

W-Cr-V 熱間ダイス鋼中の炭化物について*

(実用特殊鋼中の炭化物の電解分離による研究—VI)

佐藤知雄**・西沢泰二***・村井弘佑***

ON CARBIDES IN W-Cr-V HOT-WORK DIE STEELS

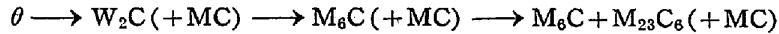
(Study on Carbides in Commercial Special Steels
by Electrolytic Isolation—VI)

Tomo-o Sato, Dr. Eng., Taiji Nishizawa and Kousuke Murai

Synopsis:

In the present study, the carbides isolated electrolytically from two kinds of W-Cr-V hot-work die steels were examined by X-ray and chemical analyses, and by electron-microscopic observations.

The carbides in the annealed steels are $M_6C + M_{23}C_6$ (+MC), and by austenitizing treatment, $M_{23}C_6$, the so-called heat-treatable carbide, preferentially dissolves into the matrix, leaving a part of M_6C (+MC) as undissolved carbides. In tempering of these steels, a transitional carbide W_2C appears, as reported by K. Kuo (J.I.S.I. vol. 174, 1953, p. 223), and the carbide phase changes in the 4th stage of tempering are as follows;



W concentration in the precipitated carbides increases with the rise of tempering temperature, but V and Cr concentrations in the carbides take the maximum values in the course of tempering. This fact is considered to be due to the increase of the amount of W-rich carbide M_6C , resulting in the dilution of V-rich carbide MC and Cr-rich carbide $M_{23}C_6$.

I. 緒 言

熱間加工用ダイス鋼は 650°C 程度の温度でも軟化することなく、高度の耐磨耗性を保持することを要求される鋼種であるが、このような高温強度は、鋼中に介在する炭化物の結晶粒が、高温においても成長し難く、微細に分布しておくことに負うものであることは明らかである。本研究においては、W-Cr-V系熱間ダイス鋼 (SKD 4 および SKD 5) の焼鈍、焼入ならびに焼戻組織中に存在する炭化物を電解分離し、これについて化学分析、X線分析、電子顕微鏡による観察などを行い、各組織中の炭化物の本性を追究した。実験試料の化学組成は Table 1 に示すごとくであり、また実験方法は前報まで^{1)~3)}におけると全く同様である。

II. 実験結果

(1) 焼鈍組織中の炭化物

試料を 900°C に 3 時間加熱後、約 20°C/h の割合で冷却した場合の焼鈍組織中から炭化物を電解分離し、これについて X 線分析ならびに化学分析を行い、さらに地鉄の組成を計算した結果を Table 2 に示す。

SKD 4 の焼鈍組織中に存在する炭化物は、 $Cr_{23}C_6$ を主体とする $M_{23}C_6$ 型炭化物、W を多量に含有する M_6C 型炭化物、および V_4C_3 を主体とする MC 型炭化物の 3 種類の炭化物の混合したものであつて、W-Cr-V 系高速度鋼の場合に類似している⁴⁾。一方 SKD 5 においては、SKD 4 に比して鋼の W 含有量が高いために、ほとんどの炭化物が M_6C 型炭化物であり、また V 含有

Table 1. Chemical composition of specimens.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	V
SKD 4	0.36	0.16	0.23	0.015	0.016	2.15	4.13	0.68
SKD 5	0.29	0.25	0.31	0.023	0.026	2.59	9.42	0.34

* 昭和32年4月、本会講演会にて発表 ** 東北大学工学部教授、工博 *** 東北大学工学部金属工学科

Table 2. Metallographic analysis of carbides and ferrite in annealed specimens.

