

実用特殊鋼の炭化物の電解分離による研究 (V)*

(二, 三の冷間ダイス鋼の炭化物について)

佐藤知雄**・西沢泰二***・村井弘佑***

STUDY ON CARBIDES IN COMMERCIAL SPECIAL STEELS BY ELECTROLYTIC ISOLATION (V)

(On Carbides in Several Cold-working Die Steels)

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

Synopsis:

The nature of the carbides in several cold-working die steels were studied by the electrolytic isolation, subsequent chemical analysis and X-ray examination, and the following results were obtained:

(1) The carbides in annealed high-C high-Cr die steel are M_7C_3 , as reported in the previous paper. (Tetsu-to-Hagané, Vol. 42 (1956) p. 1118) While, the carbides in the steels, modified by the addition of W (3%) or Mo (1%), are principally $M_{23}C_6$. The high-C high-W die steel contains very large amounts of $M_{23}C_6$, accompanied some M_6C .

(2) The most of Cr, W and Mo in the annealed steels are tied up in the carbides. After usual quenching treatment of these steels, the considerable carbides are undissolved in austenite, so that at such a quenching temperature, C, Cr, W and Mo contents of the austenite are less than those of the steel as a whole.

(3) In the course of tempering of these steels, ϵ and θ carbides precipitated in martensite change to another special carbides, depending on the time and temperature of tempering. That is, in the high-C high-Cr-W steel, carbide reactions proceed as $\epsilon \rightarrow \theta \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$, and in the high-C high-W steel, as $\epsilon \rightarrow \theta \rightarrow M_6C \rightarrow M_{23}C_6$.

I. 緒 言

第Ⅰ報¹⁾において高 C-高 Cr ダイス鋼 (SKD 1) の炭化物の電解分離法による研究結果を報告した。本報はその続報であつて、高 C-高 Cr-W ダイス鋼 (SKD 2), 高 C-高 Cr-Mo ダイス鋼 (SKD 11), ならびに高 C-高 W ダイス鋼 (SKD 3) の炭化物について同様の実験を行つた結果を総括したものである。Table 1 に実験試料の化学組成を示したが、この中で SKD 1 鋼は第Ⅰ報にて用いたものと全く同一の鋼材を使用し、比較検討の基準とした。

II. 実験結果ならびに考察

(1) 焼鈍鋼中の炭化物の量, 組成および結晶構造 800°C に 5 時間加熱後徐冷した試片より, 炭化物を電解分離し, これを化学分析ならびに X 線分析した結果は Table 2 に示すごとくである。

いずれの鋼も含有炭素量が高いので, 存在する炭化物の量がきわめて多く, とくに高 C-高 W 鋼 (SKD 3) においては鋼全体の 42% が炭化物である。このように多量の炭化物が鋼中に存在することが, この種の鋼の耐磨耗性を強大としておるのであるが, その反面, 鍛造性

Table 1. Chemical composition of specimens.

Steel designation	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Mo
SKD 1	2.25	.44	.50	.015	.020	12.03	—	—
SKD 2	1.91	.31	.35	.021	.024	14.27	2.77	—
SKD 11	1.41	.27	.32	.017	.023	13.13	—	1.20
SKD 3	2.06	.35	.37	.025	.026	2.73	10.32	—

* 昭和 32 年 4 月日本会講演会に発表, ** 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. Carbides in annealed specimens.

Steel designation	Weight % of carbides	Chemical composition of carbides (%)				X-ray analysis of carbides
		<C>	<Cr>	<W>	<Mo>	
SKD 1	25.8	8.7	43.0	—	—	M_7C_3
SKD 2	30.3	6.3	43.0	7.4	—	$M_{23}C_6 + M_7C_3$
SKD 11	23.5	6.0	50.6	—	4.8	$M_{23}C_6$
SKD 3	42.0	4.9	6.0	22.3	—	$M_{23}C_6 + M_6C$

