高速フレイム $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Cr}$ 溶射皮膜組織への レーザ処理条件の影響*

桑嶋孝幸¹ 高橋幾久雄² 富田友樹³ 大森明⁴

¹岩手県工業技術センター材料技術部

²岩手県工業技術センター企画情報部

³兵庫県立工業技術センター技術企画部

⁴大阪大学接合科学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 2 (2004), pp. 118-121

© 2004 The Japan Institute of Metals

Effect of Laser Irradiation on High-Velocity Oxy-Fuel $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Cr}$ Coating Micro Structure

Takayuki Kuwashima¹, Ikuo Takahashi², Tomoki Tomita³ and Akira Ohmori⁴

¹Iwate Industrial Research Institute, Advanced Material Processing Division, Morioka 020-0852

²Iwate Industrial Research Institute, Planning and Information Division, Morioka 020-0852

³Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research, Technical Planning Division, Kobe 654-0037

⁴Joining and Welding Research Institute Osaka University, Ibaraki 567-0047

In the thermal spraying technique, the process includes some problems such as insufficient cohesive strength between particles in the coating. It is considered that the laser treatment of thermal spray coating will be effective method to improve the coating properties. In this study, an yttrium aluminum garnet (YAG) laser treatment was carried out on the sprayed coating in order to examine the effect of laser beam on the coating properties.

The $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Cr}$ powder was used as the spray material, and stainless steel (SUS304) was used as the substrate. Irradiation laser power conditions were 1.5 kW, 2.0 kW and 2.5 kW, and defocus distance conditions were ± 0 mm, +30 mm, +60 mm, +90 mm, changing the energy density and the traverse speed conditions were 100 mm/s, 200 mm/s, 300 mm/s. The cross section of coating structure was observed by optical microscopy and was analyzed by EPMA and XRD. The hardness of the coatings was measured by micro vickers hardness tester.

The coating structure varied from the laser irradiation condition. In the conditions of defocus distance ± 0 mm, traverse speed 100 mm/s, the sprayed coatings were melted. The coating structure was different even in the identical processing condition by the place. The micro vickers hardness of melted area of coatings was lower and heat affected area of coatings was higher than no laser treatment coating.

(Received November 7, 2003; Accepted January 13, 2004)

Keywords: high velocity oxy-fuel spraying process, yttrium aluminum garnet laser, laser treatment, micro vickers hardness, micro structure

1. 緒 言

溶射は成膜速度が速く、ほとんどの基材に対して耐熱性、耐食性、耐摩耗性などの表面機能を付与することができる優れた特徴を有している^{1,2)}。反面、その皮膜形成プロセスは溶射粒子の積層によるため、同一成分の焼結体に比べて、気孔が多く耐摩耗性に劣る³⁻⁵⁾。また、熱処理による皮膜内の粒子間結合および皮膜と基材との密着度の強化は、基材の変形を考慮する必要があるなどの問題がある。

これらの問題点を解決するために、著者らは高速フレイム溶射(High Velocity Oxy-Fuel Spraying, 以下 HVOF 溶射と記す)に YAG レーザを組み合わせたハイブリッド溶射法を

開発し^{6,7)}、炭化物サーメット溶射への適用を検討している。

ハイブリッド溶射法におけるレーザ照射条件は皮膜組織や硬さに大きな影響を与えられられる。そこで本研究では、溶射皮膜へのレーザ処理の影響を明らかにするため、高温下での耐摩耗性皮膜として適用されている Cr_3C_2 サーメット溶射皮膜のレーザ後処理を行い、皮膜組織や硬さへの影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

使用した溶射材料は、被覆法⁸⁾で製造された市販の $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Cr}$ 粉末 (80 mass% Cr_3C_2 -16 mass% Ni-4 mass% Cr, 平均粒径 5~45 μm) である。基材は SUS304 鋼の板状の試験片 (幅 50 mm×長さ 60 mm×厚さ 5 mm) を使用した。溶射

* 2003 年 10 月 13 日日本金属学会秋期大会において発表

Fig. 1 Schematic diagram of laser treatment.

