

レーザー・アニールを用いた二層構造 スーパーステンレス鋼皮膜の開発

地方独立行政法人 大阪産業技術研究所 金属表面処理研究部
主任研究員 足立 振一郎
(平成 28 年度一般研究開発助成 AF-2016222)

キーワード：ステンレス，溶射，レーザー・アニール

1. 研究の目的と背景

大気中においてステンレス鋼を溶射すると、溶融したステンレス鋼が雰囲気中の酸素と反応し、溶射皮膜中に酸化物ラメラ層が形成される¹⁾。形成した酸化物ラメラ層は、溶射皮膜の強度および耐腐食性を低下²⁾させるため、除去することが望ましい。しかし、大気中で溶射する場合、酸化物ラメラ層を無くすことは非常に困難である。

一方、溶射皮膜が適用される工業製品および生産設備は、近年になって多様化する傾向があり、溶射皮膜の耐摩耗性や耐腐食性などのさらなる高性能化が求められている。

ステンレス鋼溶射皮膜にレーザーを照射し、再溶融すると、溶射皮膜内に存在する気孔および亀裂などの欠陥が消失し、同時に酸化物ラメラ層が皮膜表面に凝集する。クロムを多く含有するオーステナイト系ステンレス鋼では、表面にクロムと鉄の酸化物を主成分とする酸化物層が形成されるなど、皮膜特性を改善できる可能性がある。

しかし、ステンレス鋼溶射皮膜のレーザー照射による再溶融処理に伴う酸化物層の形成機構に関する詳細な報告はほとんど無い。また、レーザーの種類およびスキャン方法などが及ぼす影響についても解明されていない。

そこで、本研究は特性が異なる二種類のレーザーとしてファイバーレーザーおよび半導体レーザーを用い、ステンレス鋼溶射皮膜の再溶融処理により皮膜表面に形成する酸化物層の組成などを調べることで、酸化物の生成機構を検討した。さらに、SUS316L 粉末にニッケル粉末、クロム粉末、およびモリブデン粉末を添加することで、スーパーステンレス鋼からなる溶射皮膜を作製した。この皮膜を再溶融処理し、表面に酸化物層を形成することで、耐摩耗性および耐腐食性に優れたコーティング皮膜の作製を試みた。

2. 実験方法

2・1 溶射皮膜の作製

エアロプラズマ社製プラズマ溶射装置 APS-7050 により大気中で成膜した。溶射材料はオーステナイト系ステンレス鋼 (JIS 規格 SUS316L) の粉末を用いた。基材は厚さ 10 mm の低炭素鋼 (JIS 規格 SS400) またはオーステナイト系ステンレス鋼 (JIS 規格 SUS304) を使用し、膜厚 200-500 μm の溶射皮膜を作製した。

2・2 ファイバーレーザーによる再溶融処理

実験に使用したファイバーレーザーは、波長 1070 nm、最大出力 200 W の IPG 社製 YLR-200-AC である。ビーム径は $\phi 0.5$ mm とした。なお、スパッタがレンズに付着するのを防止するため、アルゴンガスを 25 L/min の流量で試料に吹き付けた。また、ガルバノスキャナ (ARGES 社製 SQUIRREL) を用い、レーザービームを種々のパターンでスキャンさせた。



図 1 ファイバーレーザー装置

2・3 半導体レーザーによる再溶融処理

実験に使用した半導体レーザーは、波長 940 nm、最大出力 2 kW の Laserline 社製 LDM-2000-60 であり、アルゴンガスを 20 L/min の流量で試料に吹き付けた。

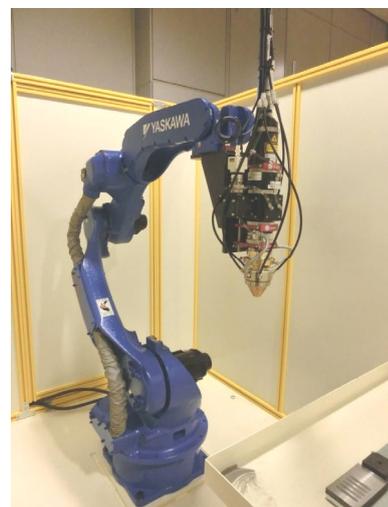


図 2 半導体レーザー装置

2・4 特性評価

酸化物層のピッカース硬さは、ミットヨ社製マイクロピッカース測定装置 HM-220D を用い荷重 50 g で測定した。

電気化学測定は、北斗電工社製オートマチックポラリゼーションシステム(型番 HSV-110)を使用した。測定は、Ag/AgCl を参照電極とし、対極に白金を用い、電位走査速度を $1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ にした。試験液は $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、濃度 3.5 % の NaCl 溶液であり、窒素ガスで十分に脱気してから試験に供した。

