



K. Tanaka

工具鋼 SKD61/Cu のレーザ接合造形 - 接合組織および硬さの制御 -

田中 浩司*

1. まえがき

合金工具鋼 SKD61 は、熱間加工やダイカストに欠かせない高級金型用材料である。最近では 3D プリントによる金型部品の試作や、レーザ溶融積層法 (LMD) での付加造形・補修用として、専用粉末が市販されている。著者らは SKD61 粉末を Cu 基板へレーザ接合・積層造形する研究に取り組み、金型冷却に適した複合材を提案した。作製した SKD61/Cu 複合材については、試験片レベルでの各種特性調査のほか、試作したハイブリッド板を鋳型の一部に用いてアルミ合金を鋳造し、その冷却能評価を行った。これら評価については成果報告書¹⁾を参照されたい。

一方で、Cu との接合界面や積層された SKD61 の組織について、伝熱性や硬さなど金型材料の重要特性と関連する材料学的因子を基礎的に研究してきた。SKD61 は Cr, Mo, V, Si を多く含む合金工具鋼であり、極めて優れた焼入れ性だけでなく、焼戻し時に二次硬化する特徴を持つ。しかし固体 Cu を基板として溶着・積層するためには溶融 SKD61 の濡れ性不足や、Cu 液相の侵入と凝固収縮による割れなどの課題が予想される。また LMD では溶融堆積と冷却が繰り返されるため、複雑な熱履歴により硬さが造形方向に不均一になることが知られている²⁾。

SKD61/Cu 複合材は良好な接合状態で造形されるとともに、積層部の硬さを調整する必要がある。本稿では、これら課題に対する添加元素の働きに注目して金属組織を解析し、優れた冷却能をもつハイブリッド金型への応用に資することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 SKD61/Cu 界面模擬材の作製と濡れ性の評価

レーザ接合造形に先立ち、溶融 SKD61 と Cu 基板が 1:1 に混合した組成をもつ界面模擬合金を作製した。SKD61 鋼片、純 Cu 線、純 Ni 線 ($\phi 1.0\text{mm}$) を原料として、SKD61-50wt% (Cu_xNi) [$x=0\sim 50\text{wt}\%$] に調整した試料を各 10g 用意した。高周波誘導加熱装置を使用して Ar ガス雰囲気中で試料を溶融させ、放射温度計により約 1600°C を確認したら 25×25×厚さ 4 mm の無酸素銅板上に滴下した。凝固後の滴下物を切断して組織を観察するとともに、Cu 基板に対する接触角を測定した。

2.2 SKD61 と Cu 基板のレーザ接合造形

造形実験に用いたのはガスアトマイズで製造されたほぼ球状の SKD61 粉末 (大同特殊鋼, 粒度 45~105 μm) である。粉末の化学組成を表 1 に示す。比較として、Si 量を低減して熱伝導率を向上させた HTC50 粉末 (大同特殊鋼, 粒度 45~105 μm) を用いた。

50×110×厚さ 10 mm の無酸素銅板に、吸収率向上のためガラスビーズによるショットブラスト処理を行い、表面粗さを Ra 0.6 μm としたものを基板とした。積層は 1~7 層に分けて行い、Cu 基板上に設置した厚さ 1 mm のアルミ枠内にほぼ一定量の粉末を充填し、オシレーションビーム (スポット径 $\phi 0.22\text{mm}$, 波長 $\lambda=1030\text{nm}$) を照射して行った。走査速度は 5.0 mm/s で、造形サイズは幅 13 mm, 長さ約 30 mm, 高さ約 7 mm の矩形とした。

表 1 SKD61 および HTC50 の化学組成 (wt%)

	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Fe
SKD61	0.38	1.02	0.40	4.92	1.25	0.98	Bal.
HTC50	0.31	0.08	0.41	5.32	1.20	0.40	Bal.

