

黒鉛粉末を用いたレーザーアロイングによる低炭素鋼の表面硬化

山口 拓人, 萩野 秀樹, 武村 守

大阪府立産業技術総合研究所
(〒594-1157 大阪府和泉市あゆみ野 2-7-1)

Surface Hardening of Low Carbon Steel by Laser Alloying with Graphite Powder

YAMAGUCHI Takuto, HAGINO Hideki and TAKEMURA Mamoru

(Received April 12, 2011)

Laser alloying using graphite powder was carried out to increase surface hardness of low carbon steel. The relationship between laser irradiated condition and microstructure of alloyed zone was studied. The alloyed zone which had 0.4 mm thickness and 800 HV hardness with no defect was obtained by using optimum laser irradiated condition. From the investigation of the cause of porosity in an alloyed zone, the occurrence of porosity was affected by the content of oxygen of the base material.

Key words : high power diode laser, laser alloying, low carbon steel, carburizing, microstructure

1. 緒 言

レーザーアロイングは、レーザー照射によって局所的に熔融された材料表面に他の元素を混合し、新たな合金層を形成させることで材料表面を高機能化する技術である¹⁾。

本研究では延性や溶接性に優れた低炭素鋼を対象として、レーザーアロイングによって炭素を表面に添加し、高炭素鋼並みの硬さを有する合金層を局所的に形成させる手法を試みた。鉄鋼材料の表面硬化法の代表として浸炭が挙げられるが、これは固相における処理法であり、十分な硬化深さを得るには長時間を必要とする。これに対して本プロセスは母材を部分的に熔融させるプロセスであるため、局所的に浸炭とほぼ同等の硬化層が短時間で得られることを特徴としている。

鋼の表面にレーザーを用いて炭素を供給する手法については、これまでに炭酸ガスレーザー^{2), 3)}や、YAGレーザー⁴⁾を用いた事例が報告されている。また、沓名ら⁵⁾は炭酸ガスレーザーと回転光学系を組み合わせた手法により、幅の広い硬化層の形成を試みている。いずれの報告においても、炭素濃度の高い合金層が表面に形成され、母材よりも硬さが上昇することが確認されている。しかし実用レベルで浸炭と同等の硬さや硬化深さを持つ合金層の形成には至っていない。

レーザーアロイングにおいては合金層に含まれる添加元素の濃度を高精度に制御することが難しく、炭素鋼のようにわずかな炭素濃度の違いで、マイクロ組織や特性が大きく変化する材料への適用は困難であることが予想される。実際、過去の報告においても合金層の炭素量が過剰となることで、浸炭に比べて十分な硬さが得られない場合や、脆化によっ

て割れが発生する場合があることも指摘されている^{2), 4)}。また、急速に熔融凝固させるプロセスであるため、合金層に気孔を含む場合も多いことが報告されている^{2), 4)}。

本研究では主に合金層のマイクロ組織に着目し、炭素供給量やレーザー照射条件との関係を系統的に調査した。その結果、実用レベルで浸炭と同等の特性を持つ無欠陥の合金層を形成させる条件を見出すことができたので報告する。

2. 実験方法

母材は低炭素鋼 S15CK を用いた。母材の化学組成を **Table 1** に示す。母材の表面に粒径約 5 μm の黒鉛粉末をエタノールでペースト状にして塗布し、乾燥させた後レーザー光を照射することで合金層を形成させた。塗布する箇所には、あらかじめ溝加工を施しておき、溝深さを変化させることで塗布するペーストの厚みを変え、供給する炭素量を調整した。

使用したレーザーは最大出力 1 kW の高出力半導体レーザー (Laserline 社製 LDL160-1000) であり、レーザー光はコア径 1 mm の光ファイバにより伝送され、スポット径 1 mm で試料に照射しながらレーザー光を移動させた。レーザー照射部は、大気による酸化を防止するため、アルゴンガスによるシールドを行った。アルゴンガスは口径 6.4 mm のサイドノズルを用いて、レーザー光移動方向に対して前方から流量 30 L/min で供給した。 **Fig. 1** に本実験の模式図を、 **Table 2** に使用したレーザーアロイング条件を示す。