3. 結果と考察

3・1 ファイバーレーザによる溶射皮膜の再溶融処理

(1) 一方向スキャン

低炭素鋼の基材上に成膜した SUS316L 溶射皮膜を、出力 190 W のファイバーレーザにより、図 3 に示すように速度 3 mm/sec で一方向へスキャンし、ビームを走査間隔 0.2 mm でオーバーラップさせた。再溶融処理した断面の組織写真を図 4 に示す。溶射皮膜の表面に最大厚さが $60 \mu\text{m}$ 程度の黒い層が形成しており、EDX で組成分析を行ったところ、図 5 に示すように O:18 %, Cr:50 %, Fe:22 % および Si:3.5 % を主成分とする酸化物であった。なお、Ni は 0.2 % とわずかしか含有されていなかった。

これは、鉄およびニッケル酸化物より熱力学的に安定なクロム酸化物が³⁻⁴⁾優先的に生成したためと考えられる。なお、溶射皮膜全体の酸素量は溶融処理前と処理後で 2-3 % とほぼ同じ量であった。すなわち、溶射皮膜中に存在する酸化物ラメラ層が溶融した際、皮膜表面に凝集して酸化物層を形成したと考えられる。なお、酸化物層の下部にある溶射皮膜が溶融して形成した合金部は、Cr:6.1 %, Fe:83 %, Ni:8.1 % および Mo:2.1 % であり、溶融処理前の溶射皮膜の組成(O:3.1 %, Cr:17 %, Fe:64 %, Ni:12 %, Mo:2.3 %)と比較してクロムが大きく減少し、ニッケルも減少していた。これは、酸化物層にクロム酸化物が多く含まれることや、溶融した基材と希釈化することで濃度が低下したと考えられる。

以上のことから、ファイバーレーザで一方向にビームをスキャンして再溶融処理を行った場合、酸化物ラメラ層が表面に凝集して酸化物層を、また酸化物層の下に合金部を形成することがわかった。

