

実用特殊鋼の炭化物の電解分離による研究 (II)*

(高 C 高 Cr ダイス鋼の炭化物について)

佐藤 知雄**・本田 裕***・西沢 泰二***

STUDY ON CARBIDES IN PRACTICAL SPECIAL STEELS BY ELECTROLYTIC ISOLATION (II) (On Carbides in High C-High Cr Die Steel)

Tomo-o Sato, Dr. Eng., Yutaka Honda and Taiji Nishizawa

Synopsis:

The present report deals with a study on carbides in a high C-high Cr die steel (2.25% C, 12.03% Cr) by electrolytic isolation technique as reported before (J.I.S.I.J. 41, 1955, p 1188).

In the investigation of tempering of the die steel, a specimen (0.59% C, 4.73% Cr) named "matrix steel" was used, of which composition is similar to the matrix of the die steel at 950°C, in order to remove the interference of undissolved carbides in the quenched structure.

The results obtained were as follows:

(1) In the annealed state, carbides in the die steel are $(Cr, Fe)_7C_3$ contained 43.0% Cr, and amounted to about 26 wt %.

(2) With the rise in quenching temperature, the carbides dissolve into austenite and its contents of C and Cr come up to 0.6% and 4.4% respectively, at 950°C.

(3) The carbide precipitated in the steel by tempering at above 650°C is $(Cr, Fe)_7C_3$. But the precipitated carbide by tempering at 400~500°C shows $(Fe, Cr)_3C$ type pattern. It is expected that these two kinds of carbides coexist at 550~650°C, and carbide reaction $(Fe, Cr)_3C \rightarrow (Cr, Fe)_7C_3$ takes place in this tempering temperature range.

I. 緒 言

前報¹⁾においては、軸受鋼 (1.13% C, 1.42% Cr) 中の炭化物の熱処理による挙動に関する研究結果を報告し、炭化物 $(Fe, Cr)_3C$ の組成が焼入、焼戻に伴って著しく変化する様相を明かにした。本報告は、さらに $(Cr, Fe)_7C_3$ 型炭化物を含有すると推定される高 C 高 Cr ダイス鋼を試料として、種々の熱処理を行つた鋼中の炭化物を前報と全く同様の方法にて電解分離し、これを X 線分析、化学分析、ならびに電子顕微鏡による観察によつて、炭化物の種類、組成、ならびに形状の変化を研究した結果である。

II. 実験試料

実験素材は Table 1 に示すごとき化学組成をもつダイス鋼第 1 種 (SKDI) であり、これを鍛造、焼鈍および切削して 8mmφ×60mm の試片とした。

Table 1. Chemical composition of specimen.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
2.25	0.44	0.50	0.015	0.020	0.13	12.03

III. 実験結果ならびに考察

(1) 焼鈍鋼中の炭化物の量と組成

Table 2 は 750°C に 5h 焼鈍した試料中より炭化物を電解分離し、これを化学分析することによつて決定した、炭化物ならびに地鉄の組成と存在量 (重量%) を示したものである。但し、地鉄の存在量は炭化物の残部としてある。

Table 2 Results of metallographic analysis of carbide and ferrite in the annealed state (750°C×5h)

	Amount (wt %)	C	Mn	Ni	Cr
Carbide	25.8	8.72	1.08	0.08	43.0
Ferrite	74.2	—	0.30	0.14	1.3

同表に明らかなごとく、焼鈍状態においては試料の全重量の約 1/4 は炭化物であり、また鋼中に添加された Cr の約 93% (=43.0%×25.8/12.03) は炭化物中に存在して C と結合しておることが知られる。従つて地鉄に固溶

* 昭和 31 年 4 月本会講演会に発表

** 東北大学金属工学科、教授、工博

*** 東北大学金属工学科

しておる Cr 量は全体の Cr の約 7% に過ぎない。

なお、Tofaute, Küttener, Büttinghaus²⁾ の提出した Fe-C-Cr 系平衡組織図によれば、本鋼は焼鈍状態において $(Fe, Cr)_3C$ ならびに $(Cr, Fe)_7C_3$ の 2 種類の炭化物を含有することが予想されるが、X線分析の結果(後掲 Photo 1 参照), この場合の炭化物はすべて $(Cr, Fe)_7C_3$ 型の結晶構造を有することが判明した。かくのごとく、顕微鏡観察を主体として構成された従来の平衡組織図は、多くの点において若干の補正を要することはしばしば指摘されるところである³⁾。Fig. 1 は各

