

.....
 論 文

UDC 669.14.018.252.3-158.81 : 669.14.018.255-158.81 : 536.421.4 : 620.186.1

急冷凝固した工具に現われる相の観察*

新井 透**・小松 登**

Determination of Phases in Tool Steels Quenched from Liquid State

Tohru ARAI and Noboru KOMATSU

Synopsis:

Extensive studies are being carried out with high speed steel made from atomized powders, mainly for the establishment of mass production technique and the investigation of various properties of such steels. Almost no literature has been published on the metallographic study of the steels rapidly quenched from liquid state. Therefore, the solidification process during quenching of tool steels from liquid state was studied in this work.

Microscopic observation, X-ray diffraction and electron probe microanalysis were performed on the atomized powders, thin plates by splat cooling, and beads made by several methods such as electron beam and transfer-plasma melting. The materials studied included high speed steels, cold work die steels and hot work die steels.

The results are summarized as follows.

(1) When high speed steels and die steels were quenched from liquid state, carbides were crystallized in the form of extremely fine particle or plate.

(2) Quenched from liquid state, high speed steels were crystallized in the following steps.

Primary γ , γ +carbide eutectic

Sometimes δ -ferrite was crystallized as primary phases and remained even at the room temperature.

(3) Hot work die steel was crystallized in the same process as high speed steels but no δ -ferrite was found.

(4) Carbides crystallized in SKH9, SKH54 high speed steels and SKD61 hot work die steels were not M_6C+MC type but M_2C+MC type.

(Received June 28, 1971)

1. 緒 言

工具鋼の組織を改善し、切削性能を向上せしめる一つの手段として、粉末冶金で工具鋼あるいは工具用合金を製作することが注目され、高速度鋼の噴霧粉を熱間静水圧圧縮する方法¹⁾²⁾、高速度鋼やステライトの噴霧粉をキャンニング押出する方法³⁾⁴⁾、同じく粉末圧延する方法⁵⁾、高速度鋼噴霧粉を焼結鍛造する方法⁶⁾などが世界各国で研究され、一部は近く実用化の気運にある。このように粉末冶金法が研究対象として興味を持たれる理由は、これらの方法によつて作られた工具鋼が微細で均一に分布した炭化物を持ち、工具鋼としての諸性質がすぐれていると期待されるからであつて、すでに鍛造材や鋳造材の工具鋼に比べて切削性能や靱性がすぐれているとのデータがしばしば報告されている^{1)~6)}。このように組織ひいては工具鋼としての諸性質が改善されるのは、イ

ンゴットや鋳造工具に比べて噴霧粉がきわめて大きな冷却速度で凝固するためであるが、高合金工具鋼とくに高速度鋼のように状態図的に複雑な凝固過程をたどる鋼が、大きな冷却速度で凝固すれば単に晶出する炭化物が微細であるばかりでなく、徐冷凝固の場合とは凝固過程が異なる可能性が大きいと考えられる。しかるにこれまでの研究では炭化物が微細であることのみが報ぜられ、急冷凝固の観点から組成を論じた報告は見られない。したがつてわれわれは急冷凝固工具鋼に関する研究の第一段階としてまず工具鋼の急冷凝固組織を観察した。

本研究では急冷凝固工具鋼として噴霧粉のほかスプラットクーリング材（以下スプラットと称す）およびわれわれが局部急冷凝固処理材と呼ぶものを用いた。局部

* 昭和45年4月、10月本会講演大会にて発表
 昭和46年6月28日受付

** (株)豊田中央研究所 工博

Table 1. Chemical composition of SKH 9 atomized powders (%).

	C	Si	Mn	P	S	W	Mo	Cr	V	O	N
Forged bar	0.83	0.24	0.33	0.019	0.005	6.17	5.18	4.06	1.86	0.017	0.042
Atomized powder mesh 20~100	0.81	0.30	0.26	*	*	6.04	5.10	3.98	1.81	1.79	0.041
〃 100~150	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.32	*
〃 -325	*	*	*	*	*	6.04	5.08	4.10	1.82	0.62	*

* Not determined

Table 2. Carbon content in SKH 9 atomized powders reduced at 700°C in H₂ atmosphere (%).

Lot No	Mesh					
	20 ~100	100 ~150	150 ~200	200 ~250	250 ~325	325
1	0.75	0.78	0.79	0.79	0.78	0.79
2	0.74	0.74	0.77	0.76	0.76	0.77

急冷凝固処理材とは工具鋼材を局部的に溶融した後急冷凝固させたものであるが、急冷凝固の手段としては特別な冷却操作を用いるかわりに、電子ビームやレーザーのような高エネルギー密度の熱源を用いた。高エネルギー密度の熱源を用いると、熱源を絶つだけで非溶融部への熱伝導によつて溶融金属は大きな冷却速度で凝固する。

高速度鋼、冷間ダイス鋼、熱間ダイス鋼およびW, Mo, Cr, V の1種または2~3種を含む高炭素鋼を対象とした結果、高速度鋼や熱間ダイス鋼は徐冷凝固の場合と異なつた過程で凝固すること、凝固条件によつて高速度鋼には巨大な δ フェライトの発生すること、高速度鋼や熱間ダイス鋼に晶出する炭化物はM₂CとMCであることなどの興味ある現象が見い出された。

2. 実験方法

高速度鋼 SKH9 の噴霧粉、SKH9, SKH2 および SKH54 のスプラット、SKH9 および SKH54 の局部急冷凝固処理材、冷間ダイス鋼 SKD11 のスプラット、SKD1 および SKD11 の局部急冷凝固処理材、熱間ダイス鋼 SKD61 のスプラットおよび局部急冷凝固処理材について顕微鏡観察、X線回折、X線マイクロアナライザー分析および硬さ測定を実施した。また W, Mo, Cr あるいは V の1~3種を含む高炭素鋼のスプラットについてX線回折を実施した。

2.1 実験材料

2.1.1 噴霧粉

この噴霧粉は SKH9 鍛造材屑 50 kg を大気中で高周波溶解 (溶解温度約 1550°C, 溶剤としてフォセコ, ス

テロット No 3 を使用) して得た溶湯を噴霧装置のノズルから流し、その流れに高圧 (50 kg/cm²) の水を吹きつけて溶湯を飛散させ、粉状に凝固させる方法によつて福田金属箔粉工業(株)で製作された。水分を除去するための乾燥は 100°C に温度調節された鉄板上で 30~60 min 行なつた。噴霧粉の大きさは数 mm から 325 メッシュ以下にわたり、その形状は後の写真に示すように不規則であり、色は黒褐色である。噴霧粉の化学分析値を原料として用いた鍛造材とともに Table 1 に示す。原料鍛造材と噴霧粉の間には分析値にとくに大きな差は見られない。噴霧粉の化学組成におよぼす噴霧粉の大きさの影響を見ると Si, Mn, W, Mo, Cr, V については明確な差がない。また C についても噴霧処理のままの粉末については分析していないが、700°C, 30 min 水素中加熱処理した粉末について分析した結果 (Table 2) によれば噴霧処理のままの粉末にも大きな C 量の差はなかつたものと推定される。これに対して噴霧粉には O が多くかつ O については粉末の大きさの影響が著しく、粉末が小さいほど O は少ない。

2.1.2 スプラット

高周波誘導溶解炉で溶解した溶融金属および浮遊溶解装置で溶解した溶融金属を用いてスプラットを製作した。前者は 5 kg 高周波炉 (大気中) で溶解した溶湯を少量ずつひしゃくから滴下させ、その落下の途中を 13 mm 厚銅板の間にはさんで木の葉状または円板状の薄板に凝固させた。この方法はスプラットクーリング法の中では Piston and Anvil Technique⁷⁾ と呼ばれるものに属する。この方法による冷却速度として Al について 1.5~3×10⁷s⁸⁾, 6.9×10⁵s⁹⁾, Pb について 1.2×10⁶°C/sec⁹⁾ なる値が示されており 10⁶~10⁷°C/sec 台と考えると大きな誤りはないであろう。スプラットの厚さは個々にまた場所によつて差があり、0.5~1.5 mm, 大きさは 10~100 cm² である。この方法によつて製作したスプラットは SKH9, SKH54, SKD11 および SKD61 であるが溶解原料として SKH9, SKD11, SKD61 の市販材

