

© 1991 ISIJ

論 文

レーザーによる Ni-Cr-Mo-B 合金の
表面改質組織および耐摩耗性改善

十代田 哲 夫*・井 上 毅*2

Effect of Laser Surface Modification on the Microstructure and the Wear
Properties of Ni-Cr-Mo-B Alloy

Tetsuo SOSHIRODA and Tsuyoshi INOUE

Synopsis:

A CO₂ continuous laser process was applied to Ni-5at%Cr-25at%Mo-6at%B alloy. The wear property was investigated under sliding wear conditions. The wear property was improved markedly by the laser treatment. The reason for this effect was explained by not only the high hardness of the laser treated layer but also the microstructure change by the laser treatment. The microstructure of the laser treated layer consisted of an f.c.c. Ni phase and an amorphous phase, and the good deformation ability of the amorphous phase brought about excellent wear property. Since the phase boundary between the f.c.c. and amorphous phases did not obstruct the deformation across those two phases, the wear property of the laser modified layer was superior to the non-treated one.

Key words: wear; laser surface modification; Ni-Cr-Mo-B alloy; amorphous phase; microstructure; hardness.

1. 緒 言

レーザー表面改質処理に関しては今までに多くの研究がなされており、レーザー照射によって試料表面にアモルファス相等の非平衡相組織を形成することにより硬さや耐食性の向上が図れることが報告されている¹⁾²⁾。このような組織が得られるのは、レーザー照射によって溶融した表面層が、溶融層下部の固体金属中への伝熱によって急速凝固するためであり、レーザー照射条件によってさまざまな凝固組織を得ることができる。従ってレーザー表面改質によって硬い非平衡相を生成し、耐摩耗性を改善することが期待できる。ところでこのような非平衡組織の耐摩耗性については急冷薄帯での評価はなされているが^{3)~9)}、レーザー表面改質材についての報告は少ない。急冷薄帯を用いた摩耗特性の評価は、アモルファス単相の場合には比較的容易であるが、アモルファス以外の非平衡相を含む混合組織の場合には薄帯の靱性が不十分となり、困難な場合が多い。しかしながら、レーザー表面改質層の組織は必ずしもアモルファス単相とは

ならないため、混合組織における評価はレーザー表面改質処理においては重要であると考えられる。

著者は既に、Ni-Cr-Mo-B 合金においてレーザー表面改質処理を行い、キャビテーション・エロージョン特性が改善されることを既に報告しているが¹⁰⁾、そのなかで、その組織がアモルファスを含む混合組織であることを明らかにした。そこで本報ではそのような組織を持つレーザー表面改質材の耐摩耗性について調べ、さらにレーザー表面改質処理による耐摩耗性改善の原因について検討を行った。

なお本研究は通産省資源エネルギー庁より依頼を受けた技術研究組合原子力用次世代機器開発研究所 (ANERI) の研究の一環として実施したものである。

2. 実 験 方 法

レーザー処理用の素材は、基板表面に Ni-Cr-Mo-B 合金粉末を肉盛溶接して作製した。Table 1 には実験に用いた粉末の化学組成の分析結果を示したが、クロムを 5 at%, モリブデンを 25 at%, ほう素を 6 at% 含む Ni

平成 2 年 10 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 7 月 12 日受付 (Received July 12, 1990)

* (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel Ltd., 1-3-18 Wakinocho, Chuo-ku Kobe 651)

*2 (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel Ltd.)

Table 1. Chemical composition of specimen.

mass%				at%			
Ni	Cr	Mo	B	Ni	Cr	Mo	B
Bal.	4.12	37.65	0.94	Bal.	5.15	25.55	5.67

合金とした。上記組成の粉末をガスアトマイズ法によって作製し、 $-60/+200$ メッシュに分級した。さらにその粉末を PTA (Plasma Transfer Arc) 溶接機を使って基板表面に約 3 mm 厚さに肉盛溶接した。基板は約 300°C に予熱して溶接割れを防止した。肉盛溶接した材料から機械加工によりレーザー処理用の試験片を採取した。試験片の表面には、肉盛溶接部が約 2 mm の厚さではほぼ均一に残っていることを確認した。レーザー処理においては素材表面でのレーザー反射率を一定にする必要があるため、試験片表面は #400 のエメリー紙で仕上研磨し、表面粗さを一定として実験に用いた。

