

軟鋼の表面改質に関する研究

北 山 誠 二*

Study on Surface Modification of Mild Steel

Seiji KITAYAMA

This study has had a purpose to modify the surface of mild steel with composite stainless steel layers dispersed with TiC and Si_3N_4 and to improve its corrosion and wear resistances. Elemental analysis was carried out its formed alloy layers using EPMA and its hardness distribution was measured.

Also its corrosion resistance was investigated using its anode polarization curves.

Results obtained are outlined as follows.

- (1) TiC tended to gather near the surface, however, when a laser irradiation was carried out twice, it was dispersed into its alloy layer and its wear resistance increased. However, its surface roughening was great and its corrosion resistance was inferior to stainless steel.
- (2) Si_3N_4 was decomposed easily by a laser irradiation and it was distributed uniformly in its alloy layer by single irradiation and its hardness increased. Also its results obtained showed an equivalent corrosion resistance to that of SUS304 stainless steel.

1. 緒言

最近は特性の異なる種々の材料を組み合わせた複合材の開発が盛んである。とくに、表面改質法は従来からある材料の表面をさまざまな機能をもつ材料に改質する技術であり注目されている。

レーザ照射による表面改質法は他の方法と異なり、様々な表面状態や部分的な改質が可能であり、応用範囲⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾も広い。これまでの報告によると、例えば E. McCafferty⁽⁴⁾らは耐食性向上の目的で炭素鋼表面の合金化、すなわちステンレス鋼層の形成を行った。また W. M. Steen⁽⁵⁾は Nimonic75 の表面にレーザを照射することによって、表面の硬化を試みた。また S. J. Matthews⁽⁶⁾や J. D. Ayers⁽⁷⁾は、Ni-Cr-Si-B 粉末のクラッディングによる表面の硬質化を行った。しかし、これらの報告は、いずれも鋼板に高出力 CO₂レーザを照射した場合で、形成される改質層は 1 mm 前後のものや数 mm の厚さであり、改質層の厚さを正確に制御したものではない。このため板厚 1 mm 以下の薄板への応用については多くの問題を残している。薄板の場合は合金元素の供給方法やレーザ照射の条件が大きく影響し、均一な改質層を得るのが難しい。前報では YAGレーザを用いて板厚 1 mm の軟鋼表面に厚さ 20 μm の Mo を含むステンレス鋼層の形成を

* 機械工学科

試み、得られた改質層の組成分布やその耐食性について調べた。その結果、レーザ照射の条件を適切に選択することによってSUS304鋼に近い組成の改質層を得ることが可能であり、15Cr-8Ni-2Moの組成の場合にはSUS304鋼と同等の耐食性が得られた。

そこで、本研究では、YAGレーザを用いて板厚1mmの軟鋼の表面にセラミックスを分散させた厚さ20 μ mのステンレス鋼複合材層の形成を試みた。また得られた複合層の組成をEPMAで分析し、硬さの測定をし耐摩耗性について検討を行った。さらに、希硫酸水溶液中での耐食性を調べた。

2 試料と実験方法

2.1 試料

本実験で用いた試料の素地は冷間圧延鋼板SPCC-1種（市販品）で、その組成⁽³⁾を表-1に示す。また寸法および形状は図-1に示すとおりである。試料はあらかじめ表面の油分と酸化皮膜を除去するために化学研磨し、950℃で30分間、真空中で焼鈍を行った。

表-1 冷間圧延鋼板SPCC-1Bの組成⁽³⁾

鋼種	C	Mn	P	S
SPCC-1B	0.04	0.25~0.5	<0.045	<0.05

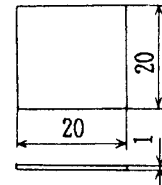


図-1 試料の寸法と形状

複合改質層を形成するためのセラミックスにはTiCおよびSi₃N₄の粉末で粒径はそれぞれ1~2 μ mおよび2~3 μ mのものを用いた。粉末の供給方法は粉末をエチルアルコールに混ぜてスプレーによって一定量を吹き付け乾燥させた。なお粉末の供給量は単位面積当たりの付着した粉末の重量によって①0.0065g/cm²②0.0023g/cm²③0.0015g/cm²の3種類として、レーザを照射後に改質層内に15~20%分散させる条件を選択した。