が悪く、靱性が低いとされておることの主原因であると思われる。

高 Cr 鋼中の炭化物は、少量の W あるいは Mo の添加によつていちじるしく影響されるので、Fe-Cr-C 系状態図から推定されるものとは全く異つている。すなわち高 C-高 Cr ダイスイ鋼 (SKD 1) の焼鈍組織中には M_7C_3 型炭化物のみ存在することが、状態図からもまた実験的にも確認されたのであるが¹⁾、SKD 1 鋼に約 3% の W を添加した SKD 2 鋼においては、 $M_{23}C_6$ 型炭化物が主要な炭化物となつていて、これに若干の M_7C_3 が附随的に現れている。また、高 C-高 Cr-Mo 鋼 (SKD 11) においても、Mo が含まれないとすればその組成点は Fe-Cr-C 系状態図中の $\alpha + M_7C_3$ の界域内にあるにも拘らず、約 1% の Mo が添加されたために、 $M_{23}C_6$ 型炭化物のみが存在する。しかし、高 C-高 W 鋼 (SKD 3) の組成点は Fe-W-C 系状態図²⁾中の $\alpha + M_{23}C_6 + M_6C$ の界域内にあり、本研究の結果と合致している。なお、上記した M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ ならびに M_6C は、それぞれ $(Cr, Fe, W, Mo)_7C_3$ 、 $(Cr, Fe, W, Mo)_{23}C_6$ 、ならびに $(Fe, W, Mo, Cr)_6C$ の略記号であつて、 $M_{23}C_6$ はタングステン工具鋼³⁾または不銹鋼中にしばしば現れる炭化物、 M_6C は高速度鋼中の主要な炭化物である⁴⁾。

Table 2 に示した炭化物の量とその組成の分析値を基礎として計算すれば、焼鈍組織中の地鉄の組成を推定することが出来る。Table 3 はかくしてえられた地鉄中の Cr, W ならびに Mo 濃度であつて、焼鈍状態においては試料中の Cr, W ならびに Mo はほとんど炭化物中に濃縮しており、地鉄中に固溶しておる量はきわめて少いことが知られる。

Table 3. Cr, W and Mo concentrations in ferrite in annealed specimens (calculated)

Steel designation	[Cr]	[W]	[Mo]
SKD 1	1.3	—	—
SKD 2	1.8	0.7	—
SKD 11	1.6	—	0.1
SKD 3	0.3	1.5	—

(2) 焼入鋼中の炭化物の量と組成

各試料を 800~1100°C の各温度に 1 時間加熱後その温度より油焼入した場合の焼入硬度、ならびに焼入組織中に未溶解のまま残存している炭化物の重量%を Fig. 1 ならびに Fig. 2 に示した。高 C-高 W 鋼 (SKD 3) は他の高 C-高 Cr 系ダイスイ鋼に比して変態点が低いので、850°C からの焼入によつて最高硬度に達し、さらに焼入温度が高くなるにつれて残留オーステナイト量が増加するため焼入硬度がいちじるしく低下する。つぎに、

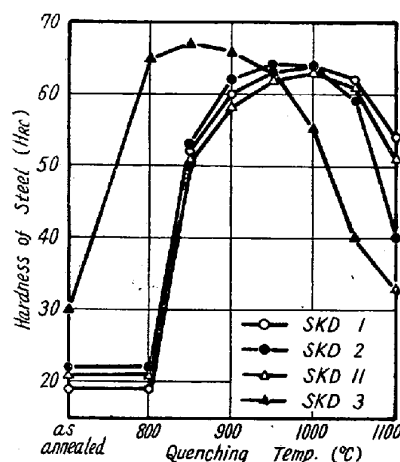


Fig. 1. Hardening of cold-work die steels due to quenching.

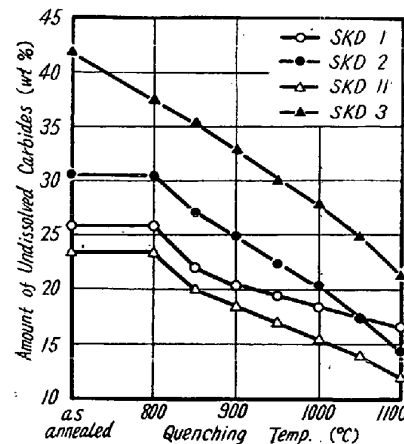


Fig. 2. Dissolution of carbides into austenite due to austenitizing.

