

# レーザー表面溶融処理により形成された 高炭素高合金鋼の急冷凝固組織とその焼戻し挙動

関 勇一\*・芦田 喜郎\*

Microstructure and Tempering Behavior of Rapidly Solidified Layer  
of High C-high-Alloy Steels Formed by Laser Surface Melting

Yuichi SEKI and Yoshio ASHIDA

**Synopsis :** Microstructure and tempering behavior of rapidly solidified layer formed by laser surface melting has been investigated in high C-high alloy tool steels SKH51 and SKD11, and medium C-medium alloy tool steel SKD62.

In SKH51 and SKD11 which contain a large amount of primary carbides even after conventional quenching, solution of alloying elements is promoted by rapid solidification. This results in formation of supersaturated martensite in SKH51 and meta-stable austenite in SKD11.

Subsequent heat treatment at 550°C of rapidly solidified layer leads to extremely high secondary hardening to HV 1100 in SKH51, probably because of the increase of the amount of carbides precipitation.

Heat treatment of rapidly solidified SKD11 at 600°C also leads to hardening from HV500 to HV750 because of decomposition of meta-stable austenite to ferrite+carbide phase and martensite.

In SKD62 in which carbides are almost dissolved in matrix even in conventional quenching, substructure and tempering behavior of rapidly solidified layer is similar to conventionally quenched one.

**Key words :** tool steel; solidification; rapid solidification; laser; meta-stable phase; hardness; secondary hardening; tempering behavior.

## 1. 緒言

レーザーは非常に高いエネルギー密度を有するため、短時間の照射により材料の表層部のみを溶融ならびに急冷凝固させることができる。このようにして得られた急冷凝固組織は一種の準安定組織となり、通常の熱処理組織に比べて一次炭化物の形態や合金元素の固溶量、結晶粒径などの点でかなりの違いが期待される。また、ロール法やアトマイズ法など他の急冷凝固手段では、バルク体に成形する際、焼結などの加熱過程を経る必要があるのに対し、レーザー法の場合は加熱過程を経ることなく構造部材への適用が図れるという特長がある。一方、高速度鋼や冷間工具鋼などの合金工具鋼は一般に多量のCと炭化物形成元素を含んでおり、通常の焼入れではこれらの炭化物が未固溶の粗大炭化物（以下、一次炭化物と総称する）としてマトリクス中に分散した状態にあることが多い。このような鋼種に急冷凝固を施すと一次炭化物を構成している合金元素の固溶量が増大し、急冷凝固組織ならびにその後の焼戻し挙動が大きく変化する可能性がある。高速度鋼の急冷凝固組織については、これまでいくつかの研究<sup>2)~7)</sup>がなされているが、一次炭化物の固溶量の増大とその後の焼戻し挙動の変化という

観点からの研究例はあまり見当たらない。また、同じく多量の一次炭化物を含む冷間工具鋼の急冷凝固についてもほとんど研究例がない。

そこで本研究では、一次炭化物の量および種類の異なる3種類の合金工具鋼を取り上げ、レーザー表面溶融処理により形成される急冷凝固層の組織とその焼戻し挙動について検討した。

## 2. 実験方法

供試材として多量の一次炭化物を含む高速度鋼SKH51と冷間工具鋼SKD11、ならびに比較材として通常の焼入れにより炭化物がほぼマトリクスに固溶するSKD62の3種類を用いた。その化学組成をTable 1に示す。いずれも5mm<sup>t</sup>×60mm<sup>w</sup>×200mm<sup>l</sup>の板に機械加工した後、SKH51は1230°C

Table 1. Chemical Composition of Steels. (mass%)

|       | C    | Si   | Mn   | P     | S     | Cr    | Ni   | Mo   | W    | V    | Fe   |
|-------|------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| SKH51 | 0.95 | 0.28 | 0.32 | 0.026 | 0.012 | 4.17  | 0.16 | 4.89 | 5.84 | 1.83 | Bal. |
| SKD11 | 1.51 | 0.29 | 0.43 | 0.024 | 0.003 | 11.75 | 0.14 | 0.91 | 0.02 | 0.28 | Bal. |
| SKD62 | 0.38 | 0.97 | 0.41 | 0.025 | 0.006 | 4.99  | 0.17 | 1.21 | 1.13 | 0.35 | Bal. |