前に、アセトンで脱脂後、アルミナグリットによりブラスト処理を行い、基材表面を粗面化、清浄化した。溶射装置は、スルザーメテコ社製の高速フレーム溶射装置(DJ 溶射装置)で、燃料ガスは、プロピレン(設定圧力 0.7 MPa, 設定流量 66 L/min)と酸素(設定圧力 1.0 MPa, 設定流量 318 L/min)を使用した。溶射はガンを 6 軸多関節ロボットに取り付け、プログラムによる自動方式でハシゴ状に移動し、ステップ 3 mm, 溶射距離 225 mm, ガンの移動速度 45 m/min で、皮膜厚さ約 200 μm になるようにパス数を調整して溶射した。

2.2 溶射皮膜のレーザー照射条件

本研究における HVOF 溶射皮膜へのレーザー照射方法の概略図を Fig. 1 に示す。レーザー発信器は最大出力 3 kW の YAG レーザ装置(石川島播磨重工業株式会社 iLS-YC25C)を使用し、光ファイバーで発信器からレーザー加工ヘッドへレーザーを伝送した。レーザー加工ヘッドは 6 軸多関節ロボットに取り付け、所定の移動速度で移動させながら、皮膜表面へレーザーを照射した。レーザー出力は 1.5 kW, 2.0 kW, 2.5 kW の 3 水準とし、皮膜表面へ照射されるレーザーのエネルギー密度を変えるため、レーザーの正焦点位置を基準としてデフォーカスする方法を採用した。デフォーカス距離は ± 0 mm, 30 mm, 60 mm, 90 mm の 4 水準とした。また、加工ヘッドの移動速度は 100 mm/s, 200 mm/s, 300 mm/s の 3 水準とし、これらを組み合わせた 36 条件について試料を作製した。

2.3 評価方法

レーザー処理した試料は、精密切断機で切断し、埋め込み樹脂に包埋後、試料断面を自動研磨機で研磨した。皮膜組織の観察に際しては、村上試薬でエッチングを行った。皮膜組織観察および分析には EPMA(日本電子株式会社 JXA-8900M)を、皮膜の構造解析は、微小部 X 線回折装置(理学電機株式会社 RINT-2500)を使用した。皮膜断面の硬さ測定は、マイクロビッカース硬さ計(株式会社アカシ MVK-H100A2)を使用し、試験荷重 0.98 N, 保持時間 15 s の条件で測定した。測定は、5 点の測定を行い、平均値を求めた。

Fig. 2 Optical micrographs of cross section of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Cr}$ coatings after laser treatment. (laser power 2.0 kW).

3. 結果および考察

3.1 レーザ処理条件のマクロ組織への影響

レーザー処理した溶射皮膜断面の光学顕微鏡組織の一例として、レーザー出力 2.0 kW で処理した組織を Fig. 2 に示す。Fig. 2 の光学顕微鏡組織では、ほとんどの条件でレーザーによる熱衝撃で発生したと思われる縦ワレが発生している。移動速度が遅くデフォーカス距離が小さい、すなわち単位時間あたりのエネルギー密度が高い条件で処理した皮膜は溶融部が認められ、エネルギー密度が低くなるにつれて、溶融部は認められなくなり、移動速度 300 mm/s, デフォーカス距離 +90 mm で処理した皮膜はほとんど変化が認められない(以下、溶融した部分を溶融部、また、溶融していないが何らかの組織的变化が認められた部分を熱影響部と記す)。レーザー出力を変えて処理した皮膜の状態を調べた結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 に示すように、他のレーザー出力においても同様の傾向が認められ、デフォーカス距離 +30 mm までの条件では、ほとんどの条件で溶融部が認められた。また、レーザー処理により皮膜組織の変化が認められなかった領域は、レーザー出力の増加に伴って減少している。

3.2 溶射皮膜の組織とマイクロビッカース硬さ

Fig. 4 にレーザー出力 2.0 kW, 移動速度 100 mm/s, デフォーカス距離 ± 0 mm, +30 mm, +60 mm でレーザー処理した溶射皮膜断面の光学顕微鏡組織と反射電子線像を示す。反射電子線像の記号は、それぞれの光学顕微鏡組織に示している部分に対応している。図中(A)において、(e)はレーザー処理されていない部分の皮膜組織(以下 as sprayed 皮膜と記す。)であるが、比較的大きな Cr 炭化物が認められ、マトリックスは溶射皮膜特有のラメラ構造を呈している。この部分をよく見ると場所により白黒の濃淡が異なった組織となつて

Fig. 3 Effect of defocus distance of YAG laser and traverse speed on state of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Cr}$ coating.