Steel	Wt% of carbides	X-ray analysis of carbide	Composition of carbides (%)				Composition of ferrite (%)			
			<C>	<W>	<Cr>	<V>	[C]	[W]	[Cr]	[V]
SKD 4	7.9	$M_{23}C_6 + M_6C + MC$	4.6	40.1	10.7	7.6	—	1.1	1.4	0.1
SKD 5	12.5	$M_6C + M_{23}C_6$	2.3	61.8	4.4	1.8	—	2.0	2.3	0.1

量が低いために MC 型炭化物は存在しない。SKD 5 が SKD 4 に比して低炭素であるにもかかわらず、炭化物の存在量 (重量%) が多いのは、両鋼の含有する炭化物の種類が相違することに基づくものである。

(2) 焼入組織中の炭化物

Fig. 1 および Fig. 2 は 800~1200°C の各温度に 30 分加熱後、油焼入した場合の鋼の硬度と、その組織中に存在する未溶解炭化物の量、ならびにその化学組成を示したものである。焼入温度の上昇するにつれて、炭化物は次第にオーステナイトに固溶するが、この際 $M_{23}C_6$ 型炭化物が最も固溶し易く⁶⁾、800~1000°C の温度に加熱することによつて完全に基質中に固溶してしまうので、未溶解炭化物中の Cr 濃度はこの温度範囲で急減し、以後一定の値となっている。 M_6C 型炭化物はオーステナイトに最も固溶し難く⁶⁾、焼入温度が高い場合には未溶解炭化物のほとんどが M_6C となるから、未溶解炭化物中の W 濃度は焼入温度の上昇とともにいちじるしく増加する。また SKD 4 の未溶解炭化物中の V 濃度は 950°C 以上の温度で焼入温度の上昇にともなつて

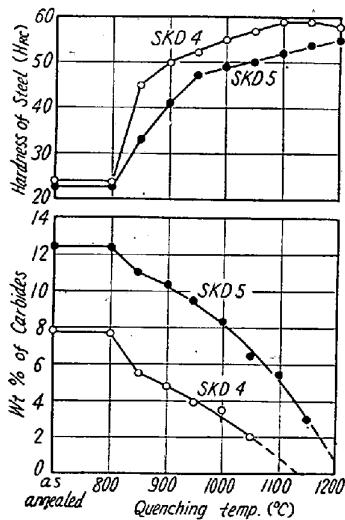


Fig. 1. Hardness of the quenched die steels, and the amounts of undissolved carbides in them.

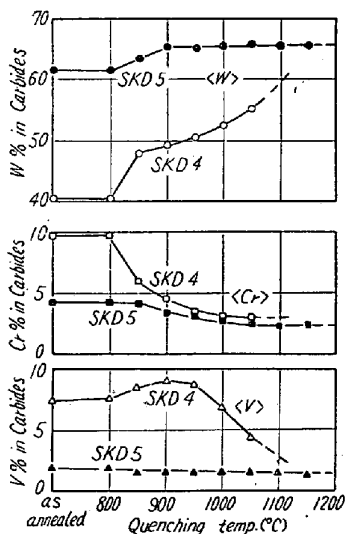


Fig. 2. W, Cr and V concentrations in undissolved carbides in the quenched die steels.

減少しているが、これは MC 型炭化物がこの温度以上で基質中に固溶することを示すものと解釈される。

未溶解炭化物の量とその化学組成に関する以上の実験値に基づき、焼入基質中の C, W, Cr, V 濃度を計算した結果を図示すれば Fig. 3 および Fig. 4 のごとくである。またこれらを総括して実用の焼入温度 (1050°C) における未溶解炭化物の存在量と結晶型、組成およびこれと平衡する基質の組成を Table 3 に表示した。

(3) 焼入組織中の炭化物の組成

Fig. 5 は SKD 4 を 1200°C から焼入して、炭化物を完全に基質に固溶させた試料について、400~800°C の各温度に 1 時間または 100 時間の焼入を行った場合の鋼の硬度と、析出炭化物の W, Cr, V 濃度を示したものである。一般に合金鋼を焼入する場合には、焼入の進行にともなつて W, V, Cr などの炭化物形成元素は炭化物中に濃集して来るから、炭化物中のこれら元素の濃度は、焼入温度の上昇するにつれて一様に増加するのが通則であるが^{1)~5)}本鋼の炭化物中の V および Cr 濃度は、Fig. 5 に見られるごとく、ある焼入温度で極大値に達し 600~800°C では焼入温度が高くなるにつれてむしろ減