レーザー光源としては(株)三菱電機製の最大出力 5 kW の炭酸ガスレーザー発振機を用い、レーザー光の集光には焦点距離 2.5 インチの対物レンズを使用した。実験はレーザー出力 1.5 kW で行い、対物レンズでレーザー光を 300 μm に絞って試験片に照射した。またレーザービームは固定とし、試験片を移動させて試験片表面の処理を行った。Fig. 1 にはレーザー処理設備の概要を示したが、試験片は回転テーブル上に固定し、回転テーブルを X-Y テーブル上に固定して用いた。そして、回転テーブルを高速回転させながら X-Y テーブルをゆっくり移動させることによってレーザービームで試料表面全面を走査した。回転テーブル上の試験片の回転速度は 100 m/min とした。つまり、レーザーの走査速度は 100 m/min となる。またビードの幅は 300 μm であるが、2 本のレーザービードは 100 μm ずらして走査したので、200 μm のオーバーラップを生じる。レーザーのアシストガスとしてはヘリウムを用いたが、これは試料の酸化を防止し、なおかつレーザーによって発生するプラズマを安定させるためである。

レーザー処理組織の観察には、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡 (SEM) および透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた。特にレーザー処理層は非常に薄いため、TEM 観察用の試料は基板側から研磨を行って試験片のレーザー処理表面から観察用試料を作製した。

摩耗特性の評価には 2 種類の試験機を用いた。一つはピンオンディスク型の摩耗試験機で、低い面圧での評価を行った (以後テスト A とする)。試験機の概要は Fig. 2 に示した。ピンの直径は 11.29 mm、高さ 15 mm、ディスクは外径 139 mm、内径 105 mm、厚さ 6 mm とした。

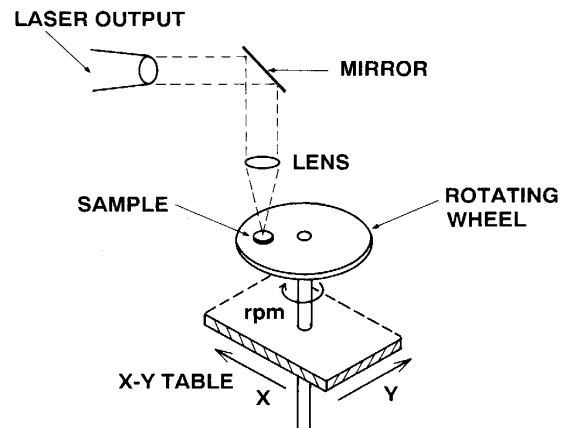


Fig. 1. Schematic illustration of the laser processing.

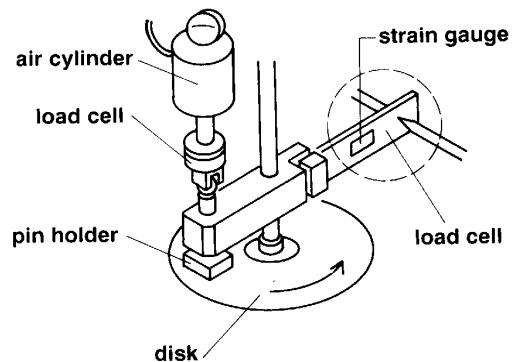


Fig. 2. Pin-on-disk type wear tester.

レーザー処理はピン、ディスク共、試験面全面を行った。ピンとディスクは同じ材料を用い、両者ともレーザー処理材、もしくは両者とも未処理材で試験を行った。この試験では面圧を 30 g/mm² とし、ピンの重量変化を測定して摩耗減量の評価を行った。

もう 1 種類の摩耗試験機では高面圧での摩耗特性評価を行った (以後テスト B とする)。使用した試験機を Fig. 3 に、試験片形状を Fig. 4 に示した。この試験においても試験材は同材とし、レーザー処理材と未処理材の比較を行った。本試験機では試験片に 2 kgf/mm² の面圧をかけ、その状態で試験機下部のピストンによって往復の摺動をさせ、その時の摺動抵抗の変化によって焼付性を評価した。摺動抵抗は表面粗さの影響を受けるので、試験面をラッピング仕上げして表面粗さを R_a で 0.06~0.08 μm にそろえて試験を行った。またレーザーのビードの方向と摺動方向は 45° で一定とした。摩耗試験の実験条件はテスト A, B をまとめて Table 2 に示した。試験後の試験片表面の観察は SEM により行い、組織観察は TEM によって行った。レーザー処理材の摩耗試験後の TEM 観察用試料は摩耗試験前の試料と同様