得られた合金層の評価は、断面組織観察と硬さ測定により行った。断面観察は、切断した試料を樹脂に埋め込み、湿式研磨により鏡面仕上げを行った後、3% ナイタルを用いて組織を現出し、光学顕微鏡および走査電子顕微鏡に

Table 1 Chemical composition of substrate (mass%)

	C	Si	Mn	P	S
S15CK	0.13	0.27	0.44	0.007	0.006

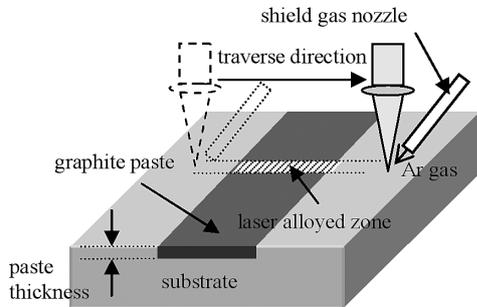


Fig. 1 Schematic diagram of laser alloying

Table 2 Laser alloying conditions

Laser power	720 W
Spot diameter	1 mm
Traverse speed	1 mm/s~10 mm/s
Graphite paste thickness	0.1 mm~0.5 mm
Shield gas	Ar (30l/min)

より観察を行った。硬さはマイクロピッカース硬度計を用い、試験荷重 2.94 N で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 合金層の断面マクロ観察結果

Fig. 2 にレーザーロイング処理を施した後の断面マクロ写真の一例を示す。観察に先立ってレーザー照射部以外の領域に残存した黒鉛ペーストは除去した。レーザー光の送り方向は紙面垂直方向で、図中に示す半円状の領域が、レーザー照射によって溶融した母材と塗布した黒鉛が混合して生成した合金層である。合金層周囲の白く見える領域は、溶融温度には達していないが、レーザー照射時の熱影響によってマルテンサイト変態を起こした領域であり、母材(フェライト/パーライト組織)とは組織が異なるためにコントラストの違いが現れている。この領域にも溶融池から炭素が拡散していくと考えられるが、レーザーロイングにおいては高温での保持時間が極めて短いため、固体中の炭素の拡散距離はわずかである。このため本研究では、母材が溶融した領域をレーザーロイングによって生成した合金層として扱うこととする。

合金層の幅と深さの変化を、レーザー送り速度と黒鉛ペーストの厚さの変化で整理した結果を **Fig. 3** に示す。得られた合金層の幅は 1.5 mm~2.5 mm の範囲であり、深さは 0.4 mm~0.9 mm の範囲であったが、ともに、レーザー送り速度の増加に伴って減少していることが確認できる。これはレーザー送り速度が大きい方が、入熱量が小さく、溶融領域

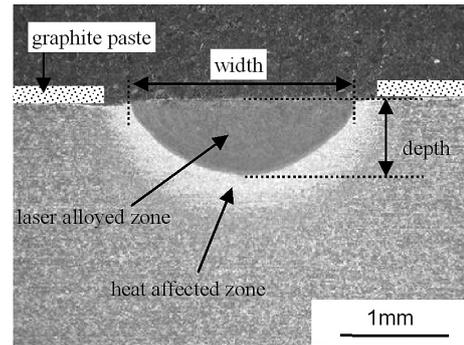


Fig. 2 Cross section of laser alloyed zone (paste thickness 0.25 mm, traverse speed 2 mm/s)