平成6年8月11日受付 平成7年1月13日受理 (Received on Aug. 11, 1994; Accepted on Jan. 13, 1995)

\* (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., Takatsukadai Nishi-ku Kobe 651-22)

にて20分, SKD11およびSKD62は1025°Cにて1時間真空中で加熱保持後窒素ガス冷却により焼入れを行い(焼入れ温度から100°Cまでの平均冷却速度: 約110°C/分), その後, 表面を400番のエメリー紙で研磨したものを試験片とした。

用いたレーザー発振装置は, Spectra Physics社製の5kW級炭酸ガスレーザー発振装置で, 出力3~5kW, 走査速度7m/分の条件で試験片表面にレーザーを照射した。また, ビーム照射と同時に試験片表面にArガスを吹きつけ, 酸化を極力おさえた。

以上の方法で得た急凝固層の断面組織を光学顕微鏡で観察するとともに, 急凝固層から作製した薄膜試料を用いて, 透過型電子顕微鏡(TEM)にて下部組織の観察を行った。また, TEM-EDXにて合金元素の特性X線強度を測定し, 合金元素の固溶挙動を推定した。焼戻し挙動の検討は, 急凝固層を500~700°Cで1時間の熱処理を施したもののについて, 硬さ変化, 残留オーステナイト量の変化, 組織変化を調べるにより行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 急凝固層の形状および断面硬さ変化

Fig. 1に急凝固層の断面形状の例(SKD11, 出力4kW)を示す。急凝固層の断面はビーム中心部が深くなった碗状となっている。その最大深さは鋼種にはほとんど依存せず, 出力によって決まってくる。すなわち, 出力が3kWの場合で約600~700 $\mu$ mの深さの急凝固層が, また出力が4kW, 5kWの場合では約1000~1200 $\mu$ mの急凝固層が得られている。その内部には約100~200 $\mu$ mの再焼入れ層が存在し, さらにその周囲に焼戻しを受けた熱影響層が認められる。急凝固層の幅も鋼種によってほとんど変わらず, 出力3kWで約1mm, 出力4kWおよび5kWの場合で各々約1.3mmおよび1.5mmである。

Fig. 2に出力4kWでレーザー照射した時に形成される急凝固層の断面硬さ変化を示す。SKH51およびSKD62は通常の焼入れを行った母材とほぼ同等のそれぞれHV900および

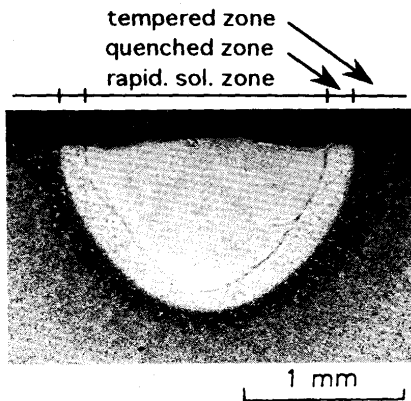


Fig. 1. Cross-sectional micrograph of surface melting zone of SKD11. (4kW)

