械学会論文集, 21, 555 (1955)
- 6) JIS G0577 (1981) ステンレス鋼の孔食電位測定方法