それぞれ単独のほか、SKH9 にあらかじめ高周波溶解して作った Fe-C と市販の Fe-V を添加して、SKH54 の組成に調合したものを用いた。

後者は Ar 流中で浮遊溶解した約 5g の熔融金属を約 300 mm の高さから約 150φ×60 の黄銅ブロック上に落下させて約 0.5~0.6 mm 厚さの薄板状に凝固させた。この方法は Gun technique⁷⁾ のいわば衝突速度のとくに小さい場合に相当し、Piston and Anvil technique の場合に比べて冷却速度は小さいと推定されるが前者なりに微細な組織を有している。

このようにして製作したスプラットの分析値を Table 3 に示した。6-5-4-1 鋼は SKH9 の V を 2% から 1% に減じたもの、6-5-4-0 鋼は同じく V をなくしたものでこれらと SKH9 および SKH54 との比較によつて V 量の影響を調べた。また W 鋼および Mo 鋼は状態図的には M₆C 炭化物を有するもので W-V 鋼および Mo-V 鋼はこれらとの比較によつてやはり V 量の影響を見るためのものである。溶解原料としては SKH9, SKH54, SKH 2 のスプラットを作る場合にはこれらの市販鍛造材、W 鋼、Mo 鋼、V 鋼および 6-5-4-0 鋼のスプラットを作る場合には電解鉄とフェロアロイを高周波誘導炉で溶解して砂型に鑄造したものを用いた。また 6-5-4-1 鋼の

スプラットを作る場合には SKH9 鍛造材と 6-5-4-0 鋼の鑄造材を、また W-V 鋼あるいは Mo-V 鋼のスプラットを作る場合には W 鋼の鑄造材あるいは Mo 鋼の鑄造材と V 鋼の鑄造材を等量ずつ配合した。

またスプラットを作るのに用いた高周波誘導溶解炉による熔融金属を砂型に鑄込んで比較用の鑄造材を製作した。その組成を Table 4 に示す。大きさは 20φ×80 である。

2.1.3 局部急凝固処理材

局部急凝固処理は (a) 電子ビーム、(b) 移送型プラズマ、(c) タングステン電極不活性ガスアーク (TIG アーク)、(d) 放電および (e) 高周波誘導加熱によつて実施した。これらの熱源によつて加熱され溶融後凝固した層を局部急凝固層と呼ぶことにした。

電子ビームによる局部急凝固処理は (A)、(B) および (C) の 3 つのシリーズに分けて行ない (A) 実験では 1~4×10⁻² Torr の真空度で、加速電圧を 70~150 kV、ビーム電流を 4~25 mA、ビーム移動速度を 50~3250 mm/min の範囲で変化させて、長さ 100 mm または 165 mm の直線状の局部急凝固層を作つた。母材として使用した工具鋼は Table 5 に示す SKH9 (8.5 mm 厚さ)、および SKD1 (13 mm 厚さ) の板材であ

Table 3. Chemical composition of splats (%).

	C	Si	Mn	W	Mo	Cr	V	P	S
SKH 9	0.90	0.31	0.32	6.05	4.53	3.85	1.86	0.023	0.006
SKH 2	0.74	0.35	0.36	18.25	—	4.23	1.00	0.012	0.006
SKH 54***	1.33	0.25	0.35	6.0	5.0	4.15	4.2	**	**
6-5-4-0	0.86	**	**	5.72	5.00	3.98	—	**	**
6-5-4-1	0.88*	**	**	5.88*	4.77*	3.92*	0.98*	**	**
W Steel	1.21	**	**	26.4	—	—	—	**	**
Mo Steel	1.27	**	**	—	26.1	—	—	**	**
W-V Steel	1.21*	**	**	1.34*	—	—	0.96*	**	**
Mo-V Steel	1.24*	**	**	—	13.1*	—	0.96*	**	**
V Steel	1.21	**	**	—	—	—	1.92	**	**

* Calculated ** Not determined *** Nominal composition

Table 4. Chemical composition of sand castings (%).

	C	Si	Mn	W	Mo	Cr	V
SKH 9	0.75	0.25	0.29	6.30	4.88	4.09	2.02
SKH 54	1.27	0.29	0.29	5.44	4.22	4.00	3.94
SKD 11	1.44	0.27	0.25	—	0.91	11.86	0.32
SKD 61	0.37	0.89	0.35	—	1.29	5.17	0.96

Table 5. Chemical composition of steels used for electron beam and transfer-plasma melting (%).

	C	Si	Mn	P	S	W	Mo	Cr	V	Ni	Cu
SKH 9	0.90	0.26	0.30	0.022	0.004	6.33	4.77	3.74	1.93	0.12	0.07
SKD 1	2.13	0.23	0.44	0.012	0.002	—	—	13.35	—	—	—
SKD61 (Wadded)	0.34	0.99	0.39	0.006	0.005	1.57	1.49	5.10	0.95	—	0.15

る。(B)実験では 30~36φ×90 の SKH9, SKD1 および SKD11 の端面に直径 20 mm のリング状の局部急冷凝固層を作った。溶融条件として SKH9 については、加速電圧 120 kV, ビーム電流 8 mA, ビーム移動速度 915 mm/min, SKD1 および SKD11 については 150 kV, 8 mA, 915 mm/min を選んだ。また溶融開始部と終了部が重ね合わさった部分に割れの発生を防ぐため、一部は 400°C に予熱した。真空度は 10⁻² Torr 台である。(C)実験では 40×30 mm 角の SKD61 (1.5%の Wを加えて改良したもの), 8.5 mm 厚さの SKH9, 1.3 mm 厚さの SKD1 板材 (Table 5 参照) 上に約 2×10⁻⁴ Torr 真空下で加速電圧 24~30kV, ビーム電流 60~120 mA, ビーム移動速度 2000~160 mm/min の条件で、長さ 70~250 mm の直線状のビードを作った。

移送型プラズマによる局部急冷凝固処理はプラズマ作動用アルゴンガス 2 l/min, シールド用アルゴン 15 l/min, ノズルと試験片表面の間隔 4 mm の条件下でプラズマ電流を 70 A または 80 A, 移動速度を 80~500 mm/min に変化させて長さ 100 mm または 160 mm の直線状の局部急冷凝固層を作った。母材は電子ビームによる局部急冷凝固処理に用いられたものと同じである。

TIG 溶接機による局部急冷凝固処理では、アーク電流を 16~50 A (正極性) アルゴンガス流量を 10~20 l/min, 台材と電極間の距離を 4~10 mm に変化させて長さ約 50 mm の直線状の局部急冷凝固層を作った。鋼

材は SKH9 である。

高周波誘導加熱による局部急冷凝固処理では 36φ の SKH9 の市販鍛造材を 40φ 3 巻きのコイル中に置き、400 kC の周波数で一部が溶融し、溶け落ちる寸前まで (20~30 sec) 加熱後空冷した。局部急冷凝固層は約 5 mm の深さ、約 7 mm 幅のリング状である。

放電加熱による局部急冷凝固処理では 10φ×10 mm の高速度鋼 SKH9 鍛造材の端面の一部に先端を円錐状に加工した SKH9 鍛造材を 6.5V の交流を負荷した状態で、瞬間的に接触させて、0.5 mmφ 程度の表面積を持つ局部急冷凝固層を作った。

局部急冷凝固相は凝固に先立つてまず溶融状態におかれるが、電子ビームやプラズマによる場合には溶融温度も一般の溶解に比べて高温であるので、処理の間に多少の組成の変化が生ずる可能性がある。これを確かめるために電子ビームおよび移送型プラズマによる凝固のままの局部急冷凝固層について X線マイクロアナライザー分析を行なった。化学分析を行なわなかったのは、局部急冷凝固層が小さくて分析試料の採取が困難なためである。X線強度から重量%を決定するには化学分析値のわかっている母材を標準試料として比例計算した。偏析の影響をさけるためにビーム径を 100~150μ とし C および Si については 12 回 (12個所), そのほかの元素については 6 回 (6個所) の平均値を取った。このようにして得られた分析値は Table 6 のとおりである。

Table 6. Change of chemical composition after electron beam or transfer-plasma melting.