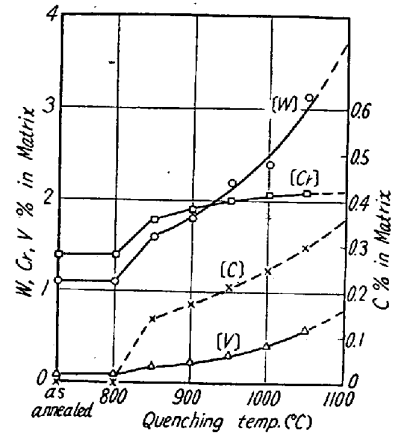


Fig. 3. C, W, Cr and V concentrations in matrix in the quenched die steel (SKD 4).

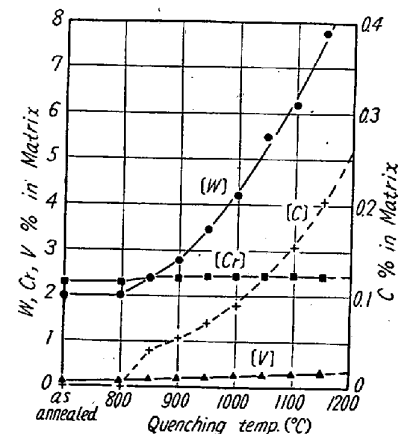


Fig. 4. C, W, Cr and V concentrations in matrix in the quenched die steel (SKD 5)

Table 3. Metallographic analysis of carbides and matrix in hardened specimens.
(Quench. temp. 1050°C)

Steel	Wt% of carbides	X-ray analysis of carbides	Composition of carbides (%)				Composition of matrix (%)			
			<C>	<W>	<Cr>	<V>	[C]	[W]	[Cr]	[V]
SKD 4	1.9	M ₆ C+MC	3.5	55.7	3.4	4.5	0.3	3.1	2.1	0.6
SKD 5	6.6	M ₆ C	1.8	65.2	2.5	1.6	0.2	5.5	2.5	0.3

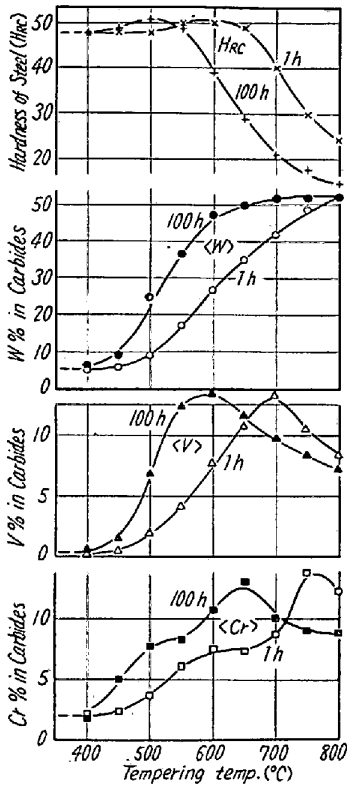


Fig. 5. W, V and Cr concentrations in carbides, isolated from die steel (SKD 4), tempered at 400~800°C for 1 or 100h.

少するという特異な傾向を示している。しかし、析出炭化物に結合した特殊元素量の、鋼全体中の特殊元素量に対する割合 [炭化物中の特殊元素濃度(%)×炭化物量(重量%):鋼の特殊元素含有量(%)×100] を計算して見ると、Fig. 6 のごとくこの割合は、W, V, Cr とともに焼戻温度の上昇とともに増加することがわかる。したがって炭化物中のVおよびCr濃度が600~800°Cの温度で減少するのは見掛け上の変化であり、実質的には上記の通則に反しないことが知られる。すなわち、たとえばVは600°Cに100時間の焼戻によって炭化物に対する濃縮をほぼ完了し(後記するようにMC型炭化物を形成する)、炭化物中のV濃度は最高値をとるが、Fig. 6の上図に示したように、炭化物量ははまだ平衡量に達しておらず、これ以上の温度における焼戻によつて、な