2.3 後熱処理と組織解析

造形材の一部は、SKD61 の焼戻し条件を参考に、 N_2 雰囲気中で 615°C×15 分加熱保持して炉冷する処理を 2 回行った。以後、後熱処理と呼ぶ。

マイクロ組織は断面を研磨し 6%塩化第二鉄-塩酸混合液でエッチングして光学顕微鏡で観察した。またビッカース硬度計 (荷重 300gf) を用いて熱処理前後の積層高さ方向の硬さ分布を 0.1mm 間隔で測定した。

組織中の析出物などさらに微視的な観察・分析のため、再研磨した断面の電解エッチングを行った。電解条件は AA 液 (10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロリド-エタノール) 中、電流密度 25mA/cm² で 10~15s 間である。洗浄、乾燥した後、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察と、電子散乱分光 (EDS) 分析による金属元素の定量を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 溶融 SKD61/Cu 界面組織と濡れ性

図 1 に、界面模擬合金 SKD61-50 (Cu_xNi) の滴下凝固した

* 大同大学 工学部機械工学科 教授

ままの組織を示す。王ら³⁾によると、Fe-Cu 合金に Si を添加すると Fe-Cu の相互作用が大きくなり、液相線以上に溶解度ギャップが上昇して液相分離が起こる。図の (a)SKD61-50Cu では白い液滴状の Cu-rich 相が観察されることから、基本的に SKD61/Cu の熔融接合界面は、Fe リッチな凝固組織から Cu 液相が分離した組織を呈すると考えられる。Ni 添加による変化 (b)~(d) を見ると、凝固方向にそって微細針状化し、Cu-rich 相がしだいに判別し難くなっており、Ni 添加は二液相分離を抑制することが分かる。

実際にレーザで溶着させる場合、界面において SKD61 と Cu 基板が熔融混合する割合は出力によって変化する。試みに (c) の Cu50Ni の添加量を増加させると、図 2 のように滴下試料の接触角は線形的に低下し、濡れ性が向上することが分かった。そこで次節では、第 1 層として Cu50Ni に調整した混合粉末を溶着させ、その上に SKD61 粉末を積層する造形方法と、Cu 基板に直接接合する方法を比較検討した。

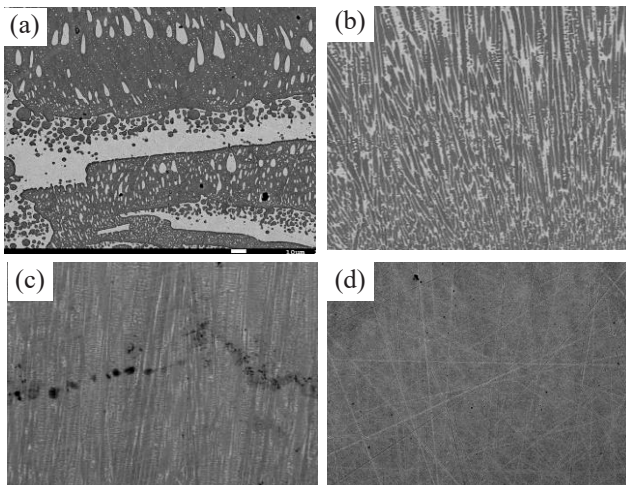


図1 SKD61/Cu 界面模擬材の急冷凝固組織
(a) SKD61-50Cu, (b) SKD61-(Cu20Ni),
(c) SKD61-(Cu50Ni), (d) SKD61-(Cu80Ni)