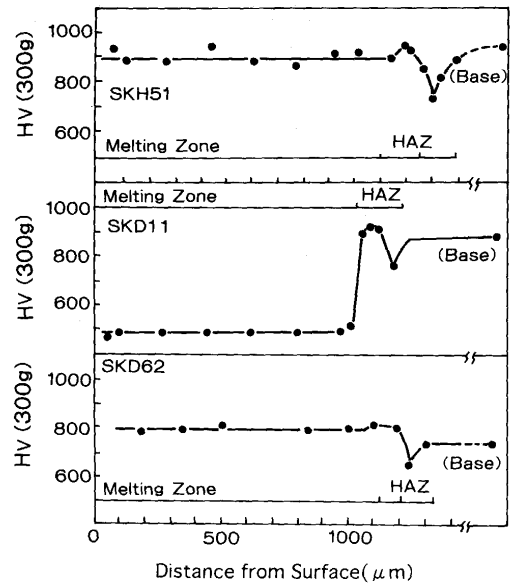


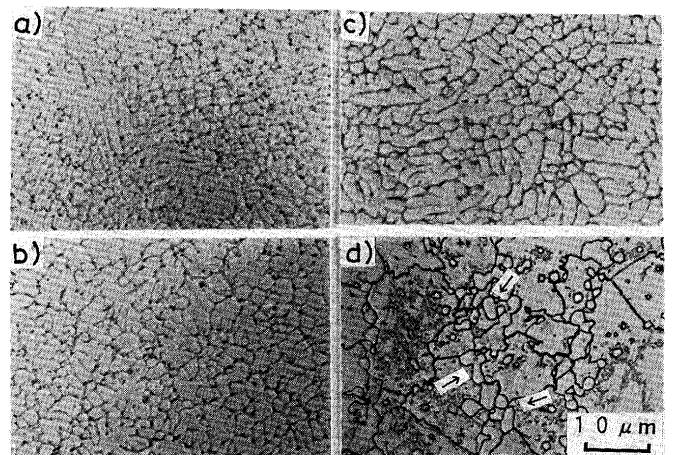
Fig. 2. Cross-sectional hardness from surface to substrate. (4kW)

HV800程度の硬さが得られているのに対し, 最も炭素含有量の多いSKD11は後述するようにマトリクスの大半がオーステナイト( $\gamma$ )からなるためHV500と母材に比べて著しく低い硬さを示している。これら急凝固層の断面硬さはいずれの鋼種においても表面から内部にかけてほぼ一定である。

#### 3.2 急凝固層の微視組織

##### 3.2.1 高速度鋼SKH51の急凝固層

Fig. 3にSKH51の母材および急凝固層の光学顕微鏡組織を示す。通常の焼入れを施した母材中には, 大きさ2~5 $\mu$ mの一次炭化物が分散しているが, 急凝固層中には非常に細かいデンドライトが観察されるのみで, 粗大な一次炭化物は観察されない。郡司らによって求められたデンドライト二次アーム間隔(S)と凝固速度(R)との関係式(1式)<sup>6)</sup>



→: primary carbides

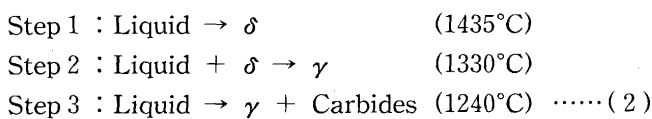
Fig. 3. Optical microstructure of rapidly solidified (a - c) and conventionally quenched (d) SKH51. (a) 3kW (b) 4kW (c) 5kW (d) Conv.Q

をこれらに適用すると、出力が3 kWの場合で $9.1 \times 10^4$ °C/秒、4 kWおよび5 kWの場合でそれぞれ $3.4 \times 10^4$ °C/秒および $2.5 \times 10^4$ °C/秒という非常に早い凝固速度が得られていることがわかる。

$$S = 100 \times R^{-0.28} \dots\dots\dots (1)$$

なお、急冷凝固層中に観察されるデンドライトの間隔は、出力が小さくなるほど狭くなり、従って凝固速度は速くなる傾向にあるが、これは出力が小さいほど溶融部と溶融部/母材界面積の比が小さくなり、また大きな温度勾配がついたために、母材への熱拡散が速くなったためと考えられる。