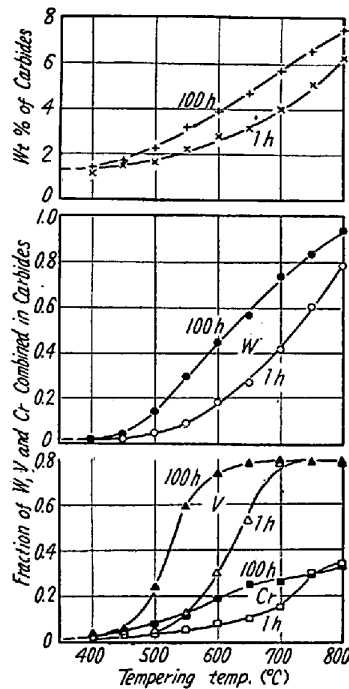


Fig. 6. Amount of isolated carbides from tempered die steel (SKD 4), and the fraction of W, V and Cr combined in the carbides.

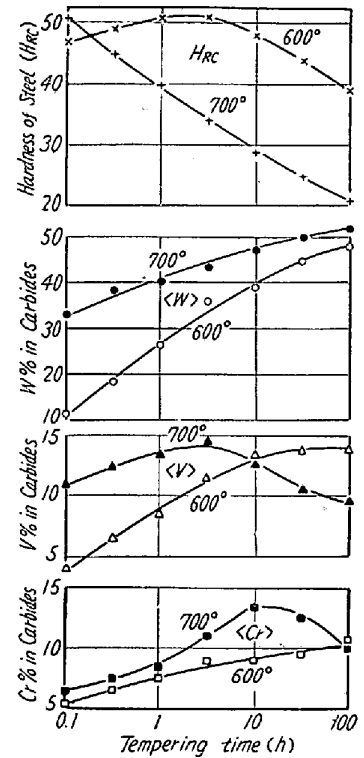


Fig. 7. W, V and Cr concentrations in carbides, isolated from die steel (SKD 4), tempered at 600°C or 700°C for 0.1~100h.

お相当量の炭化物(後記するように主としてM₆C)が析出するから、析出炭化物全体としての平均のV濃度は減少することになるのであると考えられる。

Fig. 7は600°Cおよび700°Cにおいて0.1~100時間の焼戻を行った試料の硬度と、電解分離した炭化物のW, V, Cr濃度の分析結果であり、上記と同様の現象が認められる。

(4) 焼戻組織中の炭化物のX線分析ならびに電子顕微鏡による観察

SKD 4の焼戻組織中から分離した炭化物のFe-Kα線によるX線分析結果をTable 4に示す。

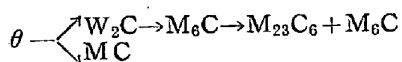
同表の右欄にK. Kuo⁸⁾がW-Cr-V熱間工具鋼(0.33% C, 8.75% W, 2.95% Cr, 0.16% V)の焼戻組織中の炭化物についてX線による研究を行った結果を比較のた

Table 4. X-ray analysis of carbides isolated from tempered hot-work die steel (SKD 4), compared with the results by K. Kuo

Temper. temp.	Carbides isolated from SKD 4		Carbides isolated from 0.33%C-8.75%W-2.95%Cr-0.16%V steel, tempered for 1 h (by K. KuQ)
	Tempered for 1 h	Tempered for 100 h	
400	Fe ₃ C	Fe ₃ C	Fe ₃ C W ₂ C (625°C) W ₂ C M ₆ C+W ₂ C M ₆ C M ₆ C+M ₂₃ C ₆
500	Fe ₃ C	* W ₂ C+MC	
550	*	W ₂ C+MC+M ₆ C	
600	*	M ₆ C+MC+M ₂₃ C ₆	
650	W ₂ C+MC	M ₆ C+M ₂₃ C ₆ +MC	
700	W ₂ C+MC+M ₆ C	M ₆ C+M ₂₃ C ₆ +MC	
750	M ₆ C+MC+M ₂₃ C ₆	M ₆ C+M ₂₃ C ₆ +MC	
800	M ₆ C+M ₂₃ C ₆ +MC	M ₂₃ C ₆ +M ₆ C+MC	