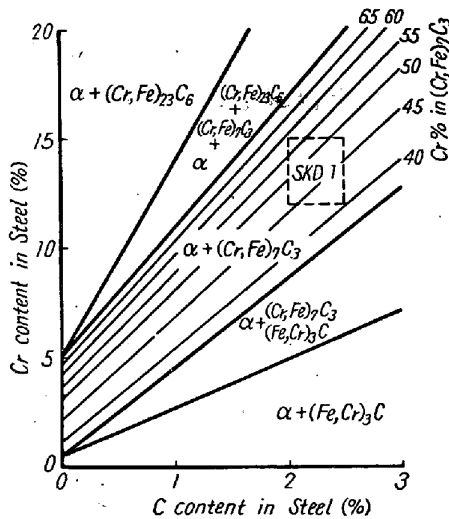


Fig. 1. Cr content in $(Cr, Fe)_7C_3$, related to C and Cr contents in steel as annealed.

種の Cr 鋼中より電解分離した炭化物を X線分析ならびに化学分析した結果⁴⁾ から帰納した、焼鈍状態における Cr 鋼の常温組織図であつて、図中には本鋼に特に関係のある $(Cr, Fe)_7C_3$ の Cr 含有量の等値線をも附記してあり、また点線はダイス鋼第 1 種の JIS 規格範囲を示したものである。同図によつて、ダイス鋼第 1 種は焼鈍状態においては $(Cr, Fe)_7C_3$ のみを含有しておることが確認され、またその Cr 濃度は 40~60% であることが推定されるのであるが、本研究に使用したダイス鋼の炭化物は、その分析結果 (Table 2) が良く上述の推定値と一致した。

(2) 焼入鋼中の炭化物ならびに基質の組成

Fig. 2 は焼鈍した本ダイス鋼を 800~1050°C の各温度に 1h 加熱した後水焼入した場合、鋼中に未溶解のまま残存する炭化物の重量 % およびその Cr% の変化を示す。

焼鈍状態において、炭化物はダイス鋼中に 25.8% (Table 2 参照) も存在するが、変態点 (805~830°C) 以上ではオーステナイトへ溶解して急激にその量を減少し

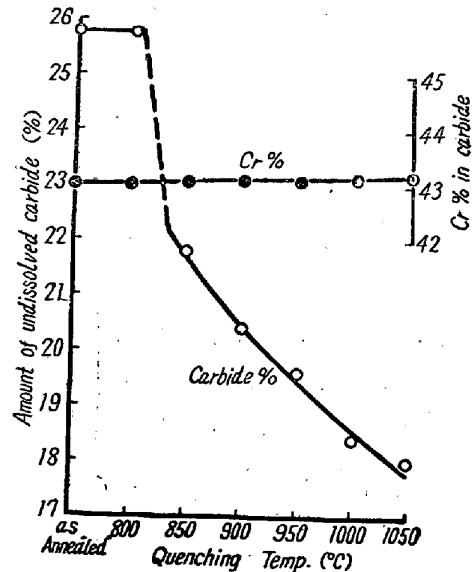


Fig. 2. Amount and Cr content of undissolved carbide in the quenched die steel.

さらに焼入温度の上昇に伴つて順次溶解して減少する。ダイス鋼第 1 種の焼入温度は一般に 900~950°C であるが、かゝる焼入温度では、焼鈍状態にて存在しておつた炭化物のうち約 6% (全炭化物を 100% とすればその約 23% に当る) がオーステナイトへ溶解し、約 20% (全炭化物の約 77%) の炭化物が未溶解炭化物として存在しておることが知られる。

以上の結果から、焼入に伴う基質 (地鉄あるいはマルテンサイト+残留オーステナイト) の組成変化を算出すれば Fig. 3 のごとくであつて、基質中の Cr% は焼鈍状態においては 1.3% (Table 2 参照) であるが、焼入温度の上昇により炭化物の溶解に伴つてその含有量を増加し、950°C 焼入においては約 4.4% Cr となる。また C も同様に変態点以上の温度で急激にオーステナイト