またステンレス鋼の合金元素であるCrおよびNiの添加法はめっきによって行った。Crめっきには通常のサージェント浴、またNiめっきにはワット浴を用いた。それぞれの浴組成とメッキ条件を表-2、表-3に示す。

表-2 Crめっき浴組成（g/l）とめっき条件

無水クロム酸	硫酸	陰極電流密度 (A/dm ²)	浴温 (℃)	陽極	攪拌
240	1.1	0.25	42	80%Pb-20%Sn	あり

表-3 Niめっき浴組成（g/l）とめっき条件

硫酸ニッケル	塩化ニッケル	ホウ酸	陰極電流密度 (A/dm ²)	浴温 (℃)	陽極	攪拌
240	45	30	2.5	40	Ni板	なし

2. 2 レーザ装置および照射方法

本実験で使用したレーザ装置は最大出力45WのYAGレーザ加工装置(LAY-651C, 東芝製)である。この加工装置にX-Yテーブルを取付て、テーブル上に固定した試料の改質部全体にレーザ光を照射できるようにした。図-2にレーザ照射系の概略を示す。テーブルを種々の送り速度で移動することによって、レーザ光の最適照射条件を検討した。なお、レーザ照射位置にはArガスを毎分500mlを吹き付けて、試料溶融部の酸化を防止した。

また、照射方法としては図-3に示すように、一方向への1回照射(以後、これを1回照射という)と、直交する二方向を照射する2回照射(以後、これを2回照射という)の二種類の条件で実験を行った。

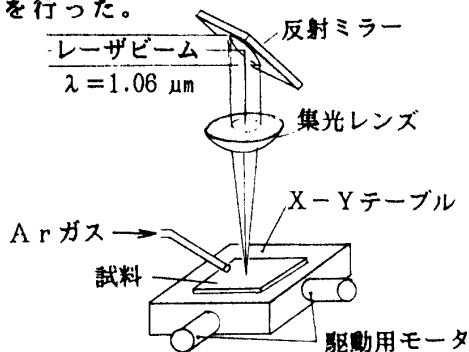


図-2 レーザ照射装置の概略

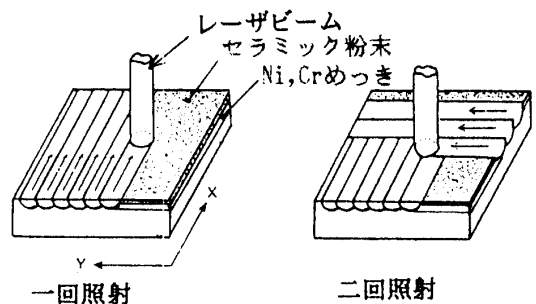


図-3 レーザ照射方法

3 実験結果および考察

3. 1 試料の作製

初めに、塗布したセラミックおよびCrとNiめっき層にレーザを照射して最表層から約25μmの厚さで、セラミックを分散した18%Cr-8%Niステンレス鋼に近い組成の改質複合材層を形成するためのめっき厚さと素地の溶融深さを求めた。改質したステンレス鋼中のセラミックの割合を15~20%として各めっき厚さは、Crめっき約3.6μm、Niめっきは1.6μm程度である。また、このNiおよびCrめっきとともに素地である軟鋼をさらに約15μm溶融させる必要がある。この表面にTiCの場合0.0023g/cm²(厚さ4μm)、またSi₃N₄の場合0.0014g/cm²(厚さ4μm)塗布した。

溶融深さと溶融幅や改質後の表面の状態はレーザ出力、とビーム径、試料のXおよびY送り速度などによって異なる。そこで、初めにこの溶融深さを得るためのレーザ照射の条件について調べた。なお、本実験では表面の荒れやセラミックに対する影響をを考慮して出力密度は18kW/mm²(ビーム径50μm)一定で実験を行った。

まず、Y軸送り速度を50μm/step一定にし、X軸送り速度を変化させて溶融深さを調べた。図-4にその結果を示す。図から明かなように送り速度を速くすると溶融深さは浅くなり8mm/s以上では20μm以下となる。このことからセラミック塗布の部分を含めて25μmの溶融深さを得る