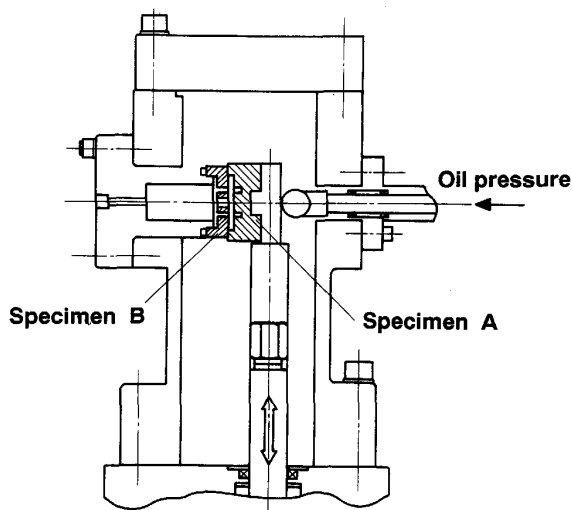
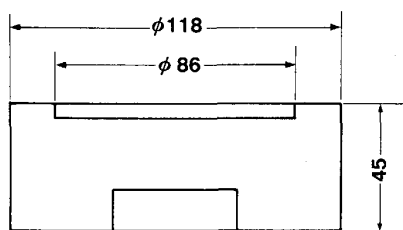
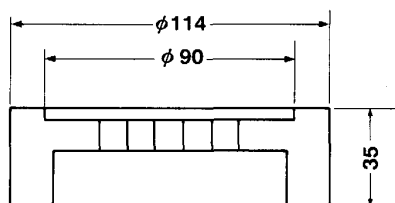


Fig. 3. High pressure wear tester.

a)



b)



a) Specimen A in Fig. 3

b) Specimen B in Fig. 3

Fig. 4. Specimens of high pressure wear test.

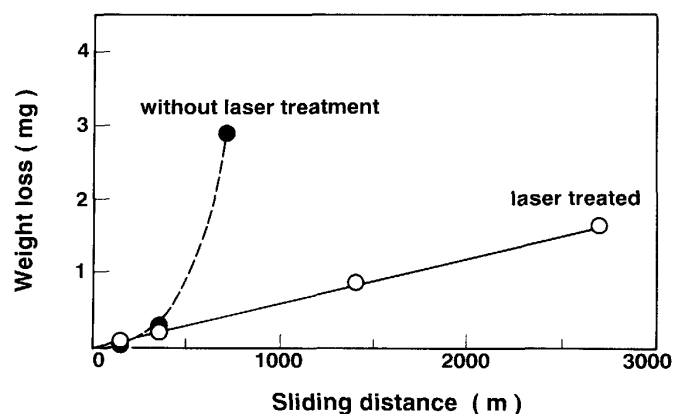


Fig. 5. Wear test results of pin-on-disk type test (Test A).

Table 2. Wear test conditions.

	Temperature (°C)	Environment	Pressure (kgf/mm ²)	Stroke (mm)	Speed (m/s)
Test A	R. T.	Water	0.03	—	0.6
Test B	288	Water	2.00	10	5

な方法で作製し、摩耗試験片の表面から観察用試料を作製した。

3. 実験結果

3.1 摩耗試験結果

まず低面圧での摩耗試験（テスト A）の結果について述べる。この試験では、レーザー処理材は焼付きを生ずることなく試験を終了したが、レーザー未処理材は摺動距離 700 m において焼付きを生じたために、その時点で試験を中止した。このことから、レーザー処理には耐焼付性の改善効果があることがわかる。また Fig. 5 には摺動距離と摩耗量の関係を示した。同図にはレーザー処理材と未処理材の試験結果を共に示した。同図から、レーザー未処理材の摩耗量は焼付きを起こした時点で急激に増加していることがわかる。そこで、レーザー処理の耐焼付性改善効果をさらに明確にするために高面圧での摩耗試験（テスト B）を行った。この試験においてもレーザー処理による耐焼付性の改善効果が顕著に見られ、2 kgf/mm² という高面圧であるにもかかわらずレーザー処理材では全く焼付きを起こさなかった。Fig. 6 には摩擦係数と摺動回数の関係の 1 例を示した。同図からわかるようにレーザー未処理材は実験のごく初期に焼付きを生じているのに対してレーザー処理材は全く焼付きを起こしておらず、レーザー処理によって耐焼付性が大幅に改善されていることが確認された。またデータは示していないが、レーザー処理材では摺動初期には摩擦係数にばらつきが見られ、摺動回数が増えるにつれて 0.4 から 0.5 の間の値におちついた。これは、試験開始