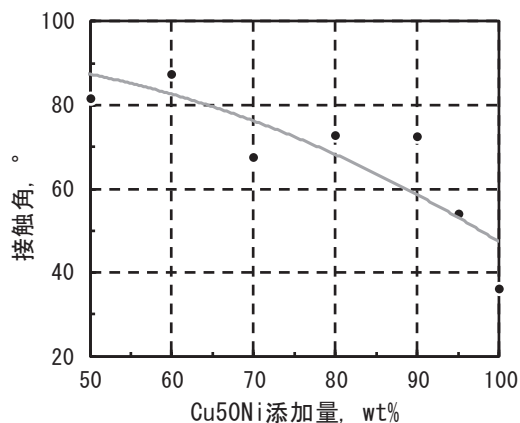


図2 CuNi 添加による接触角の変化

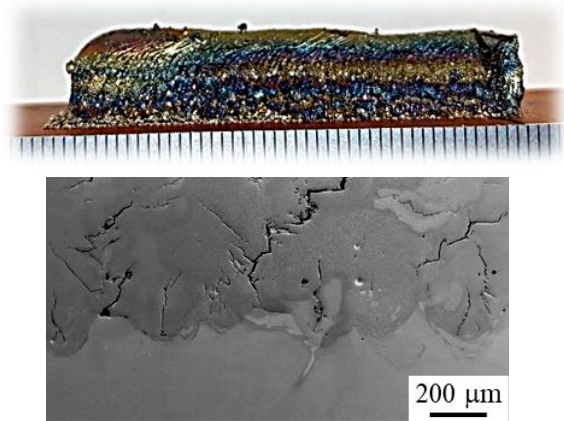


図3 SKD61/Cu 接合造形材の外観と界面付近の組織

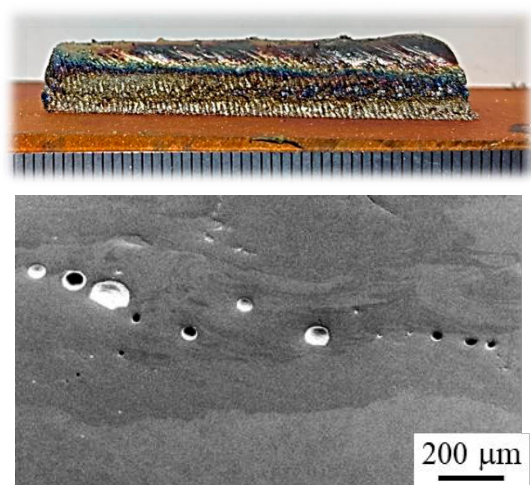


図4 第1層めをCu50NiとしたSKD61/Cu 接合造形材

3.2 Cu 基板へのLMDにおける造形性

図3、図4にSKD61粉末をレーザ積層した試験片の外観と界面付近の断面組織を示す。後者では1層めにCu50Ni混合粉末を用いた。粉末重量あたりの入熱量を調整することにより⁴⁾形状が矩形に近づき、一定の造形性を確保できた。またSKD61粉末の直接積層では界面近くに縦割れが発生しているが、Cu50Niを第1層とすることで濡れ性の向上だけでなく、割れの抑制効果も認められる。ここで用いたCu50Ni合金の熱膨張係数を測定したところ、約 $13.7 \times 10^{-6}/K$ でSKD61とCuの中間にあたることから、冷却時の収縮でかかる熱応力が緩和されたため割れが抑制されたと推定される。

しかしながら第1層のNiがSKD61積層部に混入すると、Ms点低下による残留オーステナイトの発生が懸念され、硬さの面で好ましくない。したがって実用的には、Cu基板の表面処理等により濡れ性を確保することが求められる。以下ではNiによるSKD61の材質変化を排除するため、Cu50Ni層を介さず直接造形した試験片に関する結果を述べる。