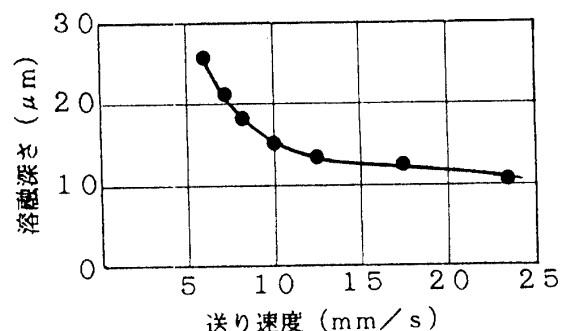


図-4 溶融深さとX軸送り速度の関係

ためには、X軸送り速度は 6 mm/s とした。なお、照射の回数による溶融深さの影響は認められなかった。

3.2 EPMAによる分析

次に前項で述べた条件でレーザを照射した場合のセラミックや各合金元素の分布状態をEPMAで調べた。TiCの場合、一回照射の場合には表面から $15\text{ }\mu\text{m}$ 付近まではTiCとCr-Ni-Fe合金の粗い混合層となり、またCrやNiの濃度が不均一であった。図-5(a)および(b)(c)(d)に二回照射した場合のTiCを含む改質層付近の断面組織および各合金元素について面分析した結果を示す。(b)によると表面から $5\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ はTi濃度が高いが、これはX線回折⁽⁸⁾の結果、TiCであることが判明した。TiC層の下にCr-Ni-Feの合金層すなわちステンレス鋼が形成されていると思われる。(a)によるとこの合金層の厚さは約 $10\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ でナイトール液によっては全く腐食されていない部分が認められるが、(c)のCrは濃度の低い部分が認められる。この合金層の厚さ方向についてFe、Cr、NiおよびTiの元素濃度を線分析法によって測定した結果を図-6に示す。

改質層は三層構造で表面から $5\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ まではレーザ照射による荒れが激しいがTiが約80%である。TiCは融点が高いために溶融後そのまま残ったと考えられる。このTiC層の下に $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の厚さでTi-Fe-Cr系の炭化物が形成されているようである。さらにこの炭化物層の下 $8\sim 22\text{ }\mu\text{m}$ 付近まではCr、Ni、Feの合金層が形成されている。この層内のCrとNiの濃度はそれぞれ $10\sim 22\%$ 、 $2\sim 15\%$ と変化が大きい。しかし $15\sim 22\text{ }\mu\text{m}$ の部分はステンレス鋼の組成に近い値である。またTiは $18\text{ }\mu\text{m}$ 付近までは認められている。この付近に存在するTiがどのような状態のものであるか明確ではないが、微細な炭化物ではないかと推定される。