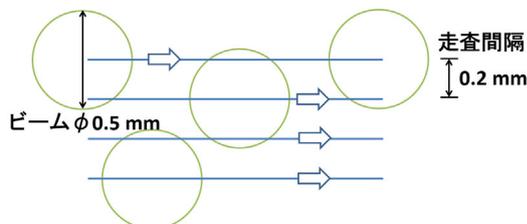


図 3 ファイバーレーザを用いた一方向スキャンの模式図

(2) 直線振り＋一方向スキャン

図 6 に示すように出力 190 W のビームを振り速度 1000 mm/sec でスキャン方向に対し直角の方向に振り幅 0.5 mm

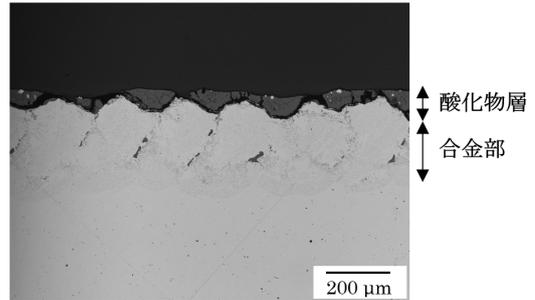


図 4 ファイバーレーザを用い一方向スキャンで再溶融処理した SUS316L 溶射皮膜の断面組織

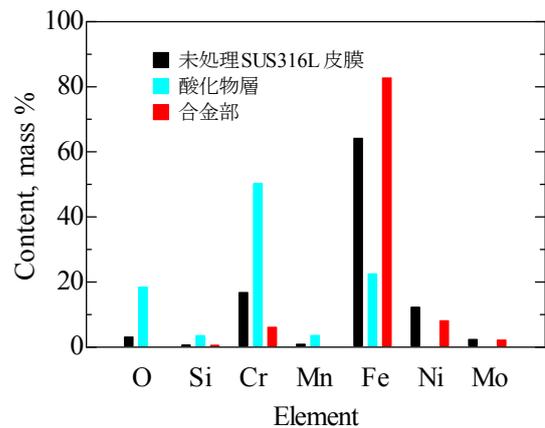


図 5 ファイバーレーザを用い一方向スキャンで再溶融処理した SUS316L 溶射皮膜の組成

で振りながら、 $4 \mu\text{m}$ のステップでビームをスキャンさせた。なお、処理した溶射皮膜は低炭素鋼を基材とする SUS316L 溶射皮膜である。再溶融処理後の断面組織写真を図 7 に示す。溶射皮膜の表面から約 $60 \mu\text{m}$ 深さまで溶融し、酸化物層へと変化していた。

図 8 に示すように、この酸化物層の組成は O:15 %, Cr:21 %, Fe:58 % および Ni:3.7 % であった。 0.5 mm 幅で振りながら一方向にビームをスキャンしているため、溶融部が攪拌され大気中の酸素と反応し、酸化物層を形成したと考えられる。また、(1)の一方向スキャンと比較するとレーザの熱が到達する深さ方向が浅いため、酸化物層の下には未溶融の溶射皮膜が存在していた。

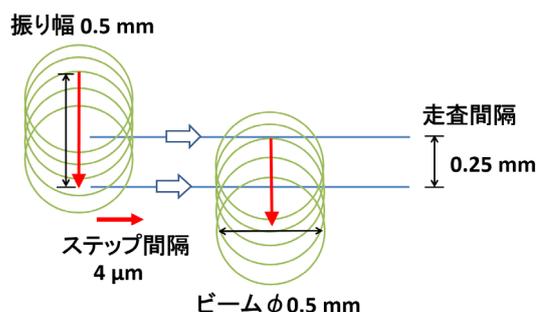


図 6 ファイバーレーザを用いた直線振り＋一方向スキャンの模式図

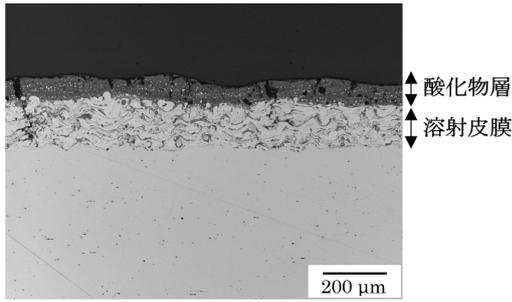


図7 ファイバーレーザを用い直線振り＋一方向スキャンで再溶融処理した SUS316L 溶射皮膜の断面組織

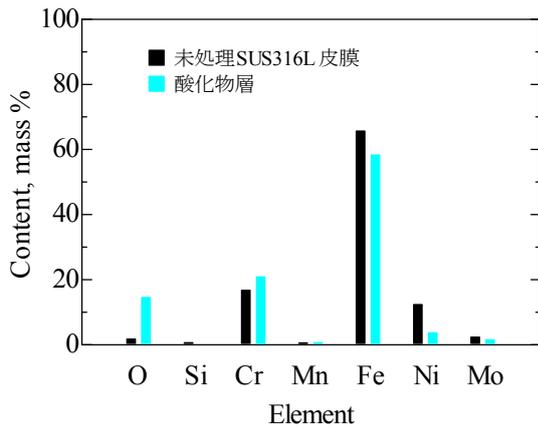


図8 ファイバーレーザを用い直線振り＋一方向スキャンで再溶融処理した SUS316L 溶射皮膜の組成

(3) 円形振り＋一方向スキャン

低炭素鋼を基材とする SUS316L 溶射皮膜を図9の様に、出力 190 W のビームの中心を半径 0.25 mm の円上に 500 Hz で回転させながら、速度 1 mm/sec で動かし、走査間隔を 0.25 mm にして再溶融処理を行った。図10に処理後の皮膜断面組織写真を示しているが、溶射皮膜全体が溶融し、厚さ 200–300 μm の酸化物層の形成が認められる。また、酸化物層の下に厚さ 15 μm 程度の合金部も認められた。すなわち、(2)の直線振り＋一方向スキャンと同様に、ビームを円形にスキャンすることで溶融部が攪拌され、大気中の酸素と反応して酸化物層を形成したと考えられる。直線振りでは未溶融の溶射皮膜が認められたが、円形振りでは皮膜は完全に溶融していた。これは、円形振りの方が、ビームの熱が直線振りより深く到達したことを示している。