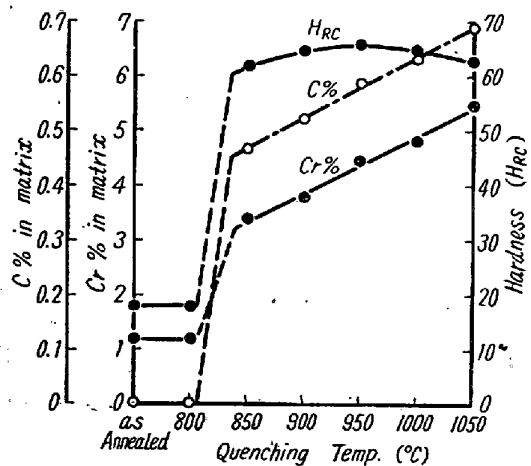


Fig. 3. Cr and C contents in matrix in the quenched die steel.

に溶解して、その含有量を増し、950°C焼入においては約0.6% Cとなる。

(3) 焼戻による析出炭化物の組成

ダイス鋼第1種は焼入状態において以上のごとく多量の未溶解炭化物を含有しておるから、焼戻の際に基質から析出する炭化物の挙動を詳細に研究することは、この未溶解炭化物に隠蔽されて極めて困難である。かかる困難を打開するために、本研究においてはダイス鋼の焼入組織中の基質(マルテンサイト+残留オーステナイト)とはほぼ同一の組成を有する鋼を熔製し、これを焼戻実験の試料とした。すなわち、通常の焼入温度950°Cにおける基質の組成はFig. 3より0.6% C, 4.4% Crと推定されるから、この組成に近い鋼を熔製して、焼戻によつて析出する炭化物の組成変化を追求した。以下この鋼を基地鋼(Matrix steel)と呼ぶこととする。Table 3は熔製した基地鋼の化学組成である。

Table 3. Chemical composition of specimen, named "matrix steel", prepared as similar to the matrix of this die steel at 950°C.

C	Si	Mn	P	S	Cr
0.59	0.47	0.56	0.023	0.018	4.73

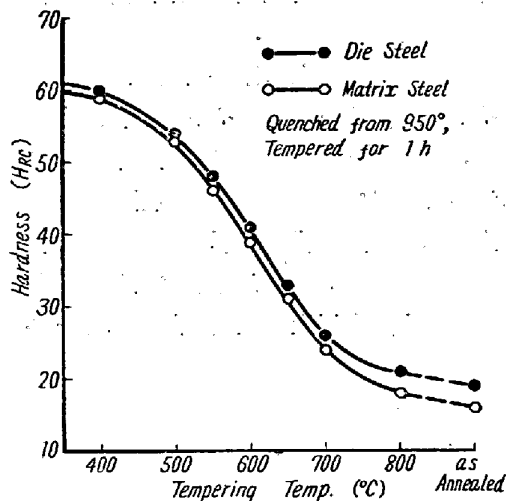


Fig. 4. Hardness of tempered matrix steel and die steel.

Fig. 4. は本ダイス鋼および基地鋼を各々950°Cに1h加熱して水焼入した後、400~800°Cの各温度に1h焼戻した場合のロックウェルC硬度の変化を示したものであるが、両曲線が400~800°Cの焼戻温度にわたつて、ほぼ一定の僅少な差を以て平行しておることは、上記の基地鋼が本研究において採用したダイス鋼の基質とはほぼ同様の焼戻過程を辿つておることを示す一つの証拠