Fig. 4にこの鋼種の急冷凝固層のTEM組織を示す。デンドライト境界に沿って棒状の炭化物が観察されるがこれらの大半は $M_2C$ 炭化物であり、通常の焼入れ状態で一般的に見られる $M_6C$ 炭化物は認められない。これは、急冷凝固の場合、 $M_6C$ のような複雑な結晶構造を有する炭化物を形成するのは速度論的に困難であり、より単純な結晶構造を持つ $M_2C$ が生成したものと考えられる。一方、マトリクスにはX線解析で約20%の残留 $\gamma$ の存在が確認されたが、Fig. 4に示されるように大半はラスマルテンサイトと双晶マルテンサイトが混在した組織となっている。また、本鋼種を徐冷した時に初晶として晶出する $\delta$ フェライト( $\delta$ )は認められない。これは、急冷凝固により $\delta$ の晶出が抑制されていることを意味しており、極めて興味深い結果である。すなわち、本鋼種の凝固過程は一般に(2)式に示されるように、初晶としてまず $\delta$ が形成され、次いでこの $\delta$ と液相との包晶反応により $\gamma$ が形成されることが知られている<sup>10)</sup>。また、この場合、初晶として形成された $\delta$ と液相との包晶反応は進行が遅く、通常の徐冷材でも初晶 $\delta$ の痕跡がデンドライトコアとして残ることが報告されている<sup>10)</sup>。



従って、液相から急冷しても徐冷した場合と同じように初晶として $\delta$ がまず晶出するのであれば、 $\delta$ が常温まで凍結さ

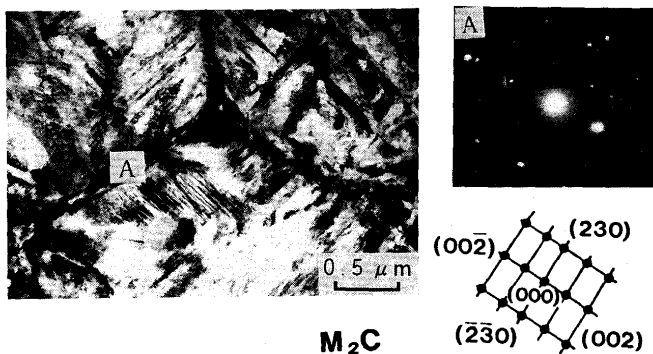


Fig. 4. Transmission electron microstructure of rapidly solidified SKH51. (5kW)

Table 2. Relative intensity of characteristic X-ray of alloying elements dissolved in rapidly solidified(RS) and conventionally(Conv. Q) SKH51.

|         | Cr   | Mo  | W    | V   |
|---------|------|-----|------|-----|
| RS      | 12.1 | 8.5 | 10.0 | 5.8 |
| Conv. Q | 12.1 | 6.6 | 6.6  | 4.5 |

れるかあるいはその痕跡がデンドライトコアとして残るものと考えられるが、本研究では、高温域で初晶 $\delta$ が形成したことを示すこれらの痕跡は全く観察されず、液相から直接 $\gamma$ が晶出した様相を示している。これは、恐らく液相から $\delta$ が晶出するよりも $\gamma$ が直接晶出した方がエネルギー的により安定となる温度域まで急冷により液相が過冷却されたためではないかと考えられる。なお、本鋼種を急冷凝固すると $\delta$ が常温まで凍結されるという報告もある<sup>11)</sup>が、本研究で用いた供試材の化学組成は、この報告にあるもの(Fe-0.85% C-4.2%Cr-1.9%V-5.0%Mo-6.35%W)よりCが0.1%高く、V, Mo, Wといったフェライト形成元素の含有量が少ない。Golczewski等は高速度鋼AISI7 (0.9%C-1.7%W-8.3%Mo-4%Cr-2%V)の $\delta$ 晶出開始温度と液相+ $\delta$ → $\gamma$ の包晶開始温度を熱力学計算により求めている<sup>12)</sup>が、その結果によるとC量が0.1%増加することにより $\delta$ 晶出開始温度は約10°C低下し、液相+ $\delta$ → $\gamma$ の包晶開始温度が約20°C上昇する。若干組成が異なるが、SKH51でもほぼ同様の傾向を示すと考えると $\delta$ の晶出開始温度と液相+ $\delta$ → $\gamma$ の包晶開始温度との差はCが0.1%増加することにより105°Cから75°Cへと約30%ほど狭くなる。またフェライト形成元素が少ないということもこの温度範囲をさらに狭くする方向に働くものと考えられる。本研究においてどの程度の過冷却が得られているかは明らかではないが、この $\delta$ の晶出開始温度と液相+ $\delta$ → $\gamma$ の包晶開始温度の差が小さくなる程、より小さな過冷却で $\gamma$ が液相から直接晶出しやすくなり、このことによって本研究では $\delta$ の生成が抑制されたものと思われる。