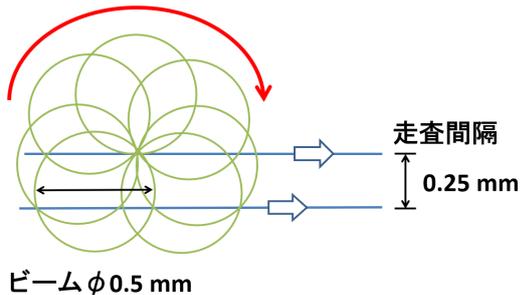


図9 ファイバーレーザを用いた円形振り＋一方向スキャンの模式図

図11に示すように、酸化物層の組成はO:11%, Cr:8.4%, Fe:78%, Ni:0.3%, およびMo:0.5%であり、全体的に合金濃度が低下していた。これは基材が溶融して溶射皮膜が希釈化されたためと考えられる。

また、図12には、SUS316Lの粉末にクロム、ニッケルおよびモリブデンの粉末を添加することで、スーパーステンレス鋼 SUS836L の組成にして溶射した皮膜の結果を示す。酸化物層の組成はO:18%, Cr:26%, Fe:50%, Ni:2.4% およびMo:2.0%であり、SUS316L皮膜と比較して合金成分の濃度が高くなっていた。

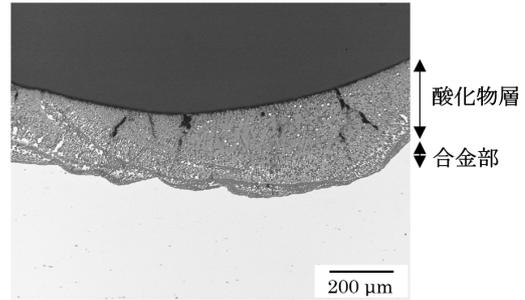


図10 ファイバーレーザを用い円形振り＋一方向スキャンで再溶融処理した SUS316L 溶射皮膜の断面組織

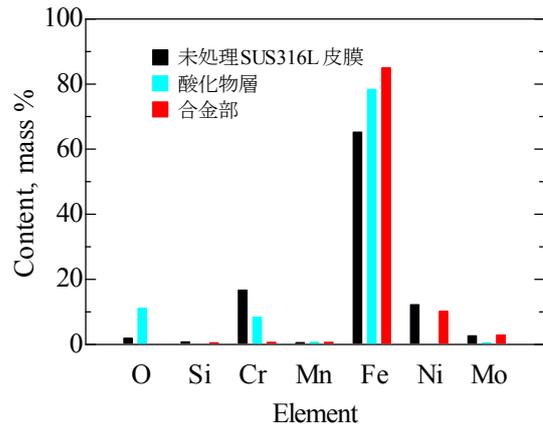


図11 ファイバーレーザを用い円形振り＋一方向スキャンで再溶融処理した SUS316L 溶射皮膜の組成

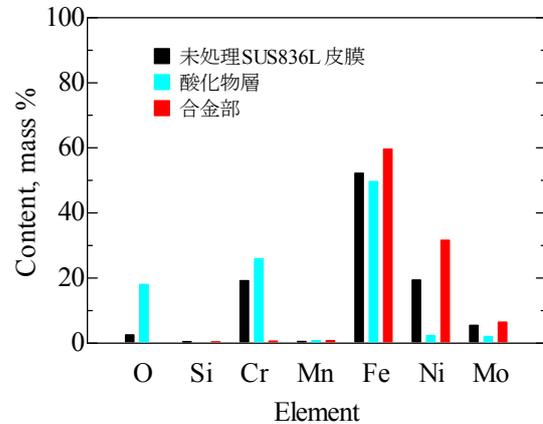


図12 ファイバーレーザを用い円形振り＋一方向スキャンで再溶融処理した SUS836L 溶射皮膜の組成

3・2 半導体レーザによる溶射皮膜の再溶融処理

出力 1.7 kW で形状が 5 mm×5 mm の矩形のビームを一方方向に速度 7.5 mm/sec でスキャンし、走査間隔 3.5 mm でオーバーラップさせた。基材にステンレス鋼を使用し、SUS316L 皮膜、SUS316L 粉末にニッケル、クロムおよびモリブデンを添加し組成をスーパーステンレス鋼 SUS836L にした皮膜。さらに、SUS836L の組成に酸化クロム (Cr₂O₃) の粉末を添加した皮膜の 3 種類を処理した。