Steel	Specimen	Content (%)									
		C	Si	Mn	P	S	W	Mo	Cr	V	
SKH 9	Before melting	0.90	0.26	0.30	0.002	0.004	6.33	4.77	3.74	1.93	
	Electron beam	e*	0.92	0.21	0.17	0.017	0.005	6.63	5.18	3.72	2.01
		a	0.91	0.27	0.28	0.020	0.004	6.33	4.99	3.67	1.94
	Transfer-plasma	C	0.86	0.24	0.30	0.015	0.003	6.15	4.77	3.72	1.92
		A	0.84	0.25	0.30	0.022	0.004	6.49	5.28	3.85	1.96
SKD 1	Before melting	2.13	0.23	0.44	0.012	0.002	—	—	13.35	—	
	Electron beam	e	2.11	0.21	0.34	0.004	0.003	—	—	13.74	—
		d	2.24	0.22	0.19	0.008	0.003	—	—	13.56	—
		c	2.09	0.22	0.39	0.009	0.005	—	—	13.33	—
	Transfer-plasma	D	2.06	0.21	0.46	—	0.003	—	—	13.80	—
C		1.81	0.20	0.46	—	0.003	—	—	12.99	—	

* Volt. Current Velocity
 a; 150 kV, 25 mA, 3250 mm/min
 c; 90 4 500
 d; 70 4 50
 e; 70 8 50
 A; 70 A 350 mm/min
 B; 70 150
 C; 70 120
 D; 80 80

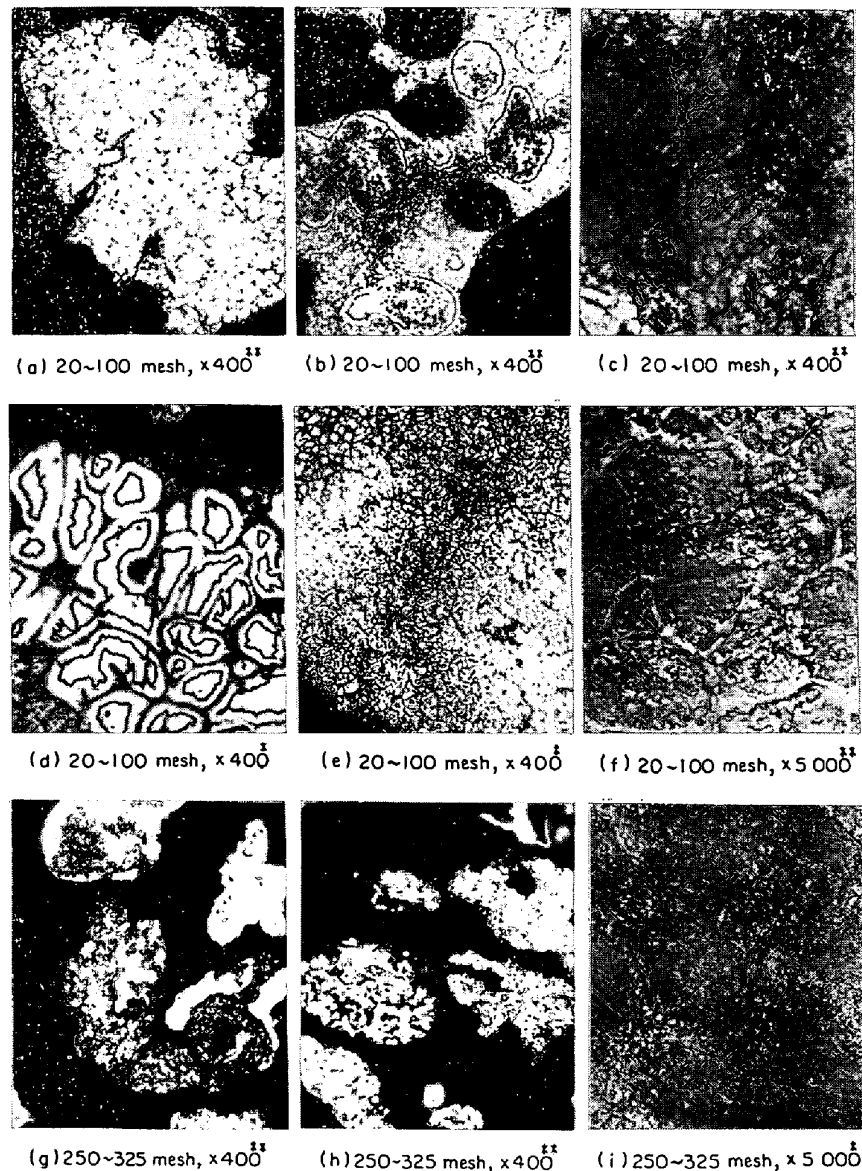


Photo. 1. Microstructures of SKH9 atomized powders.

(* MURAKAMI's reagent etch, ** Nital etch) (3/5)

電子ビームによる局部急凝固層では SKH9, SKD1 ともに P と Mn が減少し, その減少量は局部急凝固層の体積の大きいほど大きい傾向がみられる。(局部急凝固層の大きさについては Photo. 3, 4, 10 および 11 に示してある) 移送型プラズマによる場合には C と P が減少する傾向が見られる。P および Mn の減少は工具鋼としてはむしろ望ましい¹⁰⁾ことである。C の減少は熱処理硬さを低下させる¹¹⁾ので望ましいことではないがこの程度ならば問題はないであろう。

2.2 顕微鏡観察および硬さ測定

すべての材料について凝固のままの組織を光学顕微鏡あるいは電子顕微鏡で観察したが, とくに噴霧粉については下記のような熱処理を施した粉末をも観察の対象と

した。

(a) 575°C または 600°C の温度で 1 hr 加熱後空冷の焼もどしを 2 回繰り返す

(b) 減圧下 (10^{-2} Torr) で 890°C に 5hr 加熱後炉冷 (この処理によつて C が 0.40% まで減少した)

(c) 水素中で 1000°C に 30 min 加熱後炉冷 (この処理によつて C が 0.30% まで減少した)

(d) 黒鉛粉 1% 添加後水素中で 1100°C 2 hr 加熱後炉冷 (この処理では C 量は変化しなかつた)