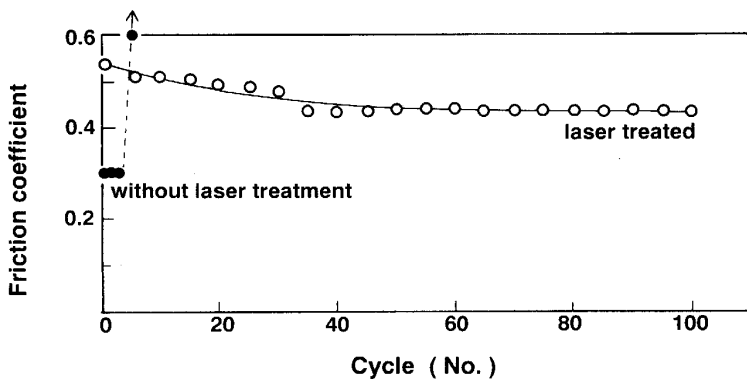
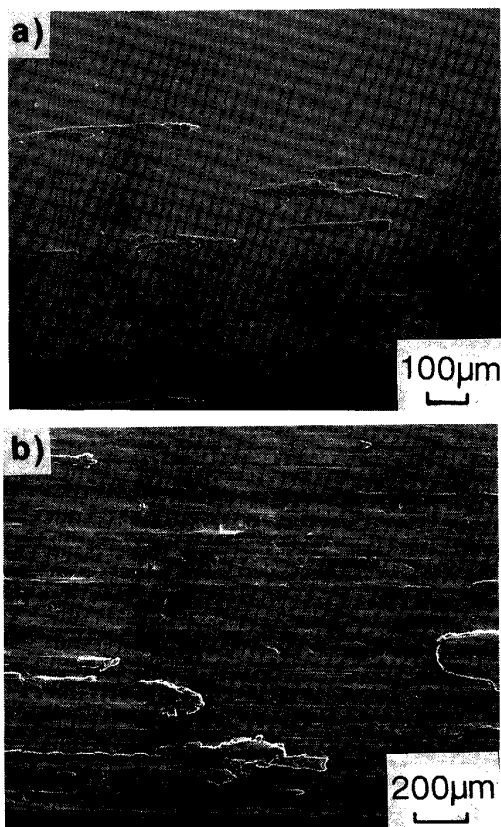


Fig. 6. Wear test results of high pressure test (Test B).



a) Laser treated sample
b) Non-treated sample

Photo. 1. Scanning electron micrographs of typical wear surface (Test B).

時には試験片ごとの表面状態のばらつきがあり、摩耗の進行と共に表面状態が一定になったためと考えられる。一方レーザー未処理材の摩擦係数は 0.3 程度であり、レーザー処理材の方が摩擦係数が高いこともわかる。