次に、 Si_3N_4 を添加した場合を図-8(a)～(d)に示す。図-8(a)でTiCの場合と同様に表面の一部に溶融した Si_3N_4 がそのまま固ま

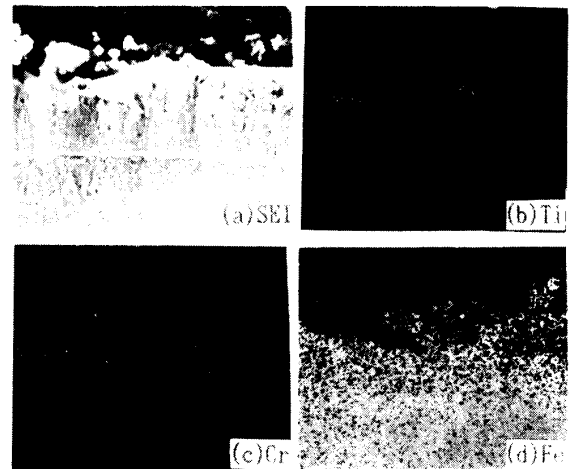


図-5 TiCによる断面組織と合金元素分布

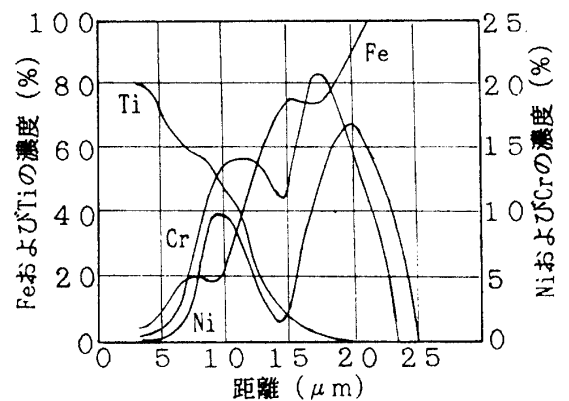


図-6 TiCによる各合金元素の濃度分布

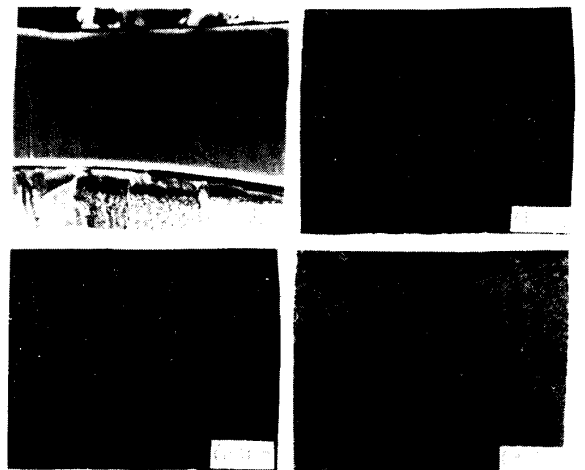


図-7 Si_3N_4 による断面組織と合金元素分布

った部分が存在するが、その下に明かなように比較的均一な改質層が形成される。とくに一回照射の場合の改質層は $20 \sim 25 \mu\text{m}$ と厚さが不均一であるが、ナイトールではほとんど腐食されない。各合金元素の分布を調べると図-8に示すようにCr $10 \sim 12\%$ 、Ni $7 \sim 8\%$ でほぼ均一に固溶しているのが認められる。 Si_3N_4 の融点は 1878°C とであるが高温において比較的分解しやすく、一回のレーザー照射によって合金層内にSiとして 10% ほど溶け込む。各合金元素は表面から $25 \sim 28 \mu\text{m}$ 付近まで認められる。二回照射の場合にはSiが $14 \sim 16\%$ に達しており、CrおよびNiが $15 \mu\text{m}$ 以上では減少していた。また改質層内には図-9に認められるような割れが改質層を貫通して多く発生した。これはSiを多量に含んだために脆くなり熱歪によって割れたと考えられる。なお、極く表面、すなわち $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 付近までは研磨の際に、端がだれてしまうことなどに起因して分析値に誤差を多く含むため削除した。

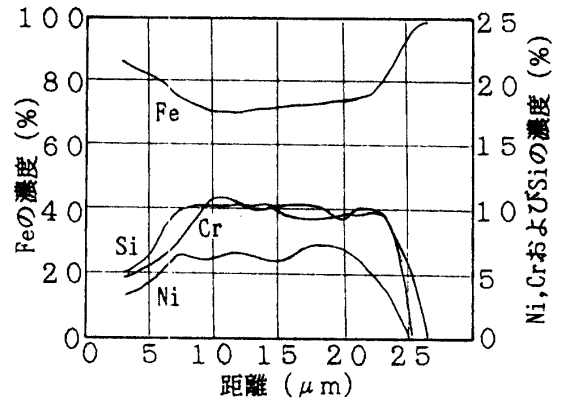
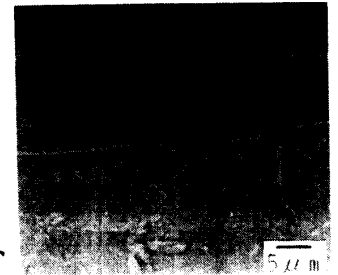
図-8 Si_3N_4 による各合金元素の濃度分布

図-9 改質層内の割れ

3.3 改質層の硬さ

表-4に改質層付近におけるマイクロビッカース硬さを測定した結果を示す。これによるとセラミックスを分散させた試料では鋼板やSUS304鋼より明らかに硬さが増加しており、耐摩耗性は向上したと考えられる。特にTiCを分散した試料ではその傾向が顕著に現れている。これは表面部分にTiCが多いとに起因していると思われる。