Fig. 4 Optical micro photographs and back scattering electron images of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Cr}$ coatings after laser treatment. (Laser power 2.0 kW, defocus distance (mm)); (A) ± 0 , (B) +30, (C) +60.) (A)~(C); Optical micro photographs, (a)~(j); back scattering electron images.

いる。これに対して、レーザ照射された(a)はデンドライト状の組織を示し、熔融部の熱影響部に近い(b)は、ラメラ構造は認められず、数 μm の黒い組織が多数認められる。さらに熔融部に近い熱影響部(c)は、比較的大きな Cr 炭化物の他にマトリックスに非常に微細な析出物が認められる。熔融部から離れている熱影響部(d)は、マトリックス中に微細な析出物は認められず、(e)の皮膜組織と同じような組織となっている。

+30 mm にデフォーカスした試料(図中(B))では、皮膜の一部のみが熔融していて、この熔融部(図中(f))にはラメラ構造は認められず、比較的大きな黒色粒子が多数認められる。熔融していない溶射皮膜組織は、熔融部に近い部分(図中(g))と基材に近い部分(図中(h))では皮膜組織が異なっ

Table 1 Results of EPMA analysis and micro vickers hardness measurements Position number corresponds to numeral in Fig. 4.

Position		X-ray intensity (cps)			H_{MV}
		C-K α	Cr-K α	Ni-K α	
(b)	①	220	470	20	516
	②	90	230	210	
(c)	③	320	510	0	941
	④	150	330	260	
	⑤	120	250	310	
	⑥	320	490	0	
(d)	⑦	150	280	240	892
	⑧	180	250	320	
	⑨	320	490	0	
(e)	⑩	150	320	240	793
	⑪	90	320	320	
	⑫	200	490	30	
(f)	⑬	30	310	400	684

いる。すなわち、(g)では、比較的大きな Cr 炭化物の他にマトリックスに非常に微細な析出物が認められるが、(h)では微細な析出物は認められず、(e)に示した as sprayed 皮膜と同じような組織となっている。

+60 mm にデフォーカスした試料(図中(C))では、皮膜の熔融は認められない。しかし、皮膜上部では、比較的大きな Cr 炭化物の他にマトリックスに非常に微細な析出物が認められ(図中(i))、基材に近い皮膜組織は(図中(j))、マトリックス中に微細な析出物は認められず、レーザ処理していない皮膜組織と同じように白黒の濃淡が異なった組織となっている。

図中の記号部分を EPMA により分析を行い、C-K α , Cr-K α , Ni-K α の特性 X 線強度を測定した結果とマイクロビッカース硬さ測定結果を Table 1 に示す。これらの部分の EPMA 分析結果では、熔融部の黒い粒状組織(図中①, ⑫)やマトリックス中に認められた黒い微細組織(図中④)では C と Cr の X 線強度が高く、白色の部分(図中⑤, ⑧, ⑪, ⑬)は Ni の強度が高くなっている。

マイクロビッカース硬さ測定結果では、熔融部((b), (f))は as sprayed 皮膜よりも硬さが低下している。これに対して、熱影響部では、硬さの上昇が認められ、特にマトリックスに微細な析出物が認められた部分((c))は著しく硬さが上昇している。

このように、 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Cr}$ 溶射皮膜のレーザ処理では、レーザのデフォーカス距離の変化、すなわちレーザのエネルギー密度によって、皮膜熔融部、熱影響部などの異なった皮膜組織を示し、熱影響部には、微細な析出物が認められるマイクロビッカース硬さが高い部分とレーザ処理していない溶射皮膜と同じ組織形態を示す部分が存在する。

3.3 溶射皮膜の X 線回折結果

次に微小部 X 線回折装置による溶射皮膜の X 線回折を行

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of used powder, HVOF coating and laser treatment coatings.