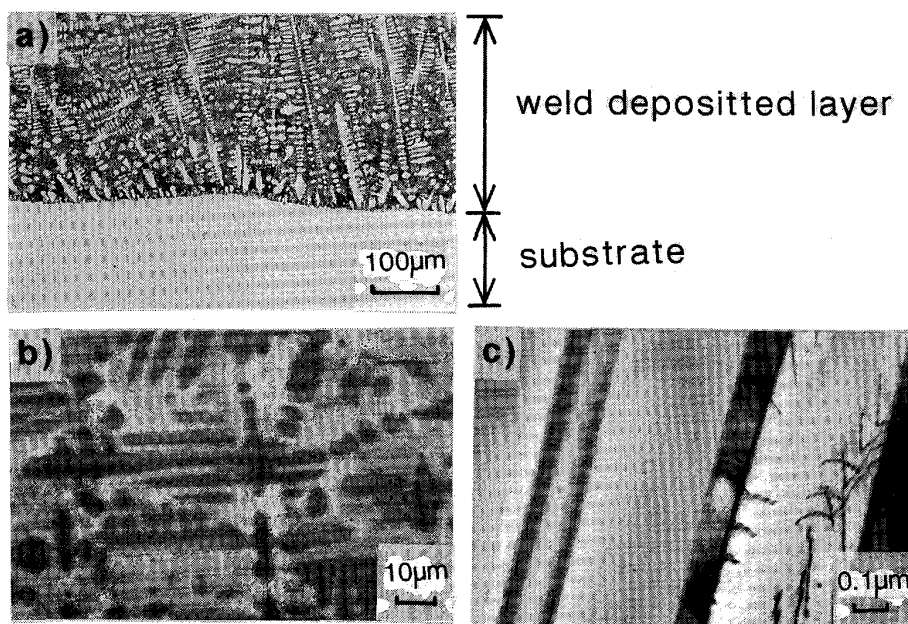
次に摩耗試験後の試験片表面状態の観察結果について述べる。Photo. 1 にはテスト B の試験後の試験片表面の SEM 観察結果を示した。同図 a) に示したレーザー処理材では摺動痕が比較的目立たないが、同図 b) に示したレーザー未処理の材料では顕著な摺動痕が一面に見

られる。またレーザー未処理材では処理材に比べて大きな摩耗粉が多数凝着しているのが観察される。これらの観察結果から、テスト B の試験条件においてもレーザー処理によって摩耗速度が小さくなっていると考えられる。

3.2 組織観察結果

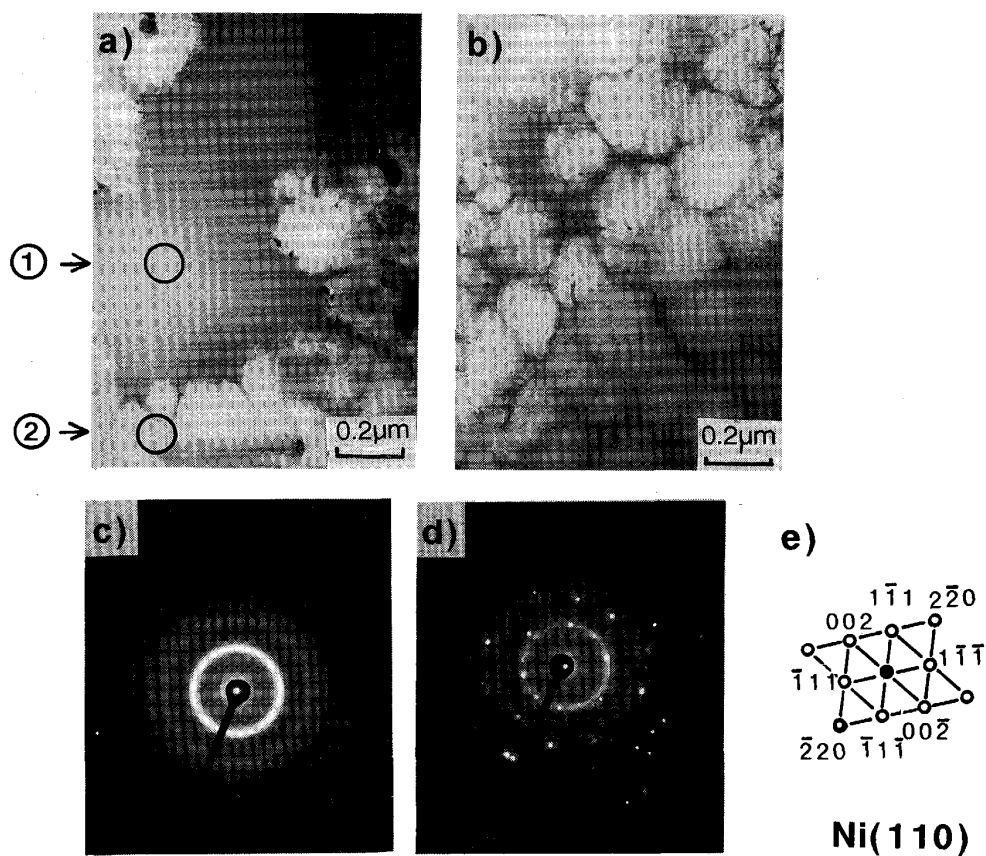
次に組織観察の結果について述べる。Photo. 2 にはレーザー処理前の組織写真を示した。同図 a) には光学顕微鏡写真を示したが、基板上に見られる PTA 肉盛層はほぼ均一な組織となっていることがわかる。またこの肉盛層の組織は、初晶デンドライト組織と共晶凝固組織とからなっていることがわかる。同図 b) には SEM 写真を示したが、共晶凝固の組織が層状であることがわかる。ここで見られる初晶デンドライト組織は f.c.c. 相、層状組織は f.c.c. 相とほう素化合物相の共晶と思われる¹¹⁾。同図 c) には共晶部分の TEM 写真を示したが、凝固組織であるために転位密度が非常に低いことがわかる。