と考えられる。なお、両曲線の硬度差は、ダイス鋼では焼入温度において未溶解炭化物が存在しておるに対し、基地鋼にはこれが存在しないことに原因すると考えられる。

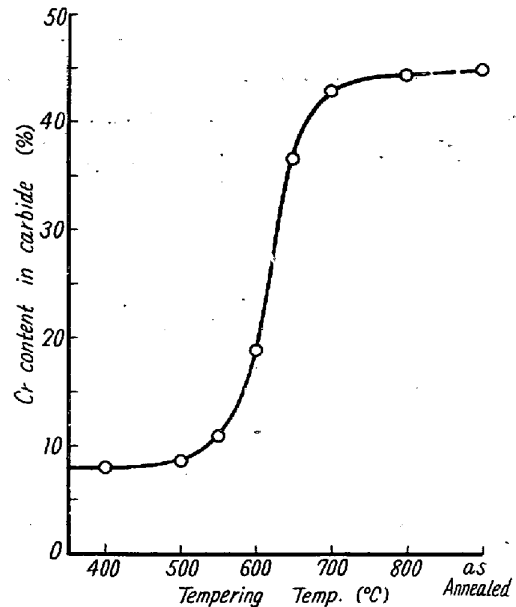


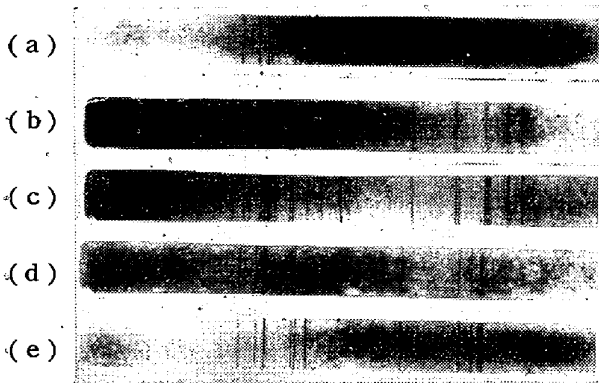
Fig. 5. Cr content in precipitated carbide in the tempered matrix steel.

Fig. 5は焼戻により基地鋼中に析出した炭化物を電解分離し、そのCr%を化学分析によつて決定した値と焼戻温度との関係を示したものであつて、400~500°Cの焼戻による析出炭化物は焼鈍状態の炭化物に比してCr%が極めて少く、8~9% Crに過ぎない。焼戻温度が上昇して550~650°Cとなれば、析出炭化物中のCr%は急激に増加し、700°C以上の焼戻温度において焼鈍状態のCr%(45.0%)に接近しておる。

このような焼戻に伴う析出炭化物の組成変化は、前報¹⁾において詳述した軸受鋼中の炭化物の焼戻に伴う組成変化と全く同様の傾向にある。しかしながら、軸受鋼においては200°C以下の低温焼戻の場合を除いて、析出炭化物はすべて(Fe, Cr)₃C型であるのに対して、ダイス鋼の基地に析出する炭化物は、焼戻温度によつてその結晶構造の変化することが予想される。以下に基地鋼の焼戻組織中より分離した炭化物のX線分析による研究結果について記述する。

(4) 炭化物のX線分析

Photo 1は焼鈍ダイス鋼ならびに種々なる温度にて焼戻した基地鋼より電解分離した炭化物のX線写真である。(a)は750°Cにて焼鈍したダイス鋼より分離した炭化物のX線廻折像であり、(b), (c), (d), (e)は1050



(a) Carbide in die steel annealed at 750°C
 (b) Carbide in the matrix steel tempered at 400°C for 1h.
 (c) Carbide in the matrix steel tempered at 550°C for 1h.
 (d) Carbide in the matrix steel tempered at 650°C for 1h.
 (e) Carbide in the matrix steel tempered at 700°C for 1h.

Photo. 1. X-ray powder spectra of the carbides isolated from die steel and the matrix steel.

°C に加熱して炭化物を完全にオーステナイトへ固溶させた基地鋼を水焼入し、それぞれ 400, 550, 650, 700 °C の各温度に 1 h 焼戻した場合、析出した炭化物の X 線廻折像であるが、(a) は $(Cr, Fe)_7C_3$ 型、(b), (c) は $(Fe, Cr)_3C$ 型、(d), (e) は $(Cr, Fe)_7C_3$ 型の廻折像である。この結果から明らなごとく、ダイス鋼を焼戻した場合に基質中に析出する炭化物は、焼鈍状態において存在する炭化物 $(Cr, Fe)_7C_3$ とは異り、400~550°C の焼戻によつて析出する炭化物は $(Fe, Cr)_3C$ であつて 650°C 以上の高温焼戻によつてはじめて $(Cr, Fe)_7C_3$ が析出するのである。