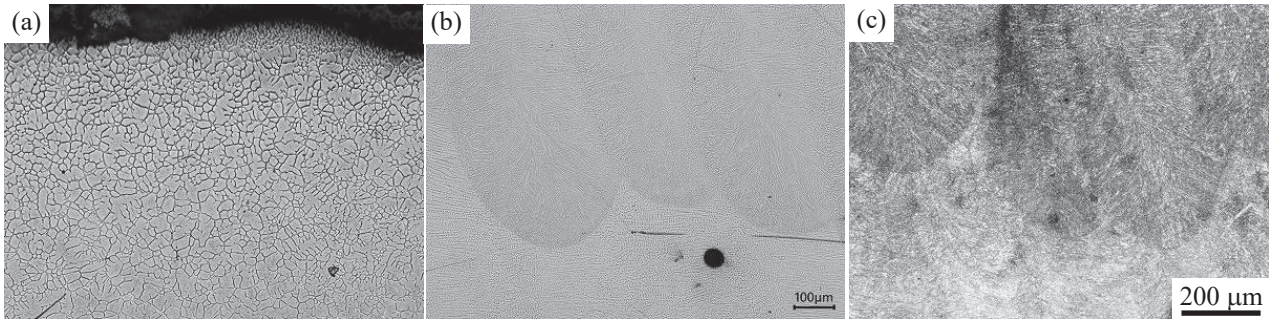


図5 7層を積層したSKD61/Cu接合造形材の組織 (a) 最上層, (b) 上部6-5層め, (c) 下部3-2層め

3.3 SKD61 積層部のマイクロ組織

図5に、SKD61 積層部の高さ方向、すなわち最上層からCu基材との界面に至るマイクロ組織の変化を示す。ほぼ全域においてレーザ走査により形成された熔融池が扇型模様となって残り、その間隔はオシレーションビームの走査間隔(0.5mm)にほぼ一致していた。

最上層(a)ではセル状、その下の(b)第6-5層にかけては微細なデンドライト状の様相が観察され、急冷凝固されたままの組織的特徴が強く認められる。これら上部はエッチングであまり着色されないことから、凝固直後にマルテンサイト変態したままの高温焼入れ組織と見なすことができる。これに対して第4層より下の下部(c)では良くエッチングされており、造形時に複数回加熱されて順次焼戻しされた状態と考えられる。ただし溶着した層の直下では再加熱温度がオーステナイト(γ)域に達し、自然冷却で再びマルテンサイト変態する可能性がある。

図6は3~4層付近で観察された層境界の不連続組織である。右上が熔融地形状を残す上層で伸長した針状組織であるのに対し、接する下層には旧 γ 粒界が認められ、ラスマルテンサイトがランダムな方向に形成されている。 γ 粒径が極めて不均一であり、急加熱により生成した γ の特徴を有していることから、上層からの熱影響を受けて逆変態し再度マルテンサイト変態したことが伺える。

また旧 γ 粒界にそって微細粒子が析出しており、SKD61の高温で安定な炭化物としてVCが考えられる。た

だし A_1 点(約850°C)以下の熱影響も受けているので、通常の焼戻し炭化物も混在しており、次節で詳しく解析する。以上のように、SKD61 積層部は高温焼入れ組織、逆変態を経た再焼入れ組織、およびその焼戻し組織までの層状傾斜構造を呈することが分かった⁵⁾。

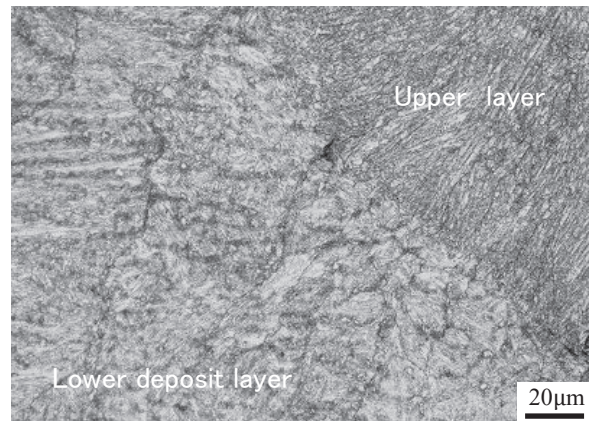


図6 SKD61 積層部における3/4層境界付近の組織

3.4 積層部の硬さ分布と後熱処理による変化

図7は、(a)SKD61および(b)HTC50の各積層部で測定した基板からの高さとの硬さの関係であり、造形のままおよび熱処理後を併記している。造形のままでは、いずれも4層めに相当する高さ4mm以上において平均Hv620程度と、標準的な金型の焼入焼戻し硬さ(H_{RC} 45~50)を大き