次にレーザー処理層の組織について述べる。レーザー処理層の組織観察はすべて TEM で行った。Photo. 3 a), b) に代表的な観察結果を示した。いずれも 2 相からなる組織であることがわかる。そこで電子線回折による解析を行った。同図 a) の①の部分の回折パターンを同図 c) に示したが、リング状の典型的なハローパターンであり、この相はアモルファス相と思われる。また②の部分についても回折を行い、回折パターンを同図 d) に示した。このパターンは、アモルファス相のハローパターンと結晶質相からの回折スポットが重なっている。結晶質相の解析結果を同図 e) に示したが、Ni 基 f.c.c. 相の (110) 回折パターンであることがわかった。つまりこの領域は、f.c.c. 相の境界に薄いアモルファス相が存在した状態であることがわかった。また同図 b) も a) の領域②と同様な組織であることから、レーザー処理層は比較的広いアモルファス単相の領域と、粒界に薄いア



- a) Optical photo microscopy of the PTA welded layer
 b) SEM microscopy of the welded layer
 c) TEM microscopy of the welded layer

Photo. 2. Microstructures of the specimen before laser treatment.



- a), b) TEM microscopy
 c) Diffraction pattern from area ① in Photo. a)
 d) Diffraction pattern from area ② in Photo. a)
 e) Results of pattern analysis of pattern d)

Photo. 3. Microstructures and diffraction patterns of laser treated layer.

モルファス相を有する f.c.c. 相が混在していることがわかった。

3.3 摩耗試験後の組織観察結果

摩耗試験後の組織観察はテスト B の試験材料を用いて行った。Photo. 4 にはレーザー処理材の摩耗試験後の組織写真を示した。同図から、アモルファス相は試験後も残存していること、結晶質相には転位が多量に導入されていることがわかる。また二つの相の境界が複雑な形に変化していることがわかる。これは、アモルファス相による応力緩和の結果であると考えられるが、この点については後で考察する。

Photo. 5 にはレーザー未処理の材料における摩耗試験後の組織を示した。やはりこの場合においても多量の



Photo. 4. Microstructure of laser treated layer after wear test (Test B).



Photo. 5. Microstructure of laser non-treated sample after wear test (Test B).

転位が導入されているのが観察されるが、板状のほう素化合物相には転位はあまり導入されておらず、そのためにその周囲の f.c.c. 相においては、化合物相との境界近傍に転位が集積していることがわかる。

4. 考 察

4.1 レーザー表面改質による耐焼付性改善について

実験結果において述べたように、本合金はレーザー処理によって耐焼付性が大幅に改善されている。一般に焼付現象は、凝着摩耗における重摩耗と考えられており、摩耗粉が集積して大型の移着粒子になり、摩擦抵抗が急増して試験機の駆動力を上回った状態のことと考えられている¹²⁾。今回の実験の摩耗形態は凝着摩耗であり、試験後の試料表面の観察結果から、レーザー処理によって移着粒子の数が減少し、なおかつ大きさも小さくなっていることが確認された。従って、今回の実験で観察されたレーザー処理による耐焼付性の改善も、摩耗速度の減少が原因と考えて良いと思われる。ところで摩耗速度は硬さと相関があり、硬さが高いほど摩耗速度は減少することが一般に知られており¹³⁾、本実験の結果も硬さの変化で説明できるかどうか検討した。まずレーザー処理材および未処理材の硬さを調べ、Fig. 7 に示した。ここでは室温から 400°C までの硬さを示したが、この図からわかるように室温近傍ではレーザー処理前に HV = 450 程度であるが、レーザー処理によって HV = 900 まで硬化しており、耐摩耗性改善に有効であるようにみ