SKD 1, SKD 2 ならびに SKD 11 の焼入温度—硬度曲線を比較して見ると, SKD 2 は SKD 1 よりも最高の硬度を示す焼入温度が僅かに低温側にずれており²⁾, また SKD 11 は SKD 1 よりも含有炭素量がかなり低いにも拘らず, ほぼ同一の焼入温度にて最高硬度を示している。

これらの事象は, $M_{23}C_6$ 型炭化物が M_7C_3 型炭化物よりもオーステナイトに溶解し易いという事実⁶⁾から説明される。すなわち, Fig. 2 の焼入温度—炭化物量曲線から知られるように, M_7C_3 のみを含有している SKD 1 に比して, $M_{23}C_6$ を主要炭化物として含有している SKD 2, SKD 11, ならびに SKD 3 においては、いずれも, 焼入温度の上昇に伴う炭化物量の減少率が大きくであり, したがって, オーステナイトへの炭素ならびに合金元素の溶解量が大きくであるから, 比較的低温度の焼入によつて最高硬度に達し, 焼入温度がさらに上昇するとともに, 残留オーステナイト量が増加するのである。

焼入組織中の未溶解炭化物の Cr, W, Mo 濃度の分析結果は Fig. 3 に示すごとくであつて, 焼入温度の上昇に伴う炭化物の組成変化は顕著ではない。このこと

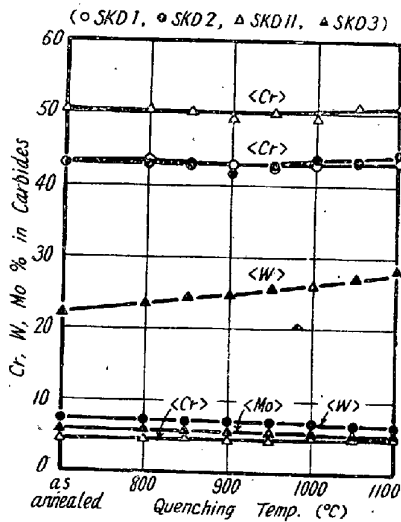


Fig. 3. Cr, W and Mo concentration in carbides in the quenched die steels.

Table 4. Amounts of undissolved carbides, and chemical composition of matrix in the quenched die steels.

Steel designation	Quenching temp (°C)	Hardness of steel (HRC)	Undissolved carbides (wt%)	Composition of matrix (%)			
				[C]	[Cr]	[W]	[Mo]
SKD 1	950	63	19	0.6	4.4	—	—
SKD 2	980	64	21	0.7	6.4	1.7	—
SKD 11	1000	63	16	0.5	6.0	—	0.5
SKD 3	850	66	35	0.5	1.0	2.5	—

はオーステナイト化加熱にさいして炭化物はその化学組成をほとんど変ずることなく, 単にオーステナイトに溶解し込むことを意味している。ただし, SKD 3 の未溶解炭化物の W 濃度が焼入温度の上昇に伴つて若干増加する傾向が認められるが, これは, $M_{23}C_6$ がオーステナイトに溶解し込み易い炭化物であるに対して, W濃度の高い M_6C 型炭化物はオーステナイトに溶解し込み難く, したがつて焼入温度の上昇に伴つて M_6C ; $M_{23}C_6$ の存在比が増大するために, 未溶解炭化物全体としての平均の W 濃度が増加したものと考えられる。Fig. 4, 5, 6 は, 焼入鋼中の炭化物の量とその分析結果を基礎として計算した, 焼入鋼中の基質の組成である。また, これらの鋼を実用の焼入温度から焼入れた場合の硬度, 未溶解炭化物量, ならびに基質の組成を以上の結果から総括すれば Table 4 のごとくである。

(3) 焼戻に伴う炭化物の挙動

(a) 鋼の焼戻硬度ならびに焼戻示差熱膨脹の測定結果

Fig. 7 は SKD 1, SKD 2 および SKD 3 の焼戻硬

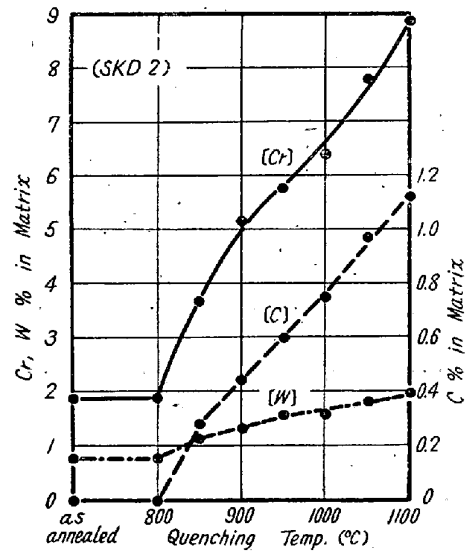


Fig. 4. C, Cr and W concentration in matrix in the quenched high-C high-Cr-W die steel.