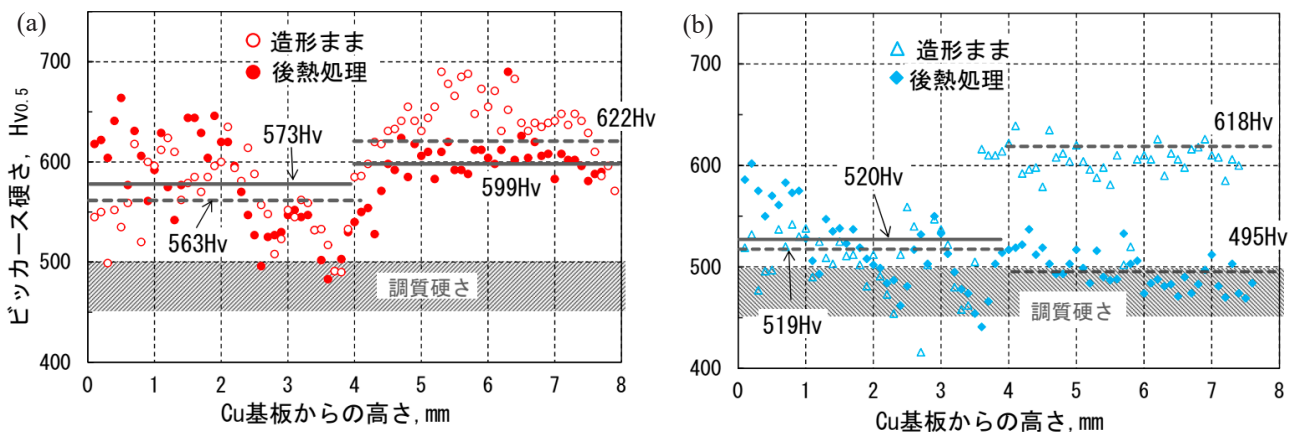


図7 各積層部の硬さ分布と後熱処理による変化 (a) SKD61, (b) HTC50

く上回る。また SKD61 の方が HTC50 より全体的に高硬さになっており、ばらつきも大きい。

4mm 以下の下部でも両鋼のばらつきの差は同様であるが、平均硬さは上部よりも SKD61 で Hv60, HTC50 で Hv100 程度小さい。このようにステップ状の硬さ分布となるのは、前述のように焼入れのままの硬質なマルテンサイト組織が、A1 点以上の熱影響を受けた上部に限って残るためと推定される。

次に後熱処理による硬さの変化に注目すると、SKD61 の上部の硬さのばらつきが小さくなり、平均もやや低下したが依然、調質硬さよりも Hv100 ほど高い。一方、HTC50 の上部の硬さは大幅に低下し、下部を含めた全体の硬さ分布は、基板から 2mm 未満を除いてほぼ Hv500±20 の範囲に均一化しつつある。以上のように SKD61 よりも HTC50 の方が、焼戻し相当の局部加熱を加えることで、造形後に硬さを制御しやすいと言える。

また、最多の熱影響を受ける第 1 層 (1mm 以下) は低硬さを予想したが、いずれの鋼も造形のままの第 1 層に軟化傾向はなく、熱処理後にはむしろ基板に近いほど硬さが増加する傾向が見られる。混入した Cu による析出強化が考えられるが、詳細な理由は不明である。

3.5 微細組織と炭化物の析出形態

今回の HTC50 粉末の Si 濃度は SKD61 の 1/10 であり、熱影響に対する軟化あるいは硬化挙動が異なるはずである。低 Si の熱間工具鋼として DHA™-Thermo (大同特殊鋼) があり、その焼戻温度-硬さ曲線⁶⁾が知られている。焼戻し硬さは、温度の上昇にともない $H_{RC} 50$ 以下までゆるやかに低下するが、500°C から二次硬化して 600°C 焼戻しで SKD61 とほぼ同等になっている。