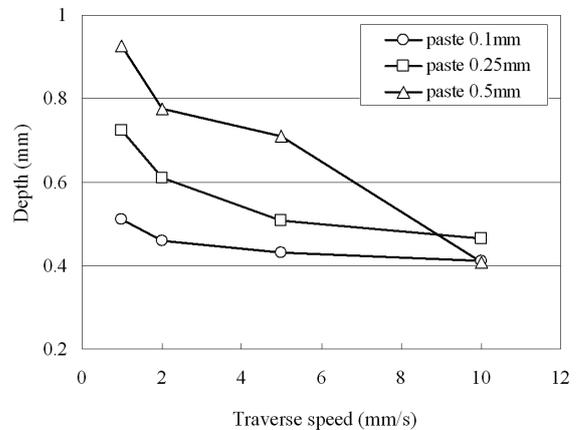
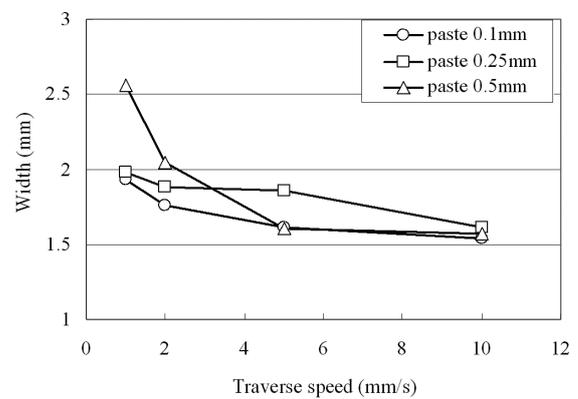


Fig. 3 Relationship between size of laser alloyed zone and traverse speed

が小さくなるためと考えられる。

黒鉛ペーストの厚さを増すと、同じレーザー送り速度でも合金層の幅および深さ(以下サイズと記す)が大きくなる傾向が見られ、レーザー送り速度が小さいほどその傾向が強いことがわかる。この原因は次のように推測される。レーザー照射によって表面に形成される溶融池の炭素濃度は塗布する黒鉛ペーストが厚いほど高くなり、炭素濃度の上昇に伴って溶融池の凝固点が低下する。このため黒鉛ペーストが厚いほど凝固が完了するまでの時間が長くなり、その間溶融中への母材の溶解が進行するため、合金層のサイズが大きくなる。一方、レーザー送り速度が大きくなると溶融時間が短くなり、界面での溶解反応が十分に進行せずに凝固

が完了するため、黒鉛ペーストの厚さを変化させても合金層のサイズはあまり変化が見られない。

得られた合金層の硬さ測定結果の例として、黒鉛ペースト厚さ 0.1 mm、レーザ送り速度 2 mm/s でレーザアロイングを施した合金層(幅 1.76 mm、深さ 0.46 mm)の、試料表面から 0.1 mm の位置における幅方向の硬さ分布測定結果を Fig. 4 に示す。比較のため、同一のレーザ照射条件で黒鉛ペーストを塗布せずレーザ照射のみを行った場合の硬さ分布も合わせて示す。合金層が形成された領域の硬さは 800 HV 程度であり、母材と比べて大きな上昇が見られた。一方、黒鉛ペーストを塗布せずに溶融させただけでも母材よりも若干の硬さの上昇が見られる。これはレーザ照射によって母材が溶融しても、母材内部への熱拡散による冷却速度が十分に速く、凝固後にマルテンサイト変態を起こしたためである。しかし硬さは 350 HV 程度と、黒鉛ペーストを塗布した場合と比べて硬さの上昇幅は小さい。マルテンサイトの硬さは炭素濃度に依存することから、黒鉛ペーストを塗布してレーザ照射を行った場合は、母材表面に炭素濃度の高いマルテンサイトが形成されていると考えられる。

合金層の欠陥を調べるために、レーザアロイング処理後の試験片を合金層最表面から 100 μm 研削を行い、染色浸透探傷剤を用いて割れの有無について確認を行った。その結果、本研究で実施した条件下では割れの発生は見られなかった。

また、合金層中の気孔についても S15CK を母材とした場合には確認することはできなかった。しかし後述するように他の母材では、合金層に気孔が存在する場合があります。これについては次節以降において議論する。