図 13 に断面組織写真を示す。何れの溶射皮膜も皮膜全体が溶融し、基材の溶融も認められた。皮膜表面に酸化物層が形成し、溶融した皮膜および基材にも酸化物が細かく分散していた。元の溶射皮膜にあったラメラ層は消失しており、酸化物層はラメラ層が凝集したと考えられる。しかしながら、ファイバーレーザによる一方方向スキャンの場合と比較すると、酸化物層の厚さがかなり厚くなっており、大気中の酸素とも反応した可能性がある。

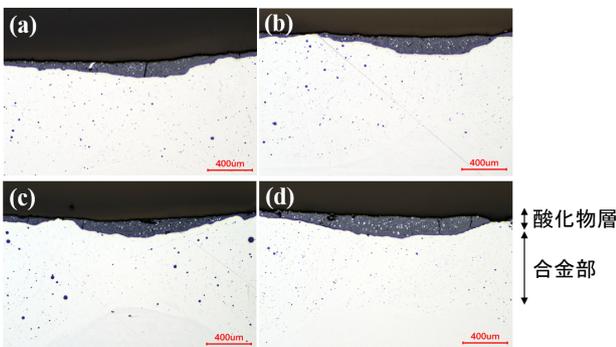


図 13 半導体レーザを用い一方方向スキャンで再溶融処理した溶射皮膜の断面組織: (a) SUS316L 皮膜 (b) SUS316L+Cr₂O₃ 皮膜, (c) SUS836L 皮膜, (d) SUS836L+Cr₂O₃ 皮膜

図 14 に未処理皮膜の組成を示す。皮膜に含まれる酸素量は SUS316L 皮膜と SUS836L 皮膜がそれぞれ 2.1% と 2.5% で、SUS836L+Cr₂O₃ 皮膜は 6.5% であった。しかし、図 15 に示すように、酸化物層の酸素量は約 22% であり、3 種類の皮膜の間にほとんど差は認められなかった。また、クロムに関しては SUS836L+Cr₂O₃ 皮膜が 62% と SUS316L 皮膜と SUS836L 皮膜の 58% より若干多かったが、他の元素に関してはほとんど差異が認められなかった。これらのことから、溶融中に大気中の酸素と反応し、酸化物層が形成されたと考えられる。

また、合金部に関しては、図 16 に示すように SUS316L 皮膜の Fe 濃度が 71%、SUS836L 皮膜と SUS836L+Cr₂O₃ 皮膜は 65% と若干 SUS316L 皮膜が高く、反対に Ni 濃度は SUS316L 皮膜が 9.9%、SUS836L 皮膜と SUS836L+Cr₂O₃ 皮膜は 14% と若干高い値であった。他の元素に関してはほぼ同程度であった。処理前の溶射皮膜よりも合金元素の濃度が低下しているのは、基材の溶融により希釈化されたためであるが、SUS836L 皮膜の方が SUS316L 皮膜より酸化物層