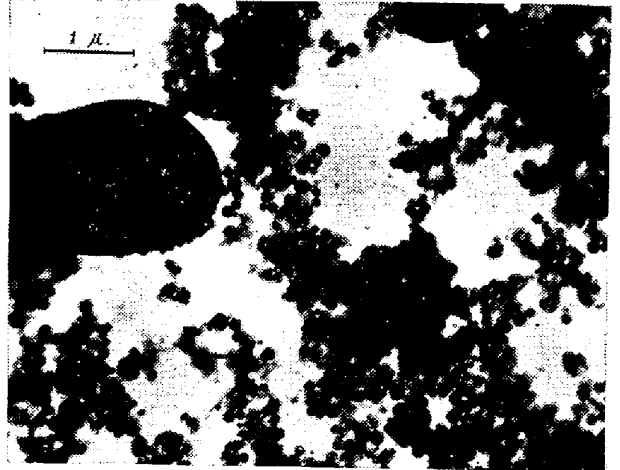
この際、 $(Fe, Cr)_3C$ から $(Cr, Fe)_7C_3$ へ移行する炭化物反応が進行するのであるが、一度析出した $(Fe, Cr)_3C$ がさらに Cr を多量に固溶して $(Cr, Fe)_7C_3$ へ遷移して行くのか、あるいは、 $(Fe, Cr)_3C$ が不安定となつて基地に溶解し、新らしく $(Cr, Fe)_7C_3$ が基地から析出するのかは、本研究においては直接これを明らかにすることが出来なかつた。しかしながら、 $(Fe, Cr)_3C$ が消失して新たに $(Cr, Fe)_7C_3$ が析出するのであれば、当然焼戻に伴つて析出硬化あるいは軟化の遅滞が期待されるわけであるが、前掲の Fig. 4 に見ることく焼戻温度の上昇とともに一様に硬度が減少しておる事実は、 $(Fe, Cr)_3C$ の一部がさらに Cr を固溶して $(Cr, Fe)_7C_3$ の核となり、次第に $(Cr, Fe)_7C_3$ に遷移して行く過程を証拠づけるものと考えられる⁵⁾。

(5) 電子顕微鏡による炭化物の観察

Photo. 2 は各種の熱処理を施したダイス鋼または基地鋼より電解分離した炭化物の電子顕微鏡写真である。

(a) は 950°C から徐冷したダイス鋼の炭化物で、大粒

の炭化物は主として初析の炭化物であり、小粒の炭化物は主として共析炭化物と考えられる。前報において報告した軸受鋼においては、共析炭化物は板状あるいは樹枝状の形態を示したのであるが、本鋼の共析炭化物は $(Cr, Fe)_7C_3$ であつて、球状を呈しておる。(b) は 950°C