ここで Si の影響を解析するため、表 1 の SKD61 から Si 濃度のみ 1/10 とした化学組成 (以下 LSi) を設定し、炭化物の種類と平衡モル比を熱力学計算によって求めた。結果を図 8 に示す。まず 850°C 以上の γ 域で平衡する炭化

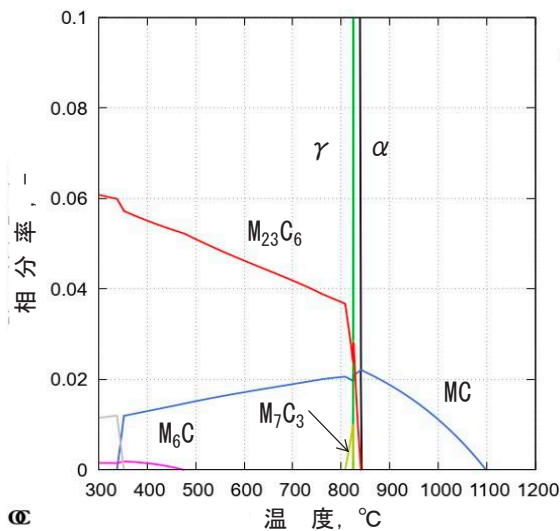


図 8 SKD61 の Si を 0.1% としたときの炭化物の平衡モル分率

物は VC (図の表記は MC) のみで、 α 域の焼戻しで安定な炭化物は $M_{23}C_6$ 、600°C 以下で M_6C が加わる。これら炭化物種の変化は SKD61 と同じであるが、低 Si 化により $\gamma+\alpha$ 2 相域がやや低温側にシフトし、 M_7C_3 量が小さくなることが分かった。

図 9 は、計算結果を頼りに、炭化物に注目して電解腐食後の各積層上部 (第 6 層) と下部 (第 2 層) を SEM 観察した結果である。造形のままの上部 (a), (d) では、いずれも針状のマルテンサイト中に直径 0.3 μm ほどの球状粒子がまばらに存在し、EDS 分析では V が比較的多く検出された。よって上部では溶着後の冷却中に γ 域で VC が析出するが、その後も γ 域に加熱されて熱影響が終わるため炭化物が少ないと考えられる。この様子は下部でもほぼ同様であった。

後熱処理を施すと、上部では焼戻しされた素地組織にそって板状の析出物が数多く認められるようになる。析出物は (b) SKD61 よりも (e) HTC50 で成長しており、後者が大幅に硬さ低下した要因と思われる。図 8 から 615°C の安定炭化物は $VC+M_{23}C_6$ であるが、形状から見てより析出駆動力の大きい M_3C (セメンタイト) と推定する。すなわち SKD61/HTC50 とともに積層上部の硬さ低下は、他の安定炭化物に優先して準安定セメンタイトが析出・成長して固溶炭素量を減少させたためと分かった。

また後熱処理で硬さ変化が少なかった下部 (c), (f) を見ると、上部とは明らかに形状が違う粒子が析出している。EDS 定量分析から粒子中の Cr 原子比を見積ると最大 15at% 程度で、上部の M_3C よりやや高かった。したがって Cr 鋼の代表的な炭化物である $M_{23}C_6$ と推定される。 $M_{23}C_6$ は VC とともに二次硬化に寄与する炭化物である。