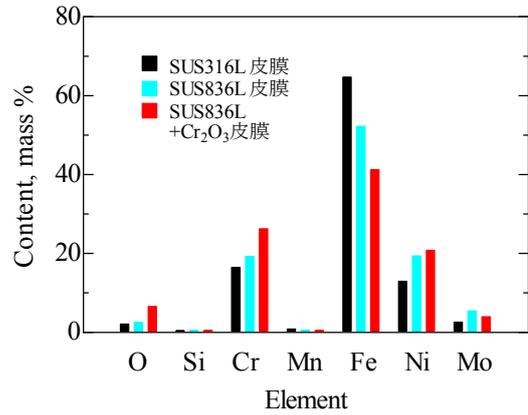


図 14 SUS316L 溶射皮膜、SUS836L 溶射皮膜および SUS836L+Cr₂O₃ 溶射皮膜の組成

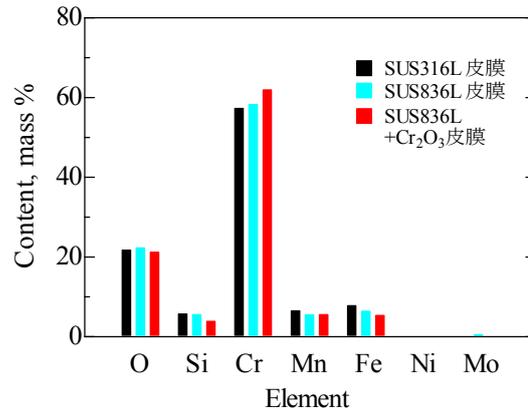


図 15 半導体レーザを用い再溶融処理した溶射皮膜の酸化物層の組成

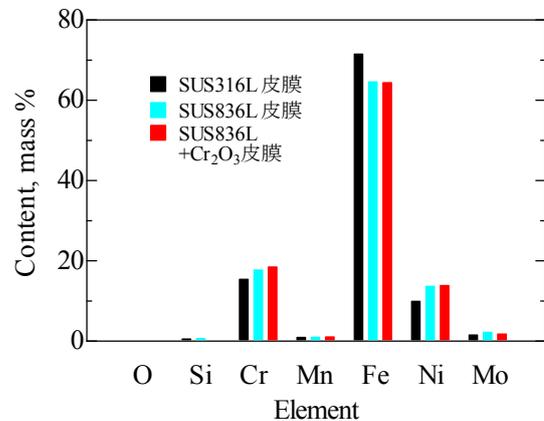


図 16 半導体レーザを用い再溶融処理した溶射皮膜の合金部の組成

では Cr 濃度が、また合金層では Cr と Ni 濃度が高いことが認められた。

3・3 酸化物層の特性評価

ファイバーレーザを用い、直線振り+一方方向スキャンした酸化物層のマイクロビッカース硬さは 733 HV であった。ファイバーレーザを用い円形振り+一方方向スキャンで再溶融処理をした各種溶射皮膜の硬さを図 17 に示す。

未処理の SUS316L 溶射皮膜は 280 HV であったが、

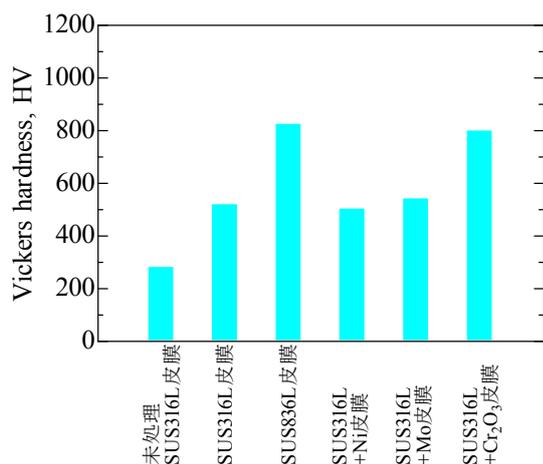


図 17 ファイバーレーザを用い円形振り＋一方向スキヤンで再溶融処理した溶射皮膜の酸化物層の硬さ

SUS316L 溶射皮膜に溶融処理で形成した酸化物層は 518 HV であった。SUS836L 皮膜と SUS316L+Cr₂O₃ 皮膜は 824 HV および 798 HV で SUS316L 皮膜の酸化物層より硬かった。一方、SUS316L 皮膜にニッケルおよびモリブデンを添加した皮膜の硬さは SUS316L 皮膜とほとんど同じであった。酸化物層中のクロム量は、SUS836L 皮膜が 26% であり、SUS316L 皮膜の 8.4% より多いことが、硬くなった理由として示唆される。