Table 2は急冷凝固により得られたマルテンサイトのTEM—EDX結果を通常の焼入れを行ったものと比較したものである。通常の焼入れで添加量のほぼ全量が固溶してしまうCr以外、いずれの元素もFeに対する特性X線強度比は急冷凝固により増加しており、これらの合金元素の固溶量が急冷凝固により増加していることを示唆している。

### 3.2.2 冷間工具鋼SKD11の急冷凝固層

Fig. 5 (a) (b)にそれぞれSKD11の急冷凝固層(5 kW)ならびに母材の光学顕微鏡組織を示す。この鋼種も母材中(b)には非常に大きな一次炭化物( $M_7C_3$ )が存在するが、急冷凝固層中(a)にはSKH51と同じく光学顕微鏡で観察できるような粗大な一次炭化物は認められない。この鋼種の急冷凝固層のTEM組織をFig. 6に示すが、デンドライト間に大きさ約0.2 $\mu$ mの非常に細かい $M_7C_3$ 炭化物が鎖状に連なって観察される。ここで非常に興味深いことは、この鋼種ではマトリ

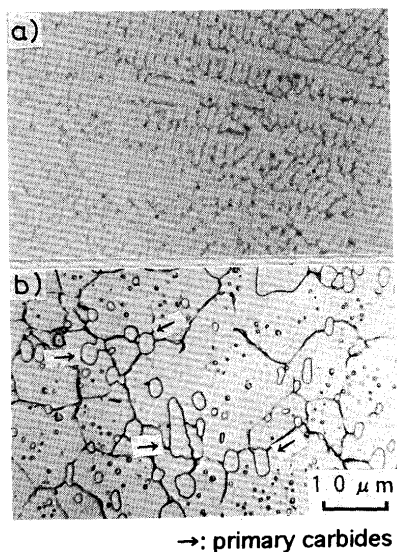


Fig. 5. Optical microstructure of rapidly solidified (a) and conventionally quenched (b) SKD11. (5kW)

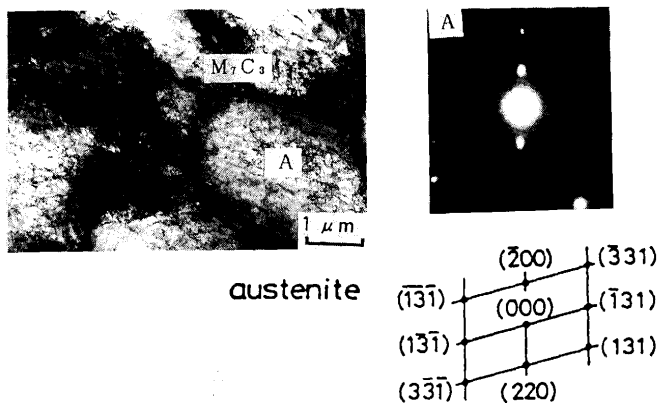


Fig. 6. Transmission electron microstructure of rapidly solidified SKD11. (5kW)

クスの大半(96%)が通常の熱処理では見られない $\gamma$ から成っていることである。しかもこの $\gamma$ 中には急冷時に導入されたと思われる多くの転位が観察され、前述したように母材よりは低い $HV_{500}$ とオーステナイトにしては非常に高い硬さを有している。岩立らによると、ロール法による液体急冷法によってもFe-C-Cr系合金の4~10mol% C(0.9~2.4 mass%)および4~30mol% Cr(4~31mass%)の範囲で同様の準安定な $\gamma$ が得られており、その原因として液体急冷による固相内の変態の抑制とCおよびCrの固溶量の増加による $M_s$ 点の低下という2つの効果を挙げている<sup>13)</sup>。本研究で得られた準安定 $\gamma$ のTEM-EDX結果をTable 3に示すが、通常の焼入れを行った母材のマルテンサイトと比べ、急冷凝固したものではCrの特性X線強度が大きく、Crの固溶量が増加していることを示唆している。Cについての測定はできなかったが、Crの固溶量の増大がCr炭化物の強制固溶によるものであることを考えるとCについてもほぼ同様の結果が