また凝固のままおよび (a) の処理を施した粉末について微小硬さを測定した。

2.3 X線マイクロアナライザー分析

凝固のままの SKH9 噴霧粉およびスプラットについて

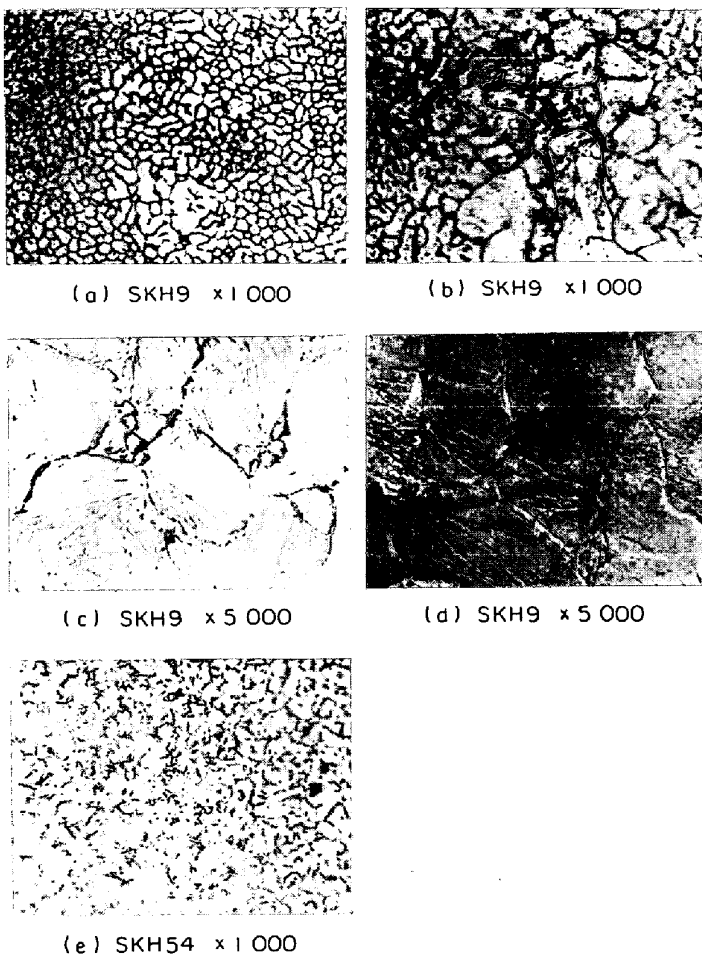


Photo. 2. Microstructures of SKH9 and SKH54 splats. (Nital etch). (3/5)

て線分析を行ない、合金元素の分布を調べた。加速電圧：30kV，試料電流：0.06 μ A，電子線径：1~2 μ ，試料送り：2 μ ステップ，または 8 μ /min の条件で、標準試料として W, Mo, Cr については純金属，V については V-Al，C については 1.07% C の Fe-C を使用した。

2.4 X線回折

凝固のままの SKH9 噴霧粉および各鋼のスプラットについて X線回折を行なった。また SKH9 の噴霧粉およびスプラットについては、100~900°C の温度に 2hr 加熱後空冷したものを対象とした。炭化物の同定を目的とする場合には、噴霧粉については室温の HCl 水溶液 (1:1) 中に 24hr 浸漬後、ろ過した溶解残渣を、スプラットについては 0.1NHCl 溶液による電解分離残渣をも試料とした。主として Fe, Cr あるいは Co の K_{α} 線を用いて X線回折した。

3. 実験結果

3.1 顕微鏡組織

3.1.1 高速度鋼

Photo. 1 は凝固のままの SKH9 噴霧粉，Photo. 2 は凝固のままの SKH9, SKH54 スプラット，Photo. 3 は電子ビームによる凝固のままの SKH9, SKH54 局部急冷凝固層，Photo. 4 は移送プラズマによる凝固のままの SKH9 局部急冷凝固層，Photo. 5 は放電，高周波誘導加熱および TIG アークによる凝固のままの SKH9, 局部急冷凝固層，Photo. 6 は凝固のままの SKH9，Photo. 7 は市販の SKH9, SKH54 鑄造材 (焼なまし済み) の光学顕微鏡あるいは電子顕微鏡組織写真である。Photo. 3 および 4 には局部急冷凝固層の断面形状も併記してある。これらの写真より明らかなことは以下のとおりである。

(1) 急冷凝固した高速度鋼の組織は Photo. 1 a および f に典型的に見られるように炭化物が網状に分布した組織からなっているが、比較的冷却速度の小さいと考えられる高周波誘導加熱および移送プラズマによる局部急冷凝固層や電子ビームでもとくに断面が大きい場合には、この網目を形成する炭化物が砂型鑄造材の炭化物と同じく縞状の共晶組織となっている。また冷却速度の大きいと考えられる粒度の小さい噴霧粉では Photo. 1 i のように炭化物は粒状に近い形となり網目が不明りようである。

(2) 噴霧粉には内部に微細な粒状相を持ち、上記の網状炭化物からなる組織とは明らかに異なった相が多数認められる。この相 (以下非網状相と仮称する) は Photo. 1 b のように滑らかな丸味を帯びているのもあれば 1 c および 1 d のように角ばった形のものもある。またこの相の輪かくは 1 b のように滑らかなことが多いが、1 c や 1 d のように入りくんだ不規則な形のものもある。この相の大きさは 1 b~1 d に見られるような数 10 μ 以上のものが大部分であるが 1 e に見られるような 1 μ くらいのももある。大きい場合には粉末の体積の大部分がこの相で占められているように見えるがこの相を持った粉末の数は持たない粉末にくらべてはるかに少ない。またこの相を持った粉末は粒度の大きい粉末に多いようである。

この非網状相は Photo. 2 b のようにスプラットの中にもごくわずかに認められたが、これはたまたま部分的に厚さ不同の生じた場合のとくに厚い部分に存在した。

また局部急冷凝固層にもしばしば認められた。その存在位置は局部急冷凝固層の最後に凝固が行なわれると推定される部分である。また Photo. 5 a のように放電による局部急冷凝固層にもわずかに認められる。存在位置から非網状相は噴霧粉，スプラット，局部急冷凝固層の

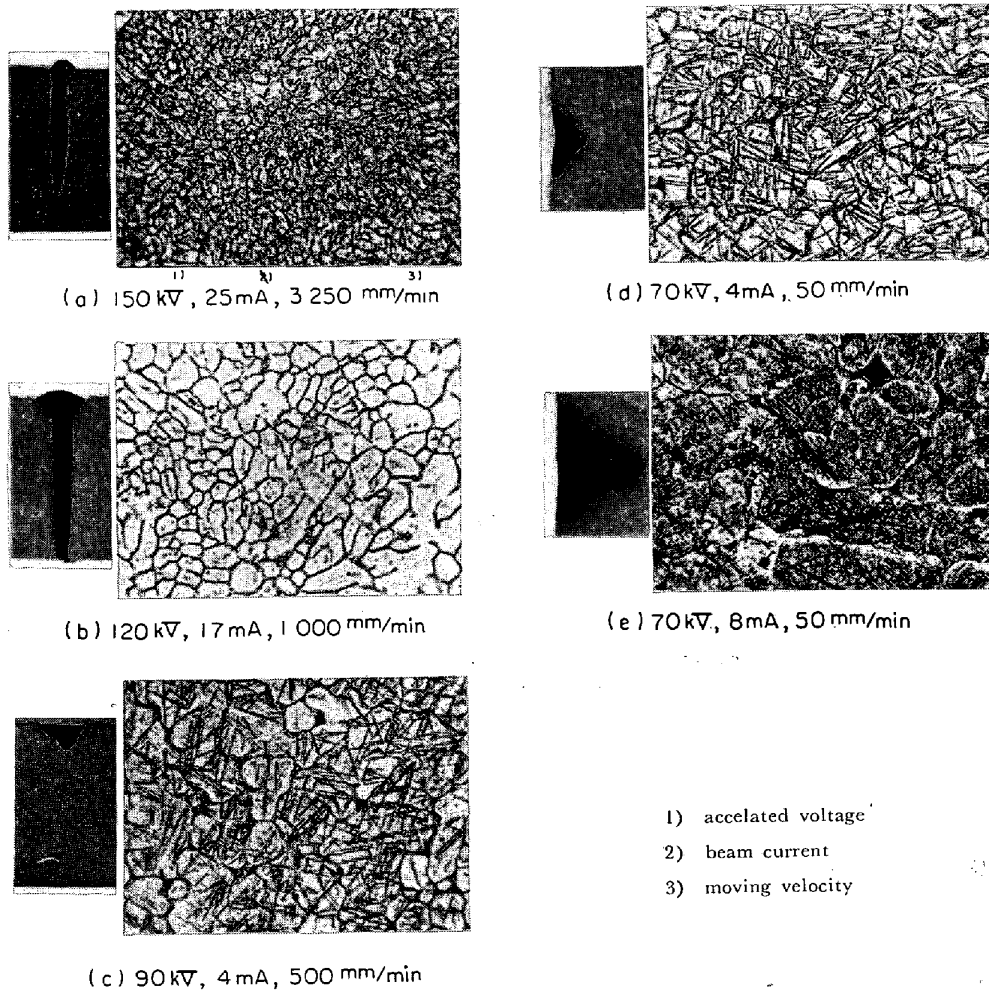


Photo. 3. Microstructures of SKH9 bead made by electron beam melting.
(Nital etch, Microstructure $\times 1000$, Cross section $\times 4$) (3/5)