以上のように、割れや気孔といった欠陥は確認できなかったが、特定の条件で Fig. 5 に示すようなマクロ的に不均一な合金層が観察された。レーザ送り速度が大きいほど、このようなマクロ的に不均一な合金層になりやすい傾向が見られた。これは溶融池に溶け込んだ黒鉛が、対流によって攪拌され、次第に濃度が均一になっていく過程において、レーザ送り速度が大きい場合には溶融してから凝固までの時間が短いために、十分な攪拌が行われないまま凝固が完

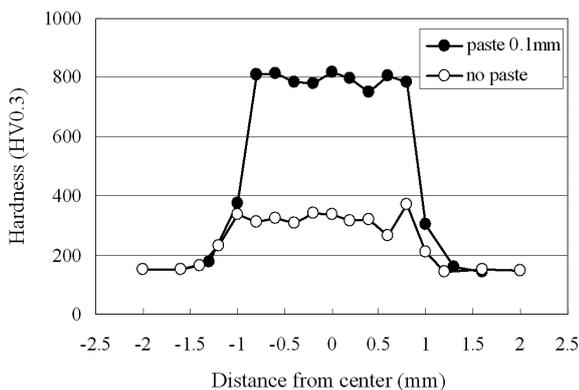


Fig. 4 Hardness profile at 0.1 mm depth from surface (traverse speed 2 mm/s)

了してしまうためと考えられる。

3.2 合金層のマイクロ組織と硬さ分布の変化

黒鉛ペースト厚さが 0.1 mm の場合、レーザ送り速度が小さい条件で Fig. 6(a) に示すようなラスマルテンサイト組織が観察され、レーザ送り速度が大きい条件では Fig. 6(b) に示すレンズマルテンサイトと残留オーステナイト(写真中の白く見える領域)の混合組織が観察された。炭素鋼のマルテンサイトは炭素量に応じてその形態が変化し、約 0.8 mass% を境にそれ以下でラス状、それ以上でレンズ状となることが知られている⁶⁾。また、炭素量の増加にともなってマルテンサイト変態開始温度 M_s 点とともに変態完了温度 M_f 点が低下し、 M_f 点が室温以下になることで残留オーステナイトが生成する。このことから、レーザ送り速度が大きい方が、炭素濃度の高いマイクロ組織へと移行していることが分かる。これは、前節でも述べたように送り速度の増加によって溶け込み深さが減少し、希釈率が小さくなったためと推測される。また、送り速度が最も小さい 1 mm/s の場合には、一部旧オーステナイト粒界に沿ってウィドマンステッテンフェライトなどの拡散変態組織も観察された。これは送り速度の低下により、冷却速度が上部臨界冷却速度(100% マルテンサイト組織が得られる最小の速度)を下回ったためである。

黒鉛ペースト厚さが 0.25 mm の場合にも、Fig. 7 に示すようにレンズマルテンサイトと残留オーステナイトの混合組織が観察された。炭素量の増加によって焼入れ性が上がったため、送り速度が 1 mm/s である Fig. 7(a) の条件でも拡散変態組織は観察されなかった。Fig. 7(b) は Fig. 7(a)



Fig. 5 Inhomogeneous microstructure of laser alloyed zone (paste thickness 0.25 mm, traverse speed 10 mm/s)

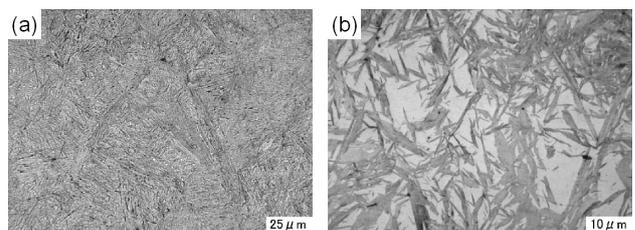


Fig. 6 Microstructures of laser alloyed zone (paste thickness 0.1 mm)
(a) traverse speed 2 mm/s (b) traverse speed 10 mm/s