Table 3. Relative Intensity of characteristic X-ray of alloying elements dissolved in rapidly solidified(RS) and conventionally(Conv. Q) SKD11.

|         | Cr   | Mo  | V   |
|---------|------|-----|-----|
| RS      | 14.1 | 1.3 | 0.7 |
| Conv. Q | 10.9 | 1.3 | 0.6 |

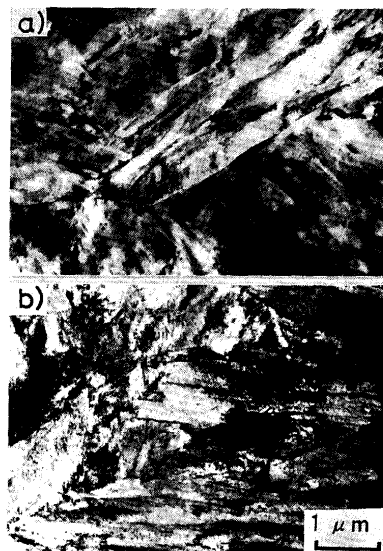


Fig. 7. Transmission electron microstructure of rapidly solidified (a) and conventionally quenched (b) SKD62. (5kW)

得られるものと思われる。冷却速度が速くなくてもマルテンサイト変態が抑制されるとは考え難く、この準安定 $\gamma$ の形成は合金元素(C, Cr)の固溶量の増大による $M_s$ 点の低下が主原因と考えられる。なお、レーザの出力を変化させても下部組織や炭化物の形態にはほとんど変化は認められず、いずれの条件でもマトリクスは高転位密度の $\gamma$ が主体である。一方、通常の焼入れで炭化物がほぼマトリクスに固溶するSKD62においては、Fig. 7に示すように、急冷凝固層の下部組織は通常の焼入れを施したものと同様ラスマルテンサイトからなっており、SKD11のように $\gamma$ が急冷凝固によって大きく増加する傾向は見られない。

### 3・3 急冷凝固層の焼戻し挙動

Fig. 8にSKH51の母材および急冷凝固層を500~700°Cの温度で1時間の焼戻しを施した場合の硬さの変化を示す。通常の焼入れを行ったものでも、500~600°Cの温度域で焼戻しを行うと、焼戻し二次硬化が起こっているが、この温度域で急冷凝固層を焼戻すとさらに大きな焼戻し二次硬化が認められる。特にピークを示す550°C×1時間の焼戻しによって $HV_{1100}$ という通常の熱処理では達成不可能な著しく高い硬さが得られる。この鋼種の焼戻し二次硬化は、通常、焼入れによってマルテンサイト中に固溶したC, Mo, W, Vが焼戻し時に $M_2C$ やVC炭化物となって整合析出するため起こるといわれている<sup>14)</sup>。従って、この焼戻し二次硬化の

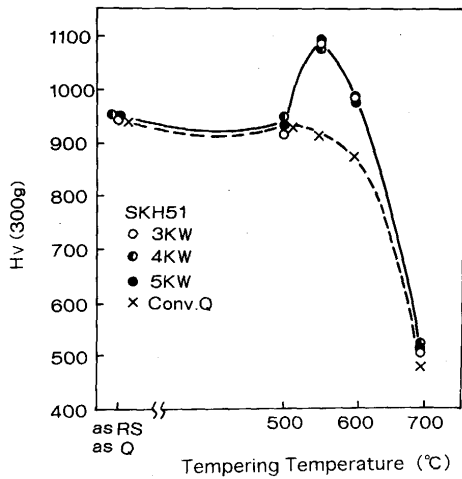


Fig. 8. Vickers hardness of rapidly solidified and conventionally quenched SKH51 before and after tempering at 500~700°C for 1h.