中で比較的冷却速度の小さい部分に発生したと考えられる。

またこの非網状相の付近を詳細に観察してみると網状相が大きい場合 (Photo. 1 b, 1 c, 1 d) でも、小さい場合 (Photo. 1 e, 5 a) でも、前記網状相の炭化物で形成された一つの網目の中心部に非網状相が位置していることがわかる。

このことから非網状相は網目を形成する炭化物に先行して晶出したと推定される。

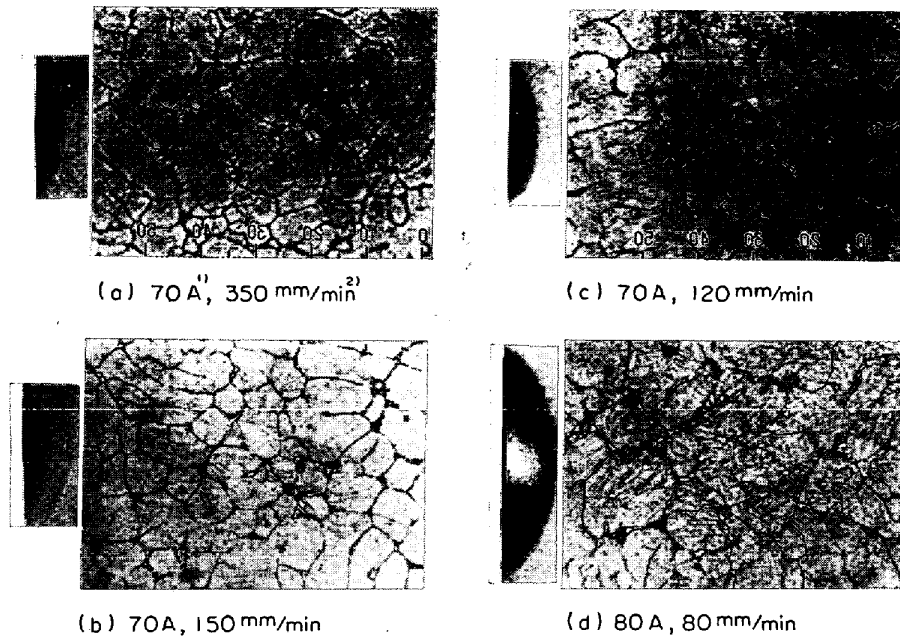
非網状相の内部には村上試薬による腐食では認められない (Photo. 1 d) が、硝酸アルコール腐食では微細な粒が全面に見られる。 (Photo. 1 b, 1 c, 2 b)

(3) 高周波誘導加熱による局部急冷凝固層を除いては、硝酸アルコール溶液によつて基質部はほぼ一様に腐食され、砂型鑄造材に見られるような腐食組織を示さない。したがつて基質部はほぼ均一な組成を持つている可能性が考えられる。

(4) 高周波誘導加熱による局部急冷凝固相は、組織が多少微細な以外は鑄造材と類似した組織である。

(5) 炭化物の網目の大きさは粒度の小さい噴霧粉において最も小さい。スプラットは 100 メッシュの噴霧粉とほぼ同じくらいである。放電による局部急冷凝固層は微細な噴霧粉なみである。TIG アークやプラズマによる局部急冷凝固層では溶融条件を変化させても網目の大きさは大きく変化せず、20~100 メッシュの噴霧粉よりはるかに大きい網目である。また電子ビームによる局部急冷凝固層では、条件を変えることによつて粒度の小さい噴霧粉に相当する微細さから、大きな噴霧粉よりもさらに大きいところまで変化した。加速電圧を高く、ビーム移動速度を大きくして、幅のせまく、溶込みの深い断面形状にするほど微細となる傾向が認められる。

(6) SKH54 と SKH9 の間には本質的な組織の差は認められない。SKH54 の方に粒状の炭化物が多いだけである。これは砂型鑄造材においても同じで、粒状の



2) plasma current 2) moving velocity
 Photo. 4. Microstructures of SKH9 beads made by transfer plasma.
 (Nital etch, Microstructure $\times 1000$, Cross section $\times 4$) (3/5)

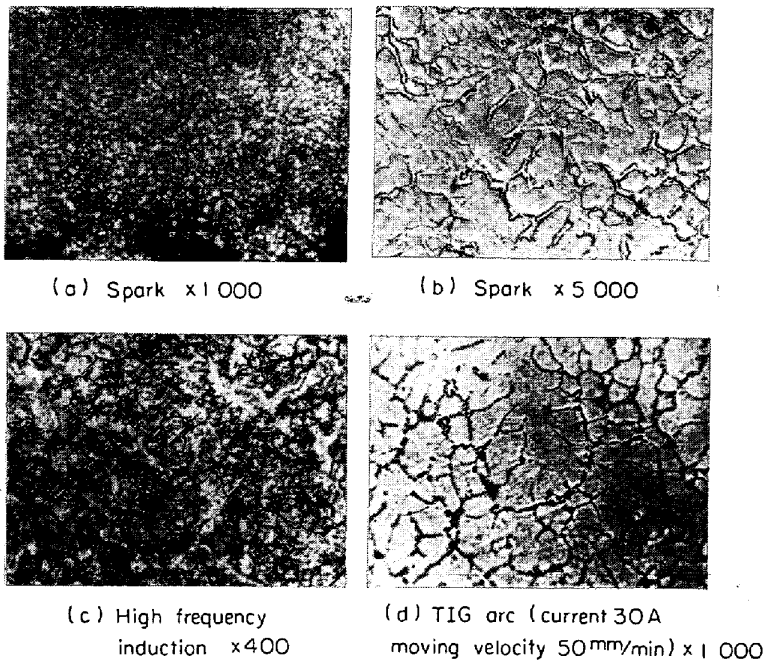


Photo. 5. Microstructures of rapidly quenched layers SKH9 melt made by electric spark, high frequency induction heating and TIG arc. (Nital etch) (3/5)

炭化物はVを主とするMCであると推定される。
 (7) 噴霧粉, スプラット, 局部急凝固層中の炭化物はいずれも市販の鍛造材中の炭化物に比べて微細である。したがって炭化物の大きさに関しては急凝固した高速度鋼に鍛造を加える必要は実用上認められない。

(8) 急凝固高速度鋼中の炭化物は, 冷却速度の小さい場合には鍛造材の炭化物と同じように板状で縞状に分布しているが, 冷却速度が大きい場合には粒状に近い形になる。

凝固のままの組織の観察によつて以上の諸点が明らかになったが, さらに理解を容易にするために種々の熱処理を加えたSKH9噴霧粉の組織を観察した。Photo. 8 a および 8 c は 575°C あるいは 600°C 1 hr 空冷の焼もどしを2回行なつた粉末の組織であつて, 基質が焼もどしされて腐食されやすくなつてゐる。基質の腐食のされ方は一様でなく, 基質には組成の不均一があると推定される。また非網状相の中には8 aに見られるように針状の方向性を持つた析出物がしばしば認められた。8 c および 8 d は減圧下で 890°C に 5hr 加熱 (この処理によつてCが0.40%まで減じている), 8 e および 8 f は水素中で 1000°C に 30 min 加熱 (Cが0.30%に減じている) された粉末の組織であるが, この加熱によつても非網状相内には多くの粒状晶の析出が認められる。粒状晶が8 e のように方向性をもつて配列している場合と, 8 c, 8 d や 8 f のように明確な方向性がない場合がある。8 g および 8 h は黒鉛粉を添加して 1100°C 1 hr, H₂ 中で加熱した粉末の組織である (C量には変化がなかつた) が, 8 g