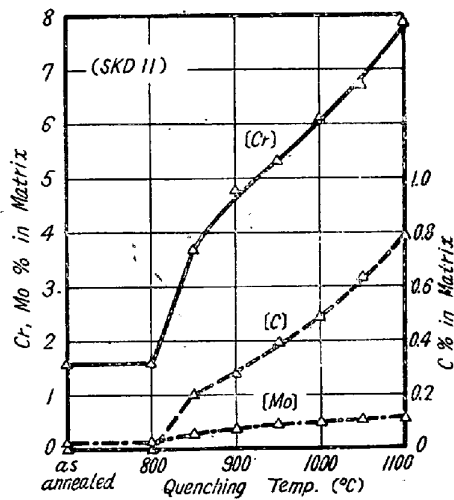


Fig. 5. C, Cr and Mo concentration in matrix in the quenched high-C high-Cr-Mo die steel.

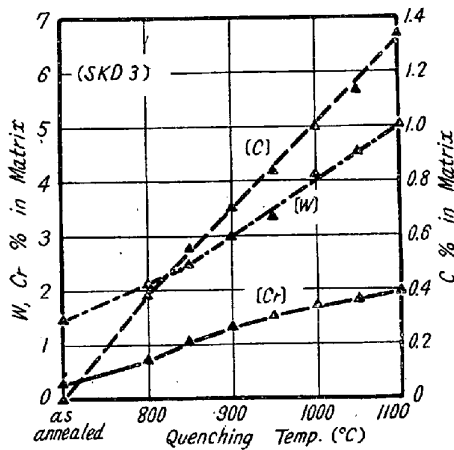


Fig. 6. C, W and Cr concentration in matrix in the quenched high-C high-W die steel.

度一温度曲線（1時間焼戻）である。いずれの鋼においても、焼戻温度が高い程、高温焼戻における硬度が高くかつ、焼戻硬化が顕著に現れているが、注意すべきことは SKD 1 ならびに SKD 2 の焼戻硬化温度が 400~500°C であるに対して、SKD 3 においては 300°C 附近である。これは、Fig. 8 に示した焼戻示差熱膨脹曲線（950°C より焼戻した試料を約 1°C/mn の割合で加熱）に明かなごとく、SKD 1 ならびに SKD 2 の残留オーステナイトが高温焼戻によつて分解するに対して、SKD 3 は Cr 含有量が低いために、その残留オーステナイトは 250~300°C の焼戻によつて分解することによるのである。

なお Fig. 7 の示差熱膨脹曲線に現れた膨脹あるいは収縮については、つぎのごとくに考えられる。

A: マルテンサイトが分解して、 ϵ 炭化物が析出することによる収縮

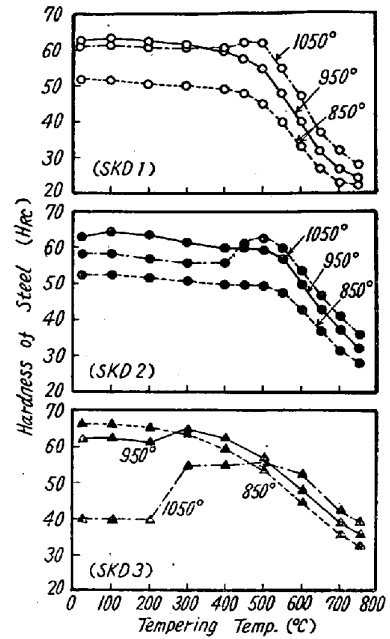


Fig. 7. Hardness of cold-working die steels, after quenching and tempering for 1 h.

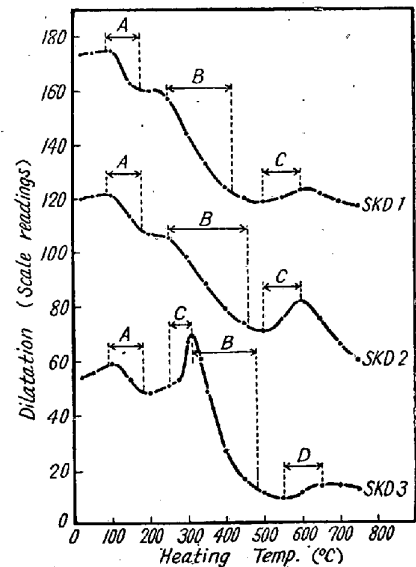


Fig. 8. Differential dilatation curves for die steels, quenched from 950°C. (heating rate; about 1°C/mn).