(a) Carbide in die steel slowly cooled from 950°C

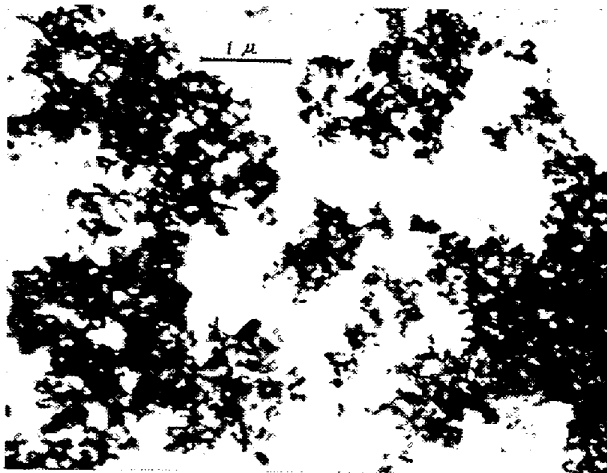


(b) Carbide in die steel quenched from 950°C

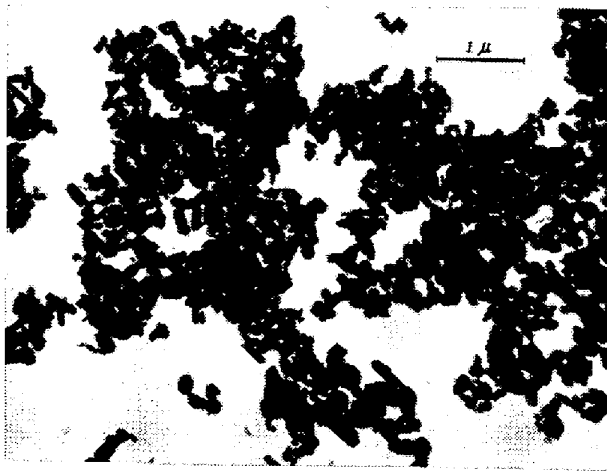


(c) Carbide in the matrix steel tempered at 500°C for 1h.

Photo 2. Electron-micrographs of carbides isolated from die steel and the matrix steel.



(d) Carbide in the matrix steel tempered at 700°C for 1h.



(e) Carbide in the matrix steel tempered at 800°C for 1h.

Photo 2.-Continued.

から水焼入したダイス鋼の炭化物であるが、この場合小粒の炭化物はオーステナイトへ殆ど溶解を終つて、大粒の炭化物のみが未溶解炭化物として残存してゐる。(c), (d), (e) は 950°C から水焼入した基地鋼をそれぞれ 500, 700, 800°C に 1h 焼戻した場合の炭化物である。(c) は針状の $(Fe, Cr)_3C$ であり、(d), (e) は $(Cr, Fe)_7C_3$ であるが、焼戻温度の高い (e) は (d) より球状化して粗大である。

III. 総括

高C高Crダイス鋼(2.25% C, 12.03% Cr)中の炭化物について、電解分離法によつて研究し、つぎの結

果を得た。

(1) 本鋼の焼鈍組織中に存在する炭化物の量は約26% (重量%) に達し、そのCr含有量は43%、結晶構造は $(Cr, Fe)_7C_3$ 型である (Table 2, Photo 1)。

(2) 焼鈍組織中の基質(地鉄)中に固溶してゐるCr量は1.2%に過ぎない (Table 2)。950°Cからの焼入組織では、炭化物が基質(マルテンサイト+残留オーステナイト)中に固溶しておつて、そのCr含有量は4.4%、C含有量は0.6%程度である (Fig. 3)。

(3) ダイス鋼を焼戻した場合に基地に析出する炭化物は、400~550°Cの焼戻温度では $(Fe, Cr)_3C$ であり、650°C以上の焼戻温度では $(Cr, Fe)_7C_3$ である。550~650°Cの温度範囲においては両炭化物が共存し、焼戻温度の上昇とともに $(Fe, Cr)_3C$ から $(Cr, Fe)_7C_3$ に遷移する (Fig. 5, Photo 1)。

(4) ダイス鋼中の炭化物を電子顕微鏡観察した結果ほとんどの場合に球状を呈してゐることが知られた。これは $(Cr, Fe)_7C_3$ が球状化しやすいためと考えられる (Photo 2)。

終りに臨み、電子顕微鏡写真の撮影について御配慮を得た東北大学科学計測研究所長、日比忠俊教授に感謝する。(昭和31年5月寄稿)

文 献

- 1) 佐藤, 西沢, 本田: 鉄と鋼, **41** (1955), 1188
- 2) Tofaute, Küttener, Büttinghaus, Arch. Eisenhüttenw., **9** (1935/36), 607
- 3) 佐藤, 西沢: 電気製鋼, **26** (1955), 24
- 4) 佐藤, 西沢: 日本金属学会誌, **19** (1955), 385
- 5) F. Wever, W. Koch, Arch. Eisenhüttenw. **21** (1950), 143
- 6) K. Kuo, J.I.S.I., **173** (1953), 363

正 誤

本誌, 昭30, 11月, 1192頁,

本論文の第1報中 Photo 2 について次のごとく訂正する。

(b) の写真は (c) の写真

(c) の写真は (d) の写真

(d) の写真は (b) の写真

各写真の倍率 $\times 10,000(1/2)$ は $\times 10,000$