のように炭化物が一様に網目状に分布した組織のほか、8 h のように炭化物の少ない部分も存在している。

Photo. 8 によれば噴霧粉を変態点以上の高い温度に加熱後徐冷すると凝固のままでは細長い形状で網目を形成するように分布していた炭化物が、きれいな粒状に変化している。これは実用上望ましいことである。

つぎに非網状相が他の部分と異なつた組成を持っているか否かを調べるために EPMA による線分析を SKH9 スプラットおよび噴霧粉について行なつた。Fig. 1 および Fig. 2 はスプラットについて中央で大きな非網状相を横切るようにビームを動かした結果で、Fig. 1 では Mo と V はほとんど同一の増減傾向を示しており、Cr もこれとほぼ同じである。また Fe はこれらの多い部分で少ない。この Fig. 1 および顕微鏡組織と対比させながら C, W, Mo について線分析した Fig. 2 から、網目の部分には C, W, Mo, Cr, V が多いことが明らかで、網目を形成する相は W, Mo, Cr, V からなる炭化物である。非網状相の部分は Fe がやや高目であることからこれらの合金元素が他に比べて少ないと判断される。非網状相の中では W, Mo, V, Cr とくに前三者の変化は見られないが C のみは相当に変化している。これらは噴霧粉の場合についてもまったく同じ傾向であつて、Fig. 3 に示すとおりである。Fig. 2, Fig. 3 ともに非網状相の微粒と C の変化の対比は明確でないが、微粒は W, Mo, Cr, V に乏しい炭化物である可能性もある。

つぎに大きな粒度 (約 2 mm) の SKH9 噴霧粉につ

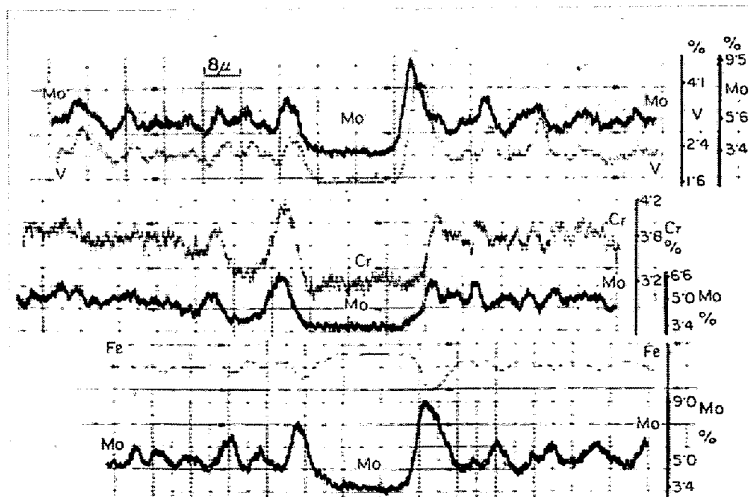
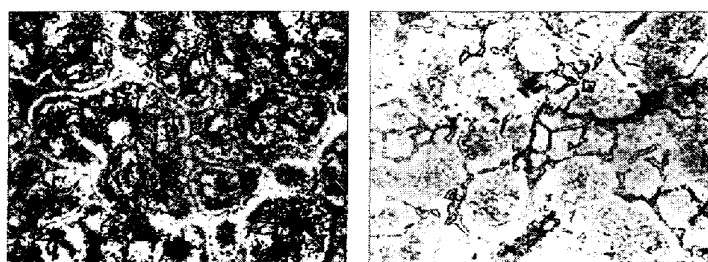


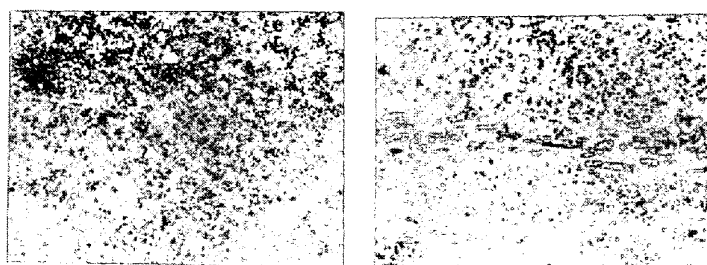
Fig. 1. Charts of line analysis obtained from SKH9 splat.



(a) SKH9 x400

(b) SKH54 x400

Photo. 6. Microstructures of SKH9 and SKH54 castings. (Nital etch) (3/5)



(a) SKH9 x400

(b) SKH54 x400

Photo. 7. Microstructures of SKH9 and SKH54 forged bars. (Nital etch) (3/5)

いて非網状相および非網状相の微小硬さを測定したところ、非網状相は凝固のままでは Hv 459~572×508, 575°C, 1 hr, 2 回の焼もどし後で 530~620×553, 網状相からなる部分はそれぞれ 835~974×873, 824~907×869 であつた。非網状相の硬さは低く、焼もどしによつてもあまり変化しない。

3.1.2 ダイス鋼

Photo. 9 は凝固のままの SKD11 および SKD61 のスプラット、Photo. 10 は凝固のままの SKD1, SKD11, 電子ビームによる局部急冷凝固層、(SKD61 については省略した) Photo. 11 は凝固のままの SKD1 の移送プラズマによる局部急冷凝固層、Photo. 12 は凝固のままの SKD11, SKD61 の砂型 casting 材、Photo. 13 は市販の SKD1, SKD11, SKD61 の鍛造材 (焼なまし済み) の光学顕微鏡による組織写真である。これらの写真より明らかな点は以下のとおりである。

(1) 冷間ダイス鋼 SKD1 および SKD11 のスプラットあるいは局部急冷凝固層は casting 材と同じく炭化物が網状に分布した組織から成つている。しかし網目の大きさおよび網目を形成する炭化物個々の大きさは casting 材に比べて小さい。