- B: θ 炭化物の形成に伴う収縮
 - C: 残留オーステナイトの分解に伴う膨脹
 - D: 特殊炭化物(M_6C)の形成に伴う膨脹⁸⁾
- (b) 焼戻に伴う炭化物の諸変化

前報までに報告したごとく、電解分離法によれば焼戻によつて析出する炭化物の種類、組成、形状等が焼戻温度ならびに焼戻時間に依存していちじるしく変化することを詳細に実験することができる。しかしながら、冷間ダイス鋼は焼戻組織中に多量の未溶解炭化物を含有して

Table 5. Chemical composition of matrix steels, prepared as similar to the matrix in quenched SKD 2 and SKD 3, respectively.

Steel designation	C	Si	Mn	P	S	Cr	W
SKD 2-M	.60	.19	.59	.026	.021	6.46	1.97
SKD 3-M	.51	.25	.40	.019	.024	1.15	2.67

いるので、これを焼戻した後電解を行うと、焼戻によって析出した炭化物と、未溶解炭化物とが混合して分離されるから、焼戻によって析出した炭化物のみについて、その本性を究明することができない。

したがって、前報¹⁾におけると同様に、焼入組織中の基質と全く同一組成の基地鋼を熔製して、これを焼戻実験の試料とした。Table 5 は SKD 2 ならびに SKD 3 の基地鋼として熔製した試料 (SKD 2-M, ならびに SKD 3-M) の化学組成であつて、Table 4 に示した SKD 2 ならびに SKD 3 の焼入組織中の基質の組成とほぼ一致した組成を有している。これらの基地鋼を 1050°C から焼入れて、組織中に未溶解炭化物が存在しないことを確認した後、400~800°C の各温度に 1 時間焼戻したものについて実験を行った。

Fig. 9, 10 は、基地鋼の焼戻組織中から分離した炭化物の Cr, W 濃度の分析結果、ならびに炭化物の X 線廻折像から判定した各炭化物の存在温度範囲を図示したものである。いずれの基地鋼においても、400~500°C の焼戻を行った組織中に存在する炭化物は、セメントサイトに若干の Cr, W の固溶した θ 炭化物であるが、550°C 以上の焼戻においては、焼戻温度の上昇とともに、まず Cr が炭化物に濃集し、ついで W も炭化物に濃集する。

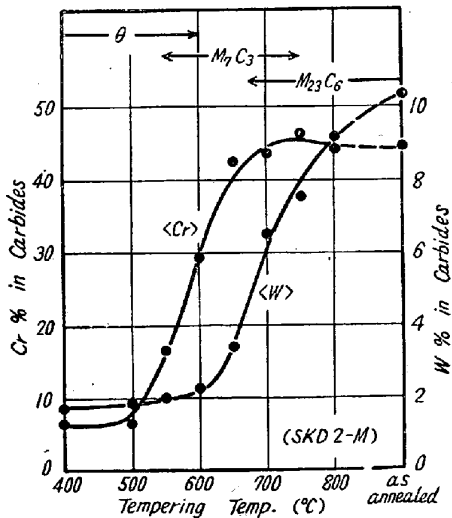


Fig. 9. Chemical and X-ray analysis of carbides, isolated from the matrix steel (SKD 2-M), tempered at various temperatures for 1 h.

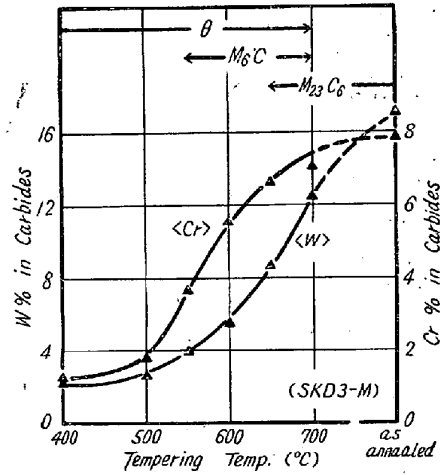


Fig. 10. Chemical and X-ray analysis of carbides, isolated from the matrix steel (SKD 3-M), tempered at various temperatures for 1 h.