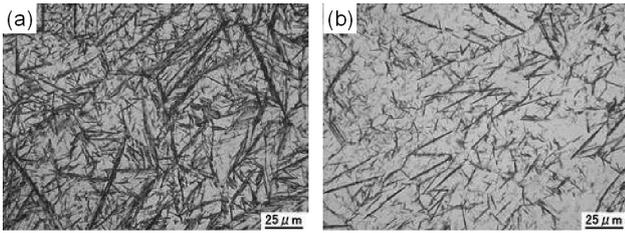


Fig. 7 Microstructures of laser alloyed zone (paste thickness 0.25 mm)
(a) traverse speed 1 mm/s (b) traverse speed 2 mm/s

よりも白く見える領域が多くなっている。これは送り速度の増加で希釈が小さくなり、合金層の炭素濃度が増加し、腐食液であるナイトールで腐食されにくい残留オーステナイトの量が増加したためである。また、レーザ送り速度が 10 mm/s の場合には、Fig. 5 で示したような著しく不均一な組織が見られた。これは、前節で述べたように熔融池内の炭素濃度の不均一さに由来するものであるが、炭素濃度のわずかな差でもマルテンサイトの形態や残留オーステナイト量といった組織的な特徴が変化しやすい濃度領域であったため、このような不均一な組織が得られたと考えられる。

黒鉛ペースト厚さを 0.5 mm まで増加させると、Fig. 8 に示すような混合組織が観察されるようになる。この組織の形成過程は次のように推測される。まず液相から初晶オーステナイトがデンドライト状に晶出し、デンドライト間に残った液相部分が、オーステナイトとセメンタイトに共晶凝固する。その後、熱が温度の低い母材へ急速に伝わることで合金層部が急冷され、初晶オーステナイトの一部がレンズマルテンサイトに変態し、このような混合組織となったと考えられる。レーザ送り速度が 1 mm/s から 5 mm/s の範囲では、同様の混合組織が観察されたが、レーザ送り速度を 10 mm/s まで増加させると、合金層はほぼ全面が共晶凝固で生成したと考えられる層状の組織となる (Fig. 9)。一部に初晶セメンタイトと思われる板状のセメンタイトも観察されることから、この合金層の炭素濃度は共晶点である約 4.3 mass% 以上の過共晶組成まで達していると考えられる。しかし過去の研究^{2),4)}では、初晶セメンタイトが多く生成すると、合金層内に発生する割れが著しく多くなることが報告されており、これ以上合金層の炭素濃度を上げることは実用上好ましくないと考えられる。

以上の結果から、得られたマイクロ組織をレーザ送り速度と黒鉛供給量によって分類した図を Fig. 10 に示す。(a) から (d) の順に炭素濃度の高いマイクロ組織が得られており、図中で右上ほど合金層の炭素濃度が高くなる。

これら四つの代表的なマイクロ組織 (a)~(d) に対応した試料について、試料表面から深さ方向の硬さ分布を測定した結果を Fig. 11 に示す。いずれの条件でも硬さは母材より上昇している。(a) においては 0.4 mm の深さまで約 800 HV の硬さを維持しており、通常の浸炭層の硬さに匹敵する値となっている。一方、(b) や (c) のマイクロ組織が得られ

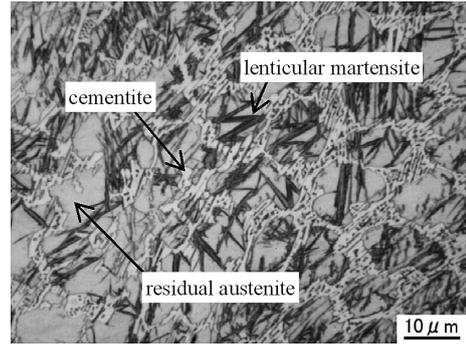


Fig. 8 Microstructure of laser alloyed zone (paste thickness 0.5 mm, traverse speed 2 mm/s)