度合いは、焼戻し時のこれらの炭化物の析出量によって決まってくるが、焼戻し時の合金元素の平衡固溶量は急冷凝固によって大きく変わるとは考えられず、析出量は焼入れ時の合金元素(C, Mo, W, V)の固溶量によって決まってくるものと思われる。急冷凝固層中には、Mo, W, Vが通常の焼入れを施したものより多く固溶しており、またこれらの固溶量の増加が一次炭化物の分解によるものと考えられるとCの固溶量も増加しているものと思われるが、このことが焼戻し時の炭化物の析出量を増大させ、本鋼種で大きな焼戻し二次硬化が得られた原因と考えられる。

Fig. 9はSKD11の焼戻し(時効)に伴う硬さ変化を示したものである。本鋼種の焼戻し硬化挙動はSKH51とはかなり異なった挙動を示す。すなわち、前述したように凝固ままでは母材よりもかなり低い硬さを示しているが、母材が軟

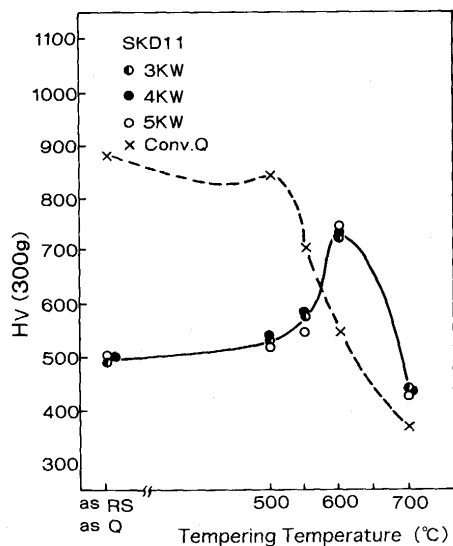


Fig. 9. Vickers hardness of rapidly solidified and conventionally quenched SKD11 before and after tempering at 500~700°C for 1h.

化を示す600°C付近での焼戻し(時効)により硬さが著しく増加する。Fig.10は、本鋼種の焼戻し(時効)に伴うγ量の変化を示したものである。凝固ままの状態では約96vol%のγが存在し、それは500°Cまでは安定である。しかし、500°C以上に加熱すると急激に分解し、600°Cで完全に分解してしまう。Fig. 9の硬さが上昇する温度とFig.10のγが分解する温度がほぼ一致することから、この鋼種の硬さの増加は主にγの分解に起因したものと考えられる。Fig.11は、最高硬さを示す600°C×1時間の熱処理を施した急冷凝固層の光学顕微鏡組織であるが、このなかには黒く見える相と白い相が観察される。Fig.12のTEM組織に示すように、Fig.11の光学顕微鏡組織に見られる黒い相は、フェライト+M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>炭化

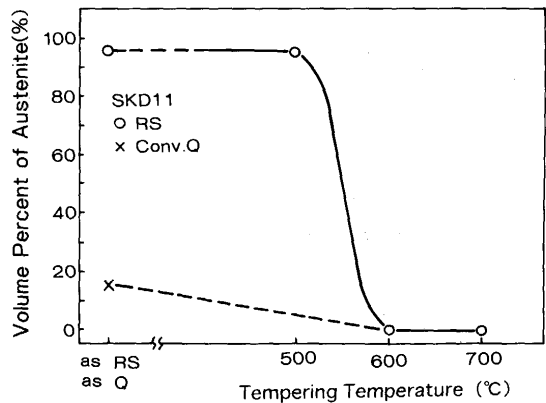


Fig. 10. Volume percent of austenite in rapidly solidified and conventionally quenched SKD11 before and after tempering.

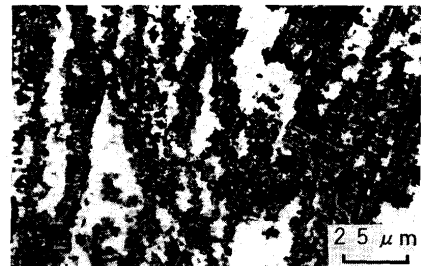


Fig. 11. Optical microstructure of rapidly solidified SKD11 after heat treatment at 600°C for 1h. (5kW)