これに伴つて炭化物の種類も変化しており、SKD 2-M においては θ 炭化物について M_7C_3 ならびに $M_{23}C_6$ が順次現れ、また SKD 3-M においては、 θ 炭化物について M_6C ならびに $M_{23}C_6$ が形成されることが認められた。

(c) 焼戻に伴う炭化物の挙動 (考察)

以上の実験からダイス鋼を焼戻した場合の炭化物の挙動について次のごとく考えられる。(i) 80~120°C の焼戻によつて ϵ 炭化物が形成される。ついで (ii) 250~400°C の焼戻によつて θ 炭化物が形成される。この場合の ϵ ならびに θ 炭化物は基地鋼とほぼ同量の Cr, W あるいは Mo を固溶している。(iii) 焼戻温度が 500°C 以上となると特殊元素の原子が移動しうようになるので θ 炭化物に対して特殊元素が濃集すると同時に、特殊炭化物を形成し始める。すなわち、高 C-高 Cr-W ダイス鋼 (SKD 2) においては Cr を主体とした特殊炭化物 M_7C_3 がまず形成され、ついで $M_{23}C_6$ が現れる。W は θ または M_7C_3 にはあまり固溶しないが、 $M_{23}C_6$ には約 20% まで固溶しうるから²⁾、 $M_{23}C_6$ が発生し始めると急に炭化物に対する W の濃集度が上昇する。また高 C-高 W ダイス鋼 (SKD 3) においては Cr 含有量が少いので、W を主体とした特殊炭化物 M_6C がまず形成され、ついで Cr ならびに W を主体とする $M_{23}C_6$ が現れる³⁾。

なお、高 C-高 Cr-Mo ダイス鋼 (SKD11) については焼戻実験を行わなかったが、その炭化物の挙動は高 C-高 Cr-W ダイス鋼におけるとほぼ同様と推定される。

III. 結 言

冷間ダイス鋼 (SKD 1, SKD 2, SKD 11 ならびに SKD 3) の炭化物がいかなる結晶型あるいは化学組成を有するかを電解分離法により追求し、大要次のごとき結果をえた。

(1) 冷間ダイス鋼はいずれも多量の炭化物を含有しており、とくに、SKD3 は焼鈍状態において約 42% の炭化物を有する。炭化物の種類は SKD1 において M_7C_3 、SKD2 において $M_{23}C_6 + M_7C_3$ 、SKD 11 において $M_{23}C_6$ 、SKD3 において $M_{23}C_6 + M_6C$ である。(Table 2)

(2) 焼入によつて $M_{23}C_6$ は M_7C_3 よりもオーステナイトに溶解し易いので、 $M_{23}C_6$ を主要炭化物として含有している SKD2, SKD11 ならびに SKD3 は、 M_7C_3 のみを含有している SKD1 に比して比較的低温からの焼入によつて最高硬度に達する。(Fig. 1, 2)

(3) 常用の焼入温度から硬化した場合の基質の組成は次のごとくである。(Fig. 4, 5, 6, Table 4)

SKD 1 (950°C 焼入): 0.6% C, 4.4% Cr

SKD 2 (980°C 焼入): 0.7% C, 6.4% Cr, 1.7% W

SKD11 (1000°C 焼入): 0.5% C, 6.0% Cr, 0.5% Mo

SKD 3 (850°C 焼入): 0.5% C, 1.0% Cr, 2.5% W

(4) 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戻温度の上昇に伴つて次のごとくに変化する。

(Fig. 8, 9, 10)

SKD 1: $\epsilon \rightarrow \theta \rightarrow M_7C_3$

SKD 2: $\epsilon \rightarrow \theta \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$

SKD11: $\epsilon \rightarrow \theta \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$

SKD 3: $\epsilon \rightarrow \theta \rightarrow M_6C \rightarrow M_{23}C_6$

終りに臨み種々御協力をいただいた東北大学工学部助教授、金子秀夫博士ならびに三菱造船長崎製造所、本田裕修士に厚く感謝する。

なお、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附記する。(昭和33年2月寄稿)

文 献

- 1) 佐藤, 本田, 西沢: 鉄と鋼, **42** (1956), 1118
- 2) 佐藤, 西沢, 大橋: 日本金属学会誌, **21** (1957), 662
- 3) 佐藤, 西沢, 大橋: 鉄と鋼, **44** (1958), 146
- 4) 佐藤, 西沢: 鉄と鋼, **43** (1957), 1069
- 5) 小柴, 永島: 鉄と鋼, **39** (1953), 119
- 6) W. Tofaute, C. Küttner, A. Büttinghaus, Arch. Eisenhüttenw. **9** (1935/36), 607
- 7) J. R. Lane, N. J. Grant, Trans. A. S. M., **44** (1952), 113
- 8) 佐藤, 西沢: 日本金属学会, 1958年4月講演
- 9) K. Kuo, J.I.S.I, **186** (1957), 297