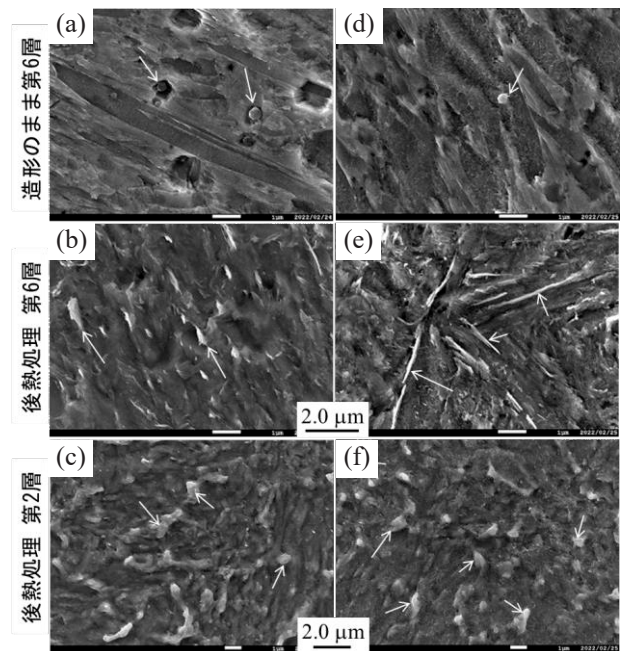


図 9 各積層部の硬さ分布と後熱処理による変化 (a), (b), (c) SKD61, (d), (e), (f) HTC50

造形時、下部は低温の α 域まで繰り返す熱影響を受け、ごく短時間加熱のため析出強化に至らず軟化していくが、615°Cで後熱処理すると焼戻しと $M_{23}C_6$ 析出が同時に進むため、上部ほど硬さが低下しないと考えられる。

以上のように、Si量の異なるSKD61/HTC50の積層部の硬さ分布、ならびに後熱処理の効果についてある程度理解が得られた。しかし実際のLMDで各層が受けた熱履歴は複雑で判然としない。今後、SKD61積層部全体の硬さ分布の制御のためには、累積的に熱影響を与えた時の炭化物析出に関する理解が必要である。

4. 結言

本研究ではLMDによってSKD61をCu基板に接合造形するにあたり、溶着界面の濡れ性改善と割れの抑制にNi添加が、また造形のままの積層部の硬さの低下にSi量が強く影響することを見出した。主な結果を総括する。

- (1) 熔融SKD61/Cuの界面はCu液相が分離しやすいが、Ni添加によって分離は抑えられ、Cu基板への濡れ性が向上した。
- (2) Cu50Ni合金層を介して接合造形したSKD61は、界面近くの割れがほぼ抑制された。
- (3) 積層部は上部と下部でマイクロ組織が異なり、高温焼入れ組織、逆変態を経た再焼入れ組織、およびその焼戻し組織までの層状傾斜構造を呈していた。硬さはSKD61の方がHTC50より全体的に高く、ばらつきも大きかった。
- (4) 615°Cの後熱処理により、HTC50の積層上部の硬さは大幅に低下し、全体の硬さ分布はほぼ $Hv500 \pm 20$ の範囲に均一化した。熱処理後には、上部では板状セメンタイト、下部では $M_{23}C_6$ と見られる粒子が析出していた。

謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団からの一般研究助成により実施した研究に基づいていることを付記するとともに、同財団に感謝いたします。

参考文献

- 1) 田中浩司：天田財団助成研究成果報告書 35(2022), 71-83.
- 2) 宮内 創, 松本 洋明, 横田 耕三：香川県産業技術センター研究報告 19(2019), 21.
- 3) 王翠萍, 劉興軍, 大沼郁雄, 貝沼亮介, 石田清仁：電気製鋼 74-4(2003), 221.
- 4) 田中浩司, 岡良樹, 杉本智紀：銅と銅合金 60-1(2021), 50.
- 5) 児玉勇毅, 中島大吾, 田中浩司：日本熱処理技術協会第92回講演大会概要集(2021), 15.
- 6) 「大同の熱間工具鋼シリーズ DHA™-Thermo: https://www.daido.co.jp/common/pdf/pages/products/tool/dha_thermo.pdf