った結果を Fig. 5 に示す。試料は皮膜組織の変化が認められた出力 2.0 kW、デフォーカス距離 +30 mm、移動速度 100 mm/s で処理した皮膜の皮膜溶融部と熱影響部である。X 線は 0.1 mm にコリメートして、研磨した試料断面の所定位置に照射している。比較のために溶射材料とレーザー処理していない皮膜の回折結果も併せて示す。溶射材料の X 線回折では、 γ 相のピークの他に Cr_3C_2 のみのピークが認められる。レーザー処理していない HVOF 溶射皮膜では、溶射材料の回折結果と比較して、 γ 相のピークはブロードになっていて、ピーク位置は、より低角度側にシフトしている。これに対して、皮膜溶融部では、 γ 相のピーク強度は低下し、 Cr_3C_2 や Cr_7C_3 のピークが認められる。熱影響部の X 線回折では、ブロードだった γ 相のピークがシャープになっている。この原因は、次のように考えられる。すなわち、HVOF 溶射時に溶射材料はフレイムにより加熱され、 γ 相に対する Cr の固溶量は増加し⁹⁾、その格子定数は Cr の固溶量とともに大きくなる^{9,10)}。その後、基材に衝突した溶射粒子は急冷されるため、 γ 相は種々の濃度の Cr や C を含んだ過飽和固溶体となっている。すなわち、 γ 相の Ni(Cr) 固溶体への Cr や C の溶解量が増え、これが急冷されたため、種々の濃度の過飽和固溶体が残存し、as sprayed 皮膜では、ブロードなピークになり、レーザー処理した皮膜の熱影響部には、微細

な Cr 炭化が過飽和固溶体から析出し、 γ 相のピークがシャープになったと考えられる。

このように $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Cr}$ 溶射皮膜のレーザー処理では、処理条件や場所により異なった皮膜組織を呈し、マイクロビッカース硬さも異なることが明らかとなった。

4. 結 言

HVOF 溶射した $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Cr}$ 皮膜をレーザー処理して、処理条件の皮膜性状への影響を検討した。得られた結果は、以下のとおりである。

- (1) EPMA により溶射皮膜の微細組織を分析した結果、皮膜溶融部、熱影響部では、レーザー処理していない皮膜と異なった組織形態を示していて、熱影響部ではマトリックスに、過飽和固溶体からの微細な析出物が認められた。
- (2) マイクロビッカース硬さの測定結果では、皮膜溶融部では、as sprayed 皮膜よりも硬さが低下し、熱影響部では硬さが高くなっていた。

文 献

- 1) M. Umagome, K. Ishikawa, G. Ueno, R. Sumita, T. Tajiri, K. Tanaka and K. Tani: *Yousha gijutsu manual*, (Japanese Standards Association, Tokyo, 1998) pp. 191-206.
- 2) Y. Harada: *Yousha gijutsu*, **13-2**(1993) 32-39.
- 3) H. Suzuki: *Tyokougoukin to shouketsu koushitsu zairyou*, (Maruzen, Tokyo, 1986) pp. 110-133.
- 4) R. Okada and Y. Yamada: *J. Japan Inst. Metals* **58**(1994) 763-767.
- 5) S. Isa *et al.*: *Yousha gijutsu handbook*, (Shingijutsu kaihatu center, Tokyo, 1998) pp. 493-498.
- 6) T. Kuwashima, I. Takahashi, T. Tomita and A. Ohmori: *Journal of High Temperature Society*, **27**-Supplement (2001) 269-273.
- 7) T. Kuwashima, I. Takahashi, T. Tomita and A. Ohmori: *J. Japan Inst. Metals* **67**(2003) 444-447.
- 8) S. Isa *et al.*: *Yousha gijutsu handbook*, (Shingijutsu kaihatu center, Tokyo, 1998) pp. 180-189.
- 9) T. Tomita, Y. Takatani, K. Tani and Y. Harada: *Journal of High Temperature Society*, **26**-Supplement (2000) 248-253.
- 10) Y. Murata, J. Takauchi, Y. Harada, T. Tomita, T. Kure and S. Nakahira: *J. Japan Inst. Metals* **63**(1999) 126-134.