* No reflection lines were detected

め記入したが、Vの炭化物 MC が現われていないこと
の他は本研究の結果とよく一致している。以上の結果を
総合して、高温焼戻（焼戻の第4段階）における炭化物
反応の過程はつぎのごとくであると考えられる。



(SKD 5 の焼戻組織中の炭化物については二、三の実
験を行つたに過ぎないが、MC型炭化物が現われないこ
と以外は SKD 4 におけるとほぼ同様の過程をとるも
のと推察される。)

なお、焼戻過程について注意すべきことは、稠密六方
晶の W₂C が中間的な相として出現することであつて、
K. Kuo はこの W₂C の析出が W-Cr-V 熱間工具鋼、
さらには高速度鋼の二次硬化の主因であるとした⁹⁾。
SKD 4 の化学組成から考えて、焼入組織中に残留する
オーステナイトは少量に過ぎないと推定されるから、
Fig. 5 および Fig. 7 の焼戻硬度曲線に現われた二次
硬化現象の主因は、残留オーステナイトの分解にもと
づくものでないことは明らかである。しかし、二次硬化の
最もいちじるしい温度において焼戻 (550°C × 1 h, 600
°C × 1 h, または 500°C × 100 h) を行つた試料中の炭
化物については、Table 4 に示したようにX線廻折像が
得られなかつたから*、W₂C や MC の析出によつて二
次硬化が起るのであると断定することはできない。むし
ろ、これらの W₂C や MC を形成するための準備段階
として、基質中のWやVのような原子容の大なる原子が
局所的に濃集して配位し、あたかも Al-Cu 合金の時効
における G-P zone に類似の構造をとつたような状
態が、最高の二次硬化の現われる段階に対応するのであ
らうと考えるのが妥当と思われる。

焼戻組織中の炭化物について電子顕微鏡による観察を

* K. Kuo の実験においても同様である。

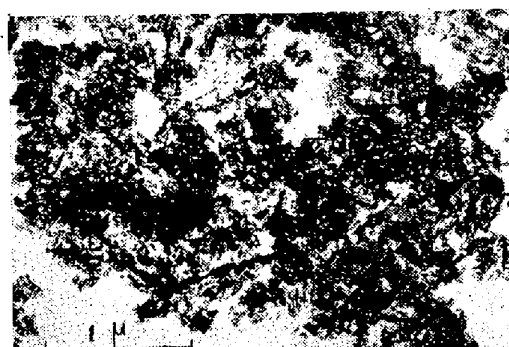


Photo. 1. Electron-micrograph of carbides, isolated from hot-work die steel (SKD 4), tempered at 700°C for 1 h.

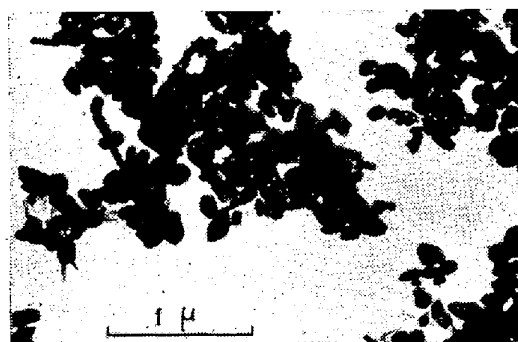


Photo. 2. Electron-micrograph of carbides, isolated from hot-work die steel (SKD 4), tempered at 700°C for 100 h.