表-4 改質層の硬さ

TiCによる改質層	Si_3N_4 による改質層	SUS304
520 ~ 660	370 ~ 380	240

3.4 アノード分極曲線

耐食性材料の耐食性や耐孔食性の評価法はアノード分極曲線の測定が規定⁽⁹⁾されており、一般化している。しかし、本研究で用いたセラミックスを分散した複合ステンレス鋼層の表面には固まったTiCや Si_3N_4 が存在しており、そのままでは適切な耐食性の評価は困難である。そこで測定に際しては表面を磨き合金層を露出させ測定し、SUS304鋼と比較した。試料の耐食性は、 30°C 、 $5\text{wt}\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で、電位を -0.6V から 1.2V までスイープ速度 20mV/min で変化させながらアノード分

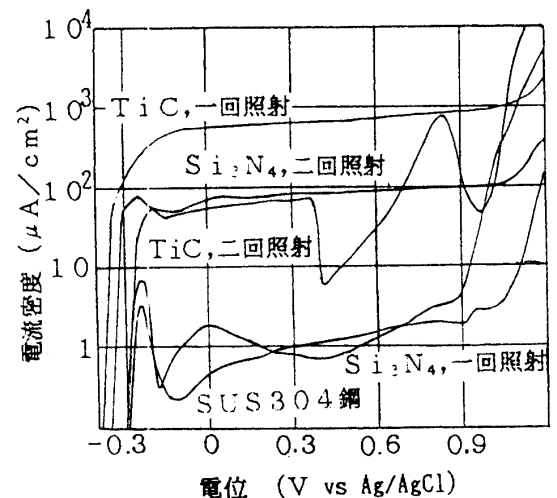


図-10 各改質層のアノード分極曲線

極曲線の測定をして判定した。比較電極には、銀-塩化銀電極を使用した。なお市販のSUS304鋼についても同一条件下で測定を行った。図-10に二種類のセラミック分散ステンレス鋼層のアノード分極曲線を測定した結果を示す。TiCの試料では一回照射、二回照射ともに活性領域が広く、また不働態保持電流 $10^2 \sim 10^3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ とSUS304鋼の $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と比べ極めて大きいことから耐食性はあまり良くないことがわかる。

一方、 Si_3N_4 では、一回照射の試料の場合に活性領域の電流値はSUS304鋼と比べて幾分大きい但不働態化が容易に起こり、不働態保持電流は $1 \sim 1.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であることからSUS304鋼とほぼ同程度の耐食性が得られているものと考えられる。しかし、二回照射した試料では前項で述べたように改質層内の割れのために耐食性が改善されない。

4. 結言

本研究では軟鋼板にNiめっきおよびCrめっきを施し、さらにTiCや Si_3N_4 を塗布して、この表面にYAGレーザを照射して、TiCや Si_3N_4 を分散した複合ステンレス鋼層を形成し、その耐食性や耐摩耗性を改善することを目的とした。そして形成した改質層について、EPMAより合金元素の分布を調べ、硬さ分布を測定して耐摩耗性の判定を行った。またアノード分極曲線より耐食性を検討した。

得られた結果を要約すると次の通りである。

- (1) TiCの場合は表面付近に集まりやすいが、レーザを二回照射することによって合金層中へも分散でき、耐摩耗性を増加する。しかし表面の荒れが大きく耐食性はステンレス鋼に比べて劣る。
- (2) Si_3N_4 の場合はレーザ照射によって分解し易く、一回の照射によって合金層に均一分布し硬度を増加する。またステンレス鋼と同等の耐食性が得られた。

参考文献

- (1) T.H.Hsu, Application of Laser Beam Technique to the Improvement of metal Strength, 1 (6), (1973), 457
- (2) 精密工学会, 表面改質技術, (1988), 日刊工業新聞社
- (3) C.J.Bahun, Metallurgical Applications of Lasers, Met. Eng. 4, (1984), 27, AWS
- (4) E.McCafferty, Corrosion Behavior of Laser-Surface Melted and Laser-Surface Alloyed Steels, Electrochemical Science and Technology, 6(1986), 1090
- (5) W.M.Steen, Hardfacing of Nimonic75 using 2kW CW laser, met. techn. 6(1980), 232
- (6) S.J.Matthews, Laser fusion of hardfacing Alloy Powders, Cabot Corporation, 138
- (7) J.D.Ayers, Laser Processing technique for Improvement the Wear Resistance of metals, J. Metals, 8(1981), 19
- (8) 日本規格協会, JISハンドブック, (1983), 360
- (9) X-ray Powder data file, ASTM (1980), 30

(平成6年12月17日受理)