また、半導体レーザを用いて溶融処理した SUS316L 溶射皮膜、SUS836L 溶射皮膜および Cr₂O₃ を添加した溶射皮膜における酸化物層の硬さを図 18 に示す。何れの皮膜も 980-1060 HV と顕著な硬さの向上が認められた。SUS316L 溶射皮膜の酸化物が 1060 HV で最も硬く、SUS836L 皮膜の酸化物は 980 HV で若干低い値であった。また、クロム酸化物を添加しても硬さに大きな変化は認められなかった。

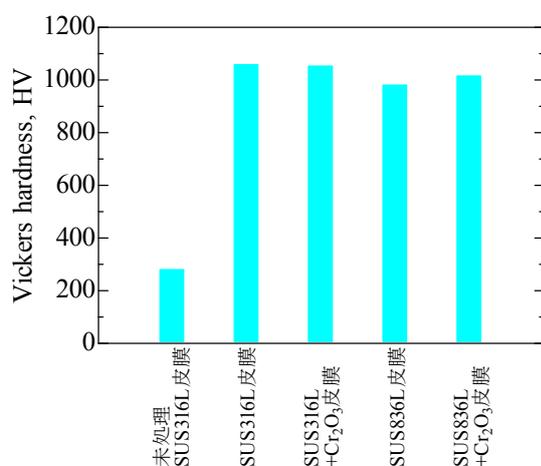


図 18 半導体レーザを用い一方向スキヤンで再溶融処理した溶射皮膜の酸化物層の硬さ

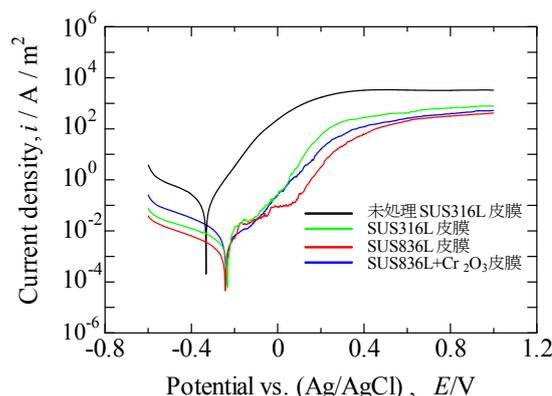


図 19 半導体レーザを用い一方向スキヤンで再溶融処理した溶射皮膜のアノード分極曲線

図 19 に電気化学測定の結果を示す。未処理の SUS316L 溶射皮膜に比べ、何れの溶射皮膜も腐食電流量が低いことがわかった。これは酸化物層の下に形成された合金層の防食作用による効果であると考えられる。

4. 結論

ファイバーレーザと半導体レーザにおけるレーザ種による違い、およびガルバノスキヤンによるビームの振り方の違いが、ステンレス鋼溶射皮膜の再溶融および酸化物層の形成に及ぼす効果を検討した。その結果、酸化物層の厚さや組成に大きな違いが認められ、酸化物層の硬さも変化することがわかった。酸化物層の硬さに関しては、半導体レーザで処理した方がファイバーレーザより硬さの向上が認められた。また、SUS304 を基材とする溶射皮膜においては、半導体レーザで再溶融処理することで、元の溶射皮膜より耐腐食性の向上が認められた。一方、酸化物層の膜厚は均一でなく、局所的に厚い部分や薄い部分が存在しており、耐摩耗性および耐腐食性のコーティング皮膜として適用するには、酸化物層の均一化が今後の課題である。

謝 辞

公益財団法人天田財団様が平成 28 年度の一般研究開発助成に本研究をご採択していただいたおかげで、本研究を実施することが出来ました。この場をお借りして、深く感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) S. Adachi, N. Ueda, "Formation of S-phase layer on plasma sprayed AISI 316L stainless steel coating by plasma nitriding at low temperature" Thin Solid Films, 523 (2012), p.11-14
- 2) 溶射ハンドブック：(1991), p.28, 日本溶射協会編
- 3) MATERIALS THERMOCHEMISTRY sixth edition, O. KUBASCHEWSKI et.al, PERGAMON PRESS (1993)
- 4) サムソノフ監修 最新酸化物便覧, 日・ソ通信社(1978)