(2) 熱間ダイス鋼 SKD61 のスプラットおよ

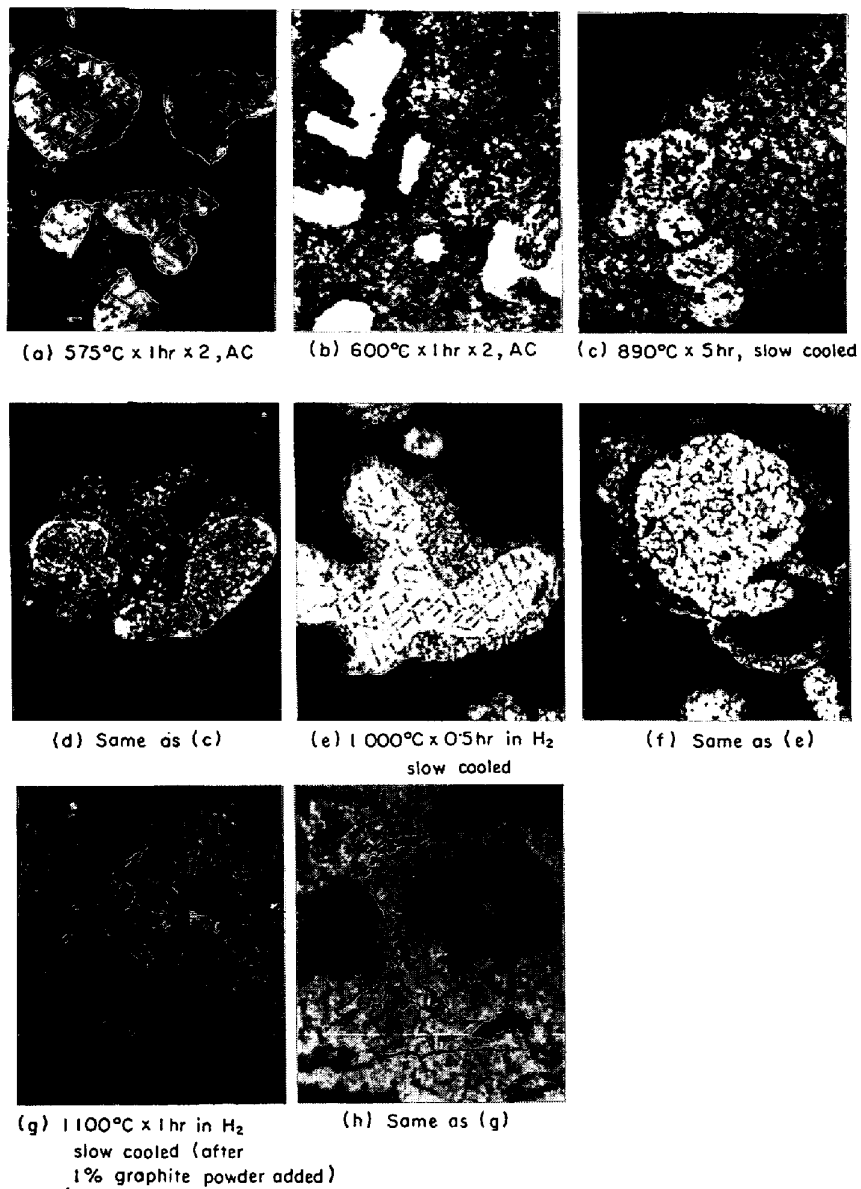


Fig. 8. Microstructures of SKH9 atomized powders after heat treatment. (20~100 mesh, Nital etch $\times 400$) (3/5)

び局部急凝固層も炭化物が網目状に分布した組織からなっているが、SKD61の鑄造材にはこれが認められず、急凝固材は明らかに鑄造材と異なった組織を持っている。

(3) 電子ビームによる SKD1 局部急凝固層における炭化物の網目の大きさは、電子ビームの条件によつて大幅に変化した。その傾向は高速度鋼の場合と同じである。

(4) SKD1 あるいは SKD11の急凝固材中の炭化物は市販の鍛造材中の炭化物に比べて微細である。

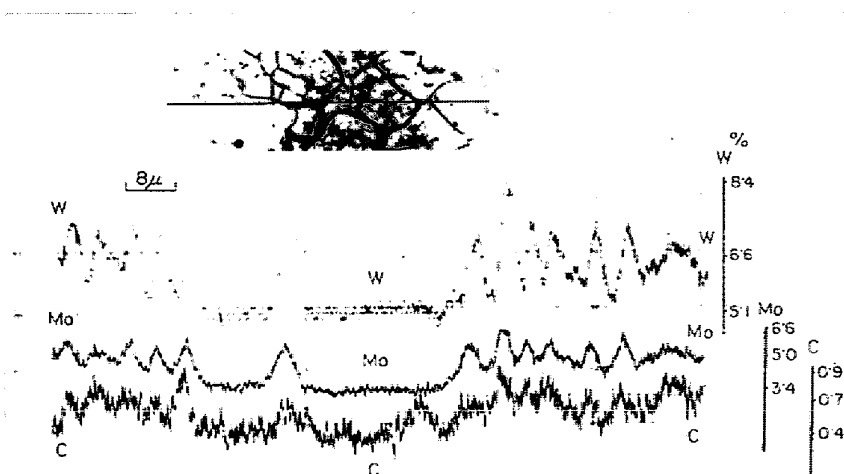


Fig. 2. Same as Fig. 1.

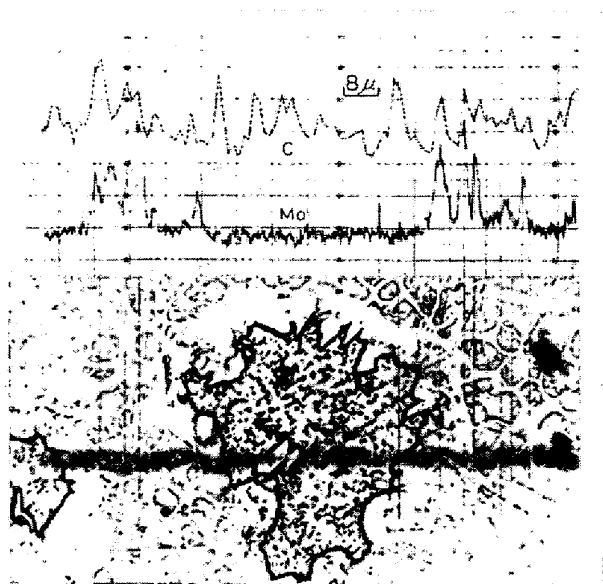
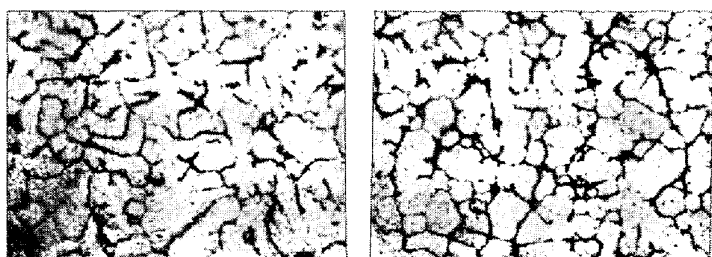


Fig. 3. Chart of line analysis obtained from SKH9 atomized powder.



(a) SKD11 x1000

(b) SKD61 x400

Photo. 9. Microstructures of SKD11 and SKD61 splats. (Nital etch) (3/5)

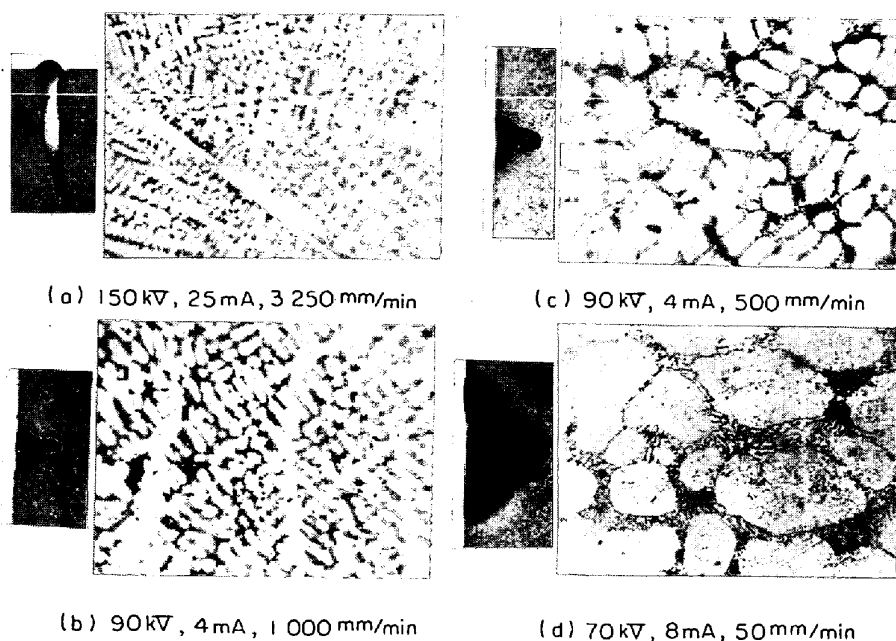
以上の観察結果においてとくに注目すべきは、SKD61において炭化物の網目が鑄造材には存在しないにかかわらず、スプラットおよび局部急凝固層には存在することである。そこで SKD61 のスプラットを $890^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ hr FC}$ の条件で焼なましし、さらに一部を $1000^{\circ}\text{C} \times 25 \text{ min}$, OQ の条件で焼入れしたところ、Photo. 14 に示すように鑄造材と同じく粒状の炭化物が均一に分布した組織となつた。Photo. 14 には焼入組織のみ示したが焼なましによつてすでにこのような組織に変化していた。