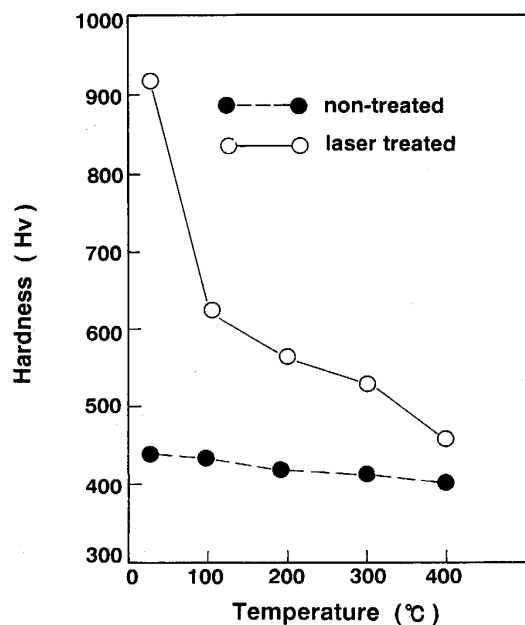


Fig. 7. The effect of laser treatment on the temperature dependence of hardness.

える。しかしレーザー処理材では硬さの温度依存性が大きく、 300°C では $\text{HV} = 550$ 程度まで軟化している。今回の実験ではテスト A は室温で実施したが、テスト B は約 300°C で実施しており、そのいずれの試験においても著しい耐焼付性改善効果がみられたが、Fig. 7 をみると 300°C ではレーザー処理材と未処理材の硬さの差はかなり小さくなっている。また一般に摩耗試験においては局部的に温度の上昇を伴うといわれており¹⁴⁾、実際の摩耗による変形を受けている部分では、さらに硬さの差は小さくなっていると考えられる。従って両者の摩耗特性の差を硬さの違いだけで説明するのは難しい。そこでその原因を明らかにするために摩耗試験後のおの組織について詳細に検討を行った。

まず Photo. 4 に示した試験後の組織を Photo. 3 の試験前のものと比較すると、摩耗試験によって、結晶質相にはかなり高密度の転位が導入されていることがわかる。一方アモルファス相にはまったく変化がみられないが、これはアモルファス相が全く変形していないことを示すものではなく、変形しても組織変化が起これないためと考えられる。このことは、結晶質相とアモルファス相の相界面の形状変化からも推測できる。両相の境界は試験前には比較的平坦であるのに対し、試験後には非常に複雑な形状になっている。摩耗試験前の相界面は、結晶質 f.c.c. 相の凝固が進行している途中の状態から過冷され、残存した液相がアモルファス相として凝固したものと考えられるので、凝固時の固液界面がそのまま保存されている状態と考えられる。従って界面の形状はある程度平坦であると考えられ、Photo. 4 に示したような不規則な界面形状は摩耗試験による変形に起因すると考えられる。このような界面の形状となった原因は次のように考えられる。まず、摩耗時に付与される応力によって結晶内部に転位が発生し、その転位がすべり面にそって移動して結晶とアモルファスの界面近傍に到達するが、界面近傍で堆積せずにアモルファス相界面に抜けていく。その結果として両者の界面に凹凸を生じているのであろう。もしも結晶質内部の転位が界面近傍に堆積してアモルファス相との界面に抜けることができなければ、界面近傍の結晶質内部には転位の集積が観察されなければならないがそのような現象が観察されなかったことも、このことを裏付けていると考えられる。ところで、アモルファス相においては転位による変形ではなく粘性流動による変形を起こすと言われている¹⁵⁾。従って 2 相の界面において変形機構が変化していると考えられるが、上記の観察結果は 2 相の界面で変形が連続的に起きていることを示しており、変形機構の変化は変形の障害

とはなっていない。一方アモルファス相は加工硬化せずその塑性変形能は非常に大きいことが知られている¹⁶⁾。従って塑性変形の一部分をアモルファス相が受け持った場合には結晶質のみの場合よりも大きな変形能を持つことが考えられる。つまりアモルファス相が結晶質相と混在している場合には、結晶質内部に発生した転位がアモルファス相に吸収され、加工硬化や歪みの集中によるクラックの発生を阻止していると考えられる。またアモルファス相は結晶構造に起因する特定のすべり面をもたないため、隣接する結晶の特定のすべり面から多量の転位が流れ込んでもその応力は 1 か所に集中せず、分散してしまうためにアモルファス相内部に歪みが分散されるかたちになっていると考えられる。