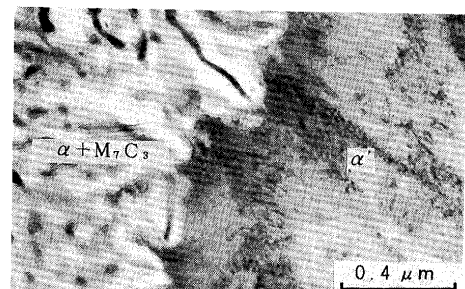


Fig. 12. Transmission electron microstructure of rapidly solidified SKD11 after heat treatment at 600°C for 1h. (5kW)

物であり、また白い相は凝固状態で見られたような $\gamma$ ではなく、マルテンサイトである。すなわち、急冷凝固によって生成した $\gamma$ は600°Cでの熱処理によりその一部がフェライトと $M_7C_3$ に分解し、次いで残った $\gamma$ も過飽和に固溶したCとCrが炭化物として析出することにより不安定化し、熱処理後の冷却過程でマルテンサイトに変態したものと思われる。硬さ試験によると、これらの相はいずれもHV700以上という高い硬さを持っており、これらへの相変態により硬さ上昇が生じたものと思われる。

一方、母材中にほとんど一次炭化物を含まない熱間工具鋼SKD62の焼戻しに伴う硬さ変化は母材とはほぼ同じ挙動を示し、特に急冷凝固の効果は認められない。

#### 4. 結言

一次炭化物の種類および量の異なる3種類の合金工具鋼を用いて、その表面にレーザ表面溶融処理を施し、得られた急冷凝固相の組織および焼戻し挙動について検討した。得られた結果をまとめると以下の通りである。

(1)出力3~5 kWのレーザを速度7 m/分で表面に照射すると深さ600~1200 $\mu$ m、幅1~2 mmの急冷凝固層が形成される。デンドライト二次アーム間隔から求めたそれらの凝固速度は10<sup>4</sup>/秒台と見積もられる。

(2)高速度鋼SKH51にこのような急冷凝固を施すと通常の焼入れよりもMo, W, Vなどの合金元素が過飽和に固溶したマルテンサイトが形成され、焼戻しによる二次硬化が

増大する。

(3)高速度鋼よりも多量の一次炭化物を含むSKD11では、急冷凝固状態で準安定なオーステナイトが形成し、再加熱によるオーステナイトの分解により著しく硬さが上昇する。

(4)一方、一次炭化物をほとんど含まないSKD62では、下部組織および焼戻し挙動とも通常の焼入れを行ったものとあまり変わらず、急冷凝固の効果は特に認められない。

#### 文 献

- 1) 例えばP.J.Oakley : The Welding Institute Research Report, The Welding Institute, Nov. (1980)
- 2) R.Ebner : Euromat 91, Vol.1 (1992), p.115
- 3) S.V.Kajukov : Proc. Int. Conf. New Advances in Welding and Allied Processes, Vol.2 (1991), p.28
- 4) E.A.Loria : J. of Metals, (1984), p.65
- 5) H.F.Fischmeister, A.D.Okazaki and L.Olsson : Powder Metallurgy, **25** (1982), p.1
- 6) I.J.Rayment and B.Cantor : Mat. Sci., **13** (1978), p.15
- 7) I.R.Sare and R.W.K.Honeycombe : Metal Sci., **13** (1979), p.269
- 8) 郡司好喜, 日下邦男, 石川英次郎, 須藤興一 : 鉄と鋼, **59** (1973), p.1089
- 9) H.Maruo, I.Miyamoto, T.Ishida and Y.Arata : Proc. 1st. Int. Laser Processing Conf., Nov. (1981)
- 10) R.H.Barkalow, R.W.Kraft and J.I.Goldstein : Met. Trans., **3** (1972), p.919
- 11) Y.W.Kim, P.R.Strutt and H.Nowothy : Met. Trans., **10A** (1979), p.881
- 12) J.A.Golczewski and H.F.Fischmeister : Z.Metallkd., **84** (1993), p.860
- 13) 岩立孝治, 井上明久, 峯村哲郎, 増本 健 : 日本金属学会誌, **44** (1980), p.245
- 14) C.R.Simcoe and A.E.Nehrenberg : Trans. ASM, **58** (1965), p.378