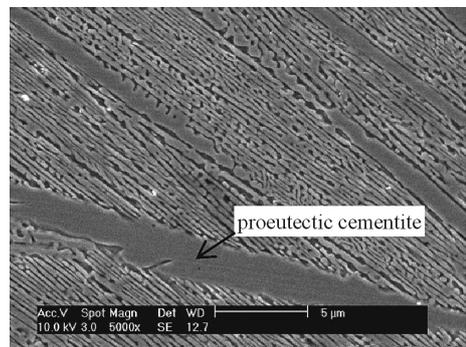


Fig. 9 SEM image of eutectic lamellar structure and proeutectic cementite (paste thickness 0.5 mm, traverse speed 10 mm/s)

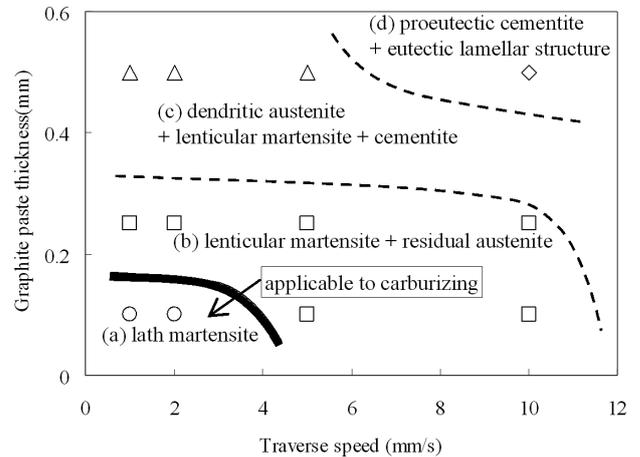


Fig. 10 Relation between microstructure of laser alloyed zone and laser alloying conditions

る条件では、炭素濃度は高くなっているものの、軟質な残留オーステナイトを多く含むため (a) よりも硬さは小さくなっている。(d) においては、硬質なセメンタイトが多量に存在するため、合金層は 1,000 HV を超える硬さとなっているが、粗大な炭化物の存在による脆化が懸念されるため、この合金層の有用性についてはより詳細な検証が必要である。本研究で目標とする浸炭の代替プロセスとしては、(a) の組織が得られる条件に制御することが重要である。

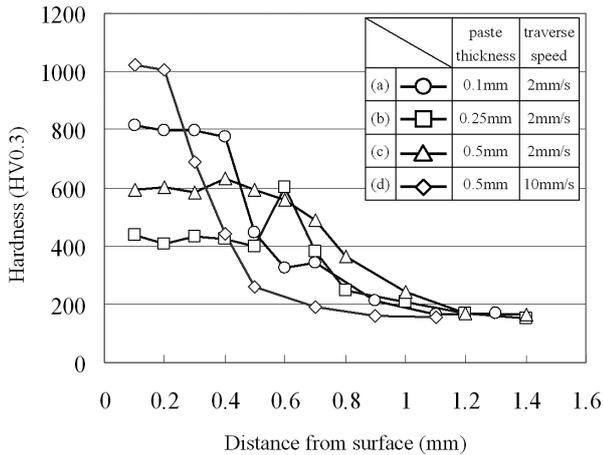


Fig. 11 Hardness-depth profiles

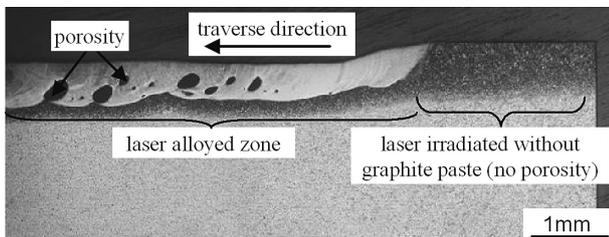


Fig. 12 Longitudinal section of SS400 (paste thickness 0.25 mm, traverse speed 10 mm/s)