行つたが、高温焼戻によつても炭化物粒は成長し難く、
きわめて微細に分布しておることが確認された。Photo.
1 および Photo. 2 は 700°C に 1 時間または 100 時間
焼戻した組織中の炭化物の電顕写真である。

III. 結 言

W-Cr-V 系熱間工具鋼 (SKD 4 および SKD 5) の
炭化物について電解分離法による研究を行い、つぎの結
果を得た。

(1) 焼鈍組織中の炭化物は M_6C , $M_{23}C_6$ および MC の 3 種類の炭化物よりなり、鋼の組成によつて各炭化物の存在比が異なる。本研究にて使用した SKD5 には MC 型炭化物の存在は認められなかつた。

(2) 焼入のための加熱によつては、 $M_{23}C_6$ が最もオーステナイトに固溶し易く、基質に炭素ならびに特殊元素を供給する。 M_6C はオーステナイトに溶け込み難く、その一部は焼入組織中に未溶解炭化物として残留する。

(3) 焼戻の第 4 段階においては、 W_2C が中間相として出現し、この W_2C はさらに高温の焼戻によつて M_6C および $M_{23}C_6$ に変化する。SKD4 においては、V の炭化物 MC が W_2C とほとんど同一の段階で形成される。これら W_2C ならびに MC の微細な析出、またはこれら炭化物の析出前における W ならびに V の局部的濃集が、熱間ダイス鋼の焼戻における二次硬化の原因であると考えられる。

(4) 焼戻温度の上昇にともなつて炭化物の化学組成は逐次変化するが、V および Cr 濃度は特異な変化を示し、焼戻の途上で一旦極大値をとつた後、再び低下す

る。この原因は、V や Cr が MC および $M_{23}C_6$ を形成した後に W が M_6C を形成するために MC および $M_{23}C_6$ の存在比が減少するような結果になつたものと推察される。

終りに臨み、炭化物の電子顕微鏡写真の撮影について御助力いただいた、東北大学科学計測研究所長、日比忠俊教授、同所、高橋昭一氏に感謝する。

また、本研究は文部省科学研究費による総合研究の一部であることを付記する。(昭. 33—6 寄稿)

文 献

- 1) 佐藤, 西沢, 本田: 鉄と鋼, **41** (1955), 1188
- 2) 佐藤, 本田, 西沢: 鉄と鋼, **42** (1956), 1118
- 3) 佐藤, 西沢, 大橋: 鉄と鋼, **43** (1957), 485
- 4) 佐藤, 西沢, 大橋: 鉄と鋼, **44** (1958), 54
- 5) 佐藤, 西沢, 村井: 鉄と鋼, **44** (1958), 565
- 6) 佐藤, 西沢: 鉄と鋼, **43** (1957), 1069
- 7) 佐藤, 西沢, 村井: 鉄と鋼, **44** (1958), 418
- 8) K. Kuo, J.I.S.I., **174** (1953), 223

真空熔融法による鋼中酸化物の分別定量法の研究*

前川静弥**・中川義隆***・須藤 実***

STUDY ON FRACTIONAL VACUUM FUSION METHOD FOR DETERMINATION OF THE CONSTITUENT OXIDE IN STEEL

Shizuya Maekawa, Yoshitaka Nakagawa and Minoru Shudo

Synopsis

The authors studied on the applicability of fractional vacuum fusion for determination of the constituent oxides in steel. The experiments were carried out on steels which had contained only two oxides for instance ferrous oxide and alumina, ferrous oxide and silica, manganous oxide and alumina, and manganous oxide and silica respectively and which had been analysed iodine method for ferrous and manganous oxides and modified Dickenson's method for silica and alumina.

A series of steels was made from an electrolytic-iron base deoxidised in different ways, with the object of producing constituent oxides of a specific type in each steel.

The results obtained were as follows;

- i) The direct total oxygen determinations by the vacuum fusion method agrees closely with the sum of the oxygen fractions by the residue methods, but does not agree with the sum of oxygen fractions by the fractional method.
- ii) Each oxides content obtained by fractional vacuum fusion does not agree with that obtained by residue method, and fractional vacuum fusion method does not given a sharp separation between two oxides.
- iii) It is necessary for determination of the constituent oxides in steel that the analysis take up with two or more kind of residue methods which were suitable for each oxide respectively.

* 昭和 32 年本会北海道支部春季講演大会に発表 ** K.K. 日本製鋼所室蘭製作所研究部, 理博
*** 研究部