以上述べてきたことから、レーザー処理によって耐摩耗性が向上する機構としては、結晶質相の内部で発生し界面まで移動してきた転位による歪みがアモルファス相に分散されてしまうために転位の集積による応力集中がおこりにくく、界面でのクラック発生がおさえられること、また同様な理由によって結晶質内部での加工硬化速度が低くおさえられるため、結晶質内部でのクラック発生もおさえられること、またアモルファス相自体の塑性変形能が大きく、アモルファス相が変形を吸収してクラックを発生しにくくしていることが考えられる。

一方、比較材として用いたレーザー未処理材の試験後の組織についても検討を行った。Photo. 5 からわかるようにレーザー未処理材では f.c.c. 相と化合物相が混在しているために、変形が不均一になっている。たとえば f.c.c. 相中の転位は化合物との相界面に集積しており、界面に応力集中が起きていることを示している。化合物相内部には転位はほとんど観察されず、ごく限られた場所で化合物相を横切る形の変形がおきている。つまりレーザー処理材の場合と異なり、化合物相が転位をブロックするために、f.c.c. 相に発生した転位が両者の界面に堆積し、これがクラック発生を容易にしているのではないかと考えられる。このような変形は炭素鋼のパーライト組織の変形時に見られる変形組織と類似のものであり¹⁷⁾、同様な機構によってクラックが発生するものと考えられる。

5. 結 論

Ni-Cr-Mo-B 合金を母材表面に肉盛溶接し、さらにその表面をレーザーで照射して急速に溶融、凝固して表面改質処理を行い、摩耗特性の評価を行った。その結果以下のことがわかった。

(1) レーザー表面改質処理材を用いて凝着摩耗条件に

おける摩耗試験を行った結果、摩耗特性の大幅な改善が可能であることが判明した。

(2)この原因は、レーザー処理による硬さの上昇のみが原因ではなく、アモルファス相と結晶質相 (f.c.c. 相) の混合組織となっていることが原因と考えられる。

(3)摩耗試験で f.c.c. 相に生じた転位はアモルファス相によって吸収され、界面での応力集中や結晶質相の加工硬化を緩和し、クラックの発生を抑制するものと考えられ、そのために摩耗速度が減少したものと思われる。

文 献

- 1) K. ASAMI, T. SATO and K. HASHIMOTO: *J. Non-Crystalline Solids*, **68** (1984), p. 261
- 2) H. W. BERGMANN and B. L. MORDIKE: *J. Mater. Science*, **16** (1981), p. 863
- 3) K. MIYOSHI and D. BUCKLEY: *Wear*, **110** (1986), p. 295
- 4) K. U. SUDARSAN, N. CHANDRAN and K. CHATTOPADHYAY: *Acta Metall.*, **35** (1987), p. 1463
- 5) D. H. LEE and J. E. EVETTS: *Acta Metall.*, **32** (1984), p. 1035
- 6) K. MIYOSHI and D. BUCKLEY: *Thin Solid Films*, **118** (1984), p. 363
- 7) N. DOLEZAL and G. HAUSCH: *Rapidly Quenched Metals*, **2** (1984), p. 1767
- 8) D. G. MORRIS: *Rapidly Quenched Metals*, **2** (1984), p. 1775
- 9) K. MIYOSHI and D. BUCKLEY: *Proc. JSLE Int. Tribology Conf.* (1985), p. 251
- 10) T. SOSHIRODA: *Proc. 1st Int. SAMPE Symposium* (1989), p. 809
- 11) 大森慎一郎: 粉体および粉末冶金, **33** (1986), p. 57
- 12) 三科博司, 笹田 直: 潤滑, **25** (1980), p. 405
- 13) 山田俊宏, 佐々木敏美: 日本金属学会誌, **39** (1975), p. 1199
- 14) R. D. HAWORTH: *Trans. ASM*, **41** (1949), p. 821
- 15) D. E. POLK and D. TURNBULL: *Acta Metall.*, **20** (1972), p. 493
- 16) T. MASUMOTO: *Sci. Rep. RITU*, **A26** (1977), p. 246
- 17) A. R. ROSENFELD, E. VOTAVA and G. T. HAHN: *Trans. ASM*, **61** (1968), p. 807