3.3 合金層内の気孔形成に及ぼす母材の影響

以上の結果から、S15CK に対しては浸炭と同等の硬化層を形成させることができたが、より安価な材料として市販の軟鋼(SS400)への適用を試みた。その結果、一部の条件で、S15CK では見られなかった気孔が合金層中に形成されることがわかった。

Fig. 12 は、SS400 にレーザアロイング処理を施した後、レーザ送り方向に対して 90° の方向から見た合金層の観察結果(縦断面)である。試料右側は、黒鉛ペーストを塗布しておらず、レーザ照射のみが行われた領域である。ビード外観から表面層は溶融域まで加熱されていることが確認できたが、この領域には気孔の発生は見られず、炭素を供給した領域でのみ気孔が発生していることがわかった。

母材の酸素量を不活性ガス中融解-赤外線吸収法により測定した結果、S15CK では 26 ppm であったのに対し、SS400 では 126 ppm と多くの酸素が残存していることがわかった。一方、ロットの異なる酸素量の少ない軟鋼(酸素量 18 ppm)を母材とした場合には、合金層中における気孔の生成は確認できなかった。

これらの結果から、酸素含有量の高い母材に対してレーザアロイングにより黒鉛を供給すると気孔が発生しやすく

なる傾向があることがわかる。気孔の発生は、供給した黒鉛の炭素が溶融池内で母材に含まれていた酸素と反応して CO ガスが発生したことが原因の一つとして考えられる⁷⁾。本プロセスにおいて、気孔の発生を抑えるためには十分に脱酸された清浄な鋼を母材に使用する必要がある。しかし共存する他の元素も気孔の発生に影響を与えるため、気孔の抑制にはより詳細な検討が必要である。

4. 結 言

本研究では、低炭素鋼の表面にレーザアロイングによって炭素を供給し、浸炭で得られる硬化層に匹敵する無欠陥の合金層を形成させることを目的とし、レーザアロイング条件と合金層の特性を系統的に整理した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 黒鉛ペースト厚さが大きく、レーザ送り速度が小さいほど、得られる合金層のサイズは大きくなる。
- (2) S15CK を母材として、黒鉛ペースト厚さ 0.1 mm、レーザ送り速度 2 mm/s の条件でレーザアロイングを行うと、合金層全面にラスマルテンサイト組織が形成され、硬さ 800 HV 程度の良好な硬さ分布を有する合金層が形成される。
- (3) 使用する母材に酸素が多く残存する場合は、レーザアロイング処理によって形成される合金層内に気孔が発生しやすい傾向が見られる。

謝 辞

本研究は、財団法人天田金属加工機械技術振興財団の援助によって行われた。ここに感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 日本溶接協会表面改質技術研究委員会編：レーザ表面改質の現状と展開 — レーザ表面改質の基礎および文献資料集一、(2001)、日本溶接協会、32。
- 2) Walker, A., West, D.R.F., Steen, W.M. : Laser surface alloying of iron and 1C-1.4Cr steel with carbon, *Metals Technology* **11**, (1984), 399.
- 3) Seki, Y. : Surface Modifications by Laser on Metals, *J. Jpn. Soc. Heat Treat.*, **28-4**, (1988), 247.
- 4) Tayal, M., Mukherjee, K. : Selective area carburizing of low carbon steel using an Nd : YAG laser, *Materials Science and Engineering*, **A174**, (1994), 231.
- 5) Kutsuna, M., Asano, I. : Laser Surface Modification of Steels by Using a Beam Rotating Device, *Rev. Laser Eng.*, **20**, (1992), 786.
- 6) 日本金属学会編：鉄鋼材料(講座・現代の金属学 材料編4)、(1985)、日本金属学会、32。
- 7) 新 成夫：溶接冶金学、(1972)、丸善、67。