3.2 X線回折

3.2.1 高速度鋼

SKH9 噴霧粉を HCl 水溶液にて溶解して得た残査を X線回折した。Table 7 はその結果であつて $d = 3.70$, 1.85 の弱い未知の回折線のほかは Fe_3O_4 , M_2C , MC の回折線によく一致し、 M_6C の存在を示す回折線は認められない。

噴霧粉そのものを X線回折すると α , γ の回折線のほかに Table 7 中の M_2C の $d = 2.53, 2.31, 2.22$, MC の $d = 2.08$, M_2C の 1.48 または MC の 1.47 に相当すると考えられる回折線が得られ、やはり M_6C の存在は認められなかつた。したがつて凝固のままの噴霧粉は α , γ , M_2C および Fe_3O_4 から構成されていると結論される。粉末粒度とこれらの量比の関係を回折線強度からおよそ判定するとつぎのとおりである。 Fe_3O_4 は大きな粉末に多くて -325 メッシュ粉にはほとんど認められない。 γ も



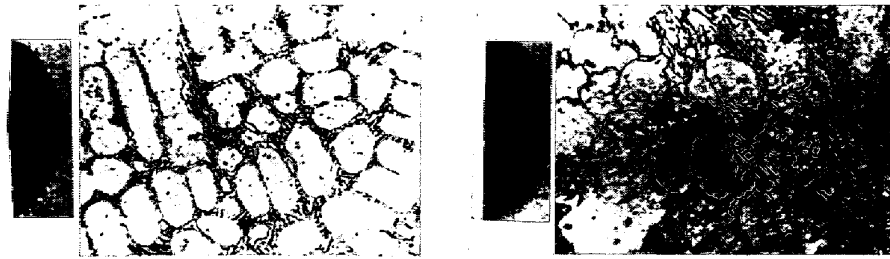
(a) 150 kV, 25 mA, 3 250 mm/min

(c) 90 kV, 4 mA, 500 mm/min

(b) 90 kV, 4 mA, 1 000 mm/min

(d) 70 kV, 8 mA, 50 mm/min

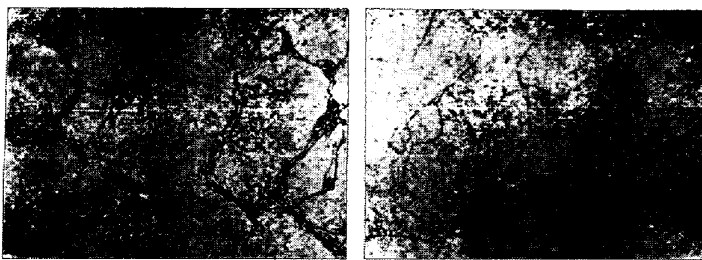
Photo. 10. Microstructures of SKD1 beads made by electron beam melting. (Nital etch, Microstructure $\times 1000$, Cross section $\times 4$) (3/5)



(a) 70A, 120 mm/min

(b) 80A, 80 mm/min

Photo. 11. Microstructures of SKD1 bead made by Transfer Plasma melting. (Nital etch, Microstructure $\times 1000$, Cross section $\times 4$) (3/5)



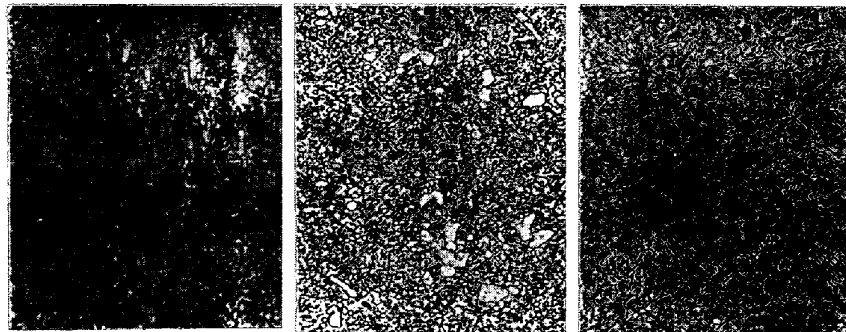
(a) SKD11 $\times 400$

(b) SKD61 $\times 400$

Photo. 12. Microstructures of SKD11 and SKD61 castings. (Nital etch) (3/5)

大きな粉末に多いが大きな差ではない。M₂C は粒度の大きい粉末に多いが、MC は粉末が小さいほど多く、20~100 メッシュ粉にはごくわずかしが認められなかつた。また α の回折線は粉末が大きくなるほど拡がり、150 メッシュより大きい粉末では α (110) の回折線が $d = 2.04A^\circ$ のほかに $d = 2.055 A^\circ$ に分離して現われた。

Fig. 4 および Fig. 5 は高周波溶解炉で溶解した溶湯から作った SKH9, SKH54 のスプラットおよび鑄造材についての回折チャートである。スプラ

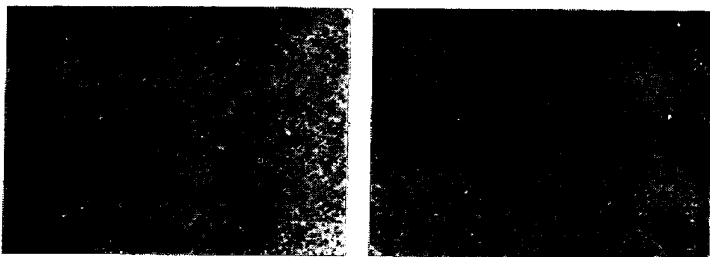


(a) SKD1 $\times 400$

(b) SKD11 $\times 400$

(c) SKD61 $\times 400$

Photo. 13. Microstructures of SKD1, SKD11 and SKD61 forged bars. (Nital etch) (3/5)



(a) Splat $\times 1000$

(b) Casting $\times 400$

Photo. 14. Microstructures of SKD61 splat and casting after $1000^\circ\text{C} \times 25$ min oil quenching. (Nital etch) (3/5)

ットおよび鑄造材中の炭化物も噴霧粉の炭化物と同じく M₂C と MC で、MC 量は SKH9 より SKH54 に多い。 γ は鑄造材よりもスプラットに多い。またスプラットの α (110) 回折線が二つに分離することはなかつたが、鑄造材の α (110) に比べて大きく拡がっており、大きなひずみが存在していると考えられる。

Fig. 6 は浮遊溶解装置を用いて作った高速度鋼 SKH9, SKH54, SKH2 および SKH9 の V 量を 1% (6-5-4-1 鋼) あるいは 0% (6-5-4-0 鋼) に減らした鋼のスプラットの X 線回折結果である。

Table 7. X-ray diffraction line spacings and intensities of the residues extracted from SKH 9 atomized powders.

	M ₂ C	MC	M ₆ C	M ₂₃ C ₆	Fe ₃ O ₄
1.20VW		1.20 (10)			
1.22W	1.22 (50)				
1.24W	1.24 (50)				
1.25W		1.25 (25)			
1.32M	1.32 (50)				
1.47M		1.47 (50)			
1.48M	1.48 (60)				1.48 (85)
1.62W					1.64 (85)
1.71M	1.71 (40)				
1.85VW				1.80 (60)	
			1.95 (80)		
2.08M		2.07(100)		2.04(100)	
			21.2(100)		
2.22V S	2.22(100)			2.17 (60)	
2.31M	2.31 (40)				
				2.38 (80)	
2.40M		2.40(100)			
2.53 S	2.53(100)		2.53 (80)		2.53(100)
			2.75 (80)		
2.98W					2.97 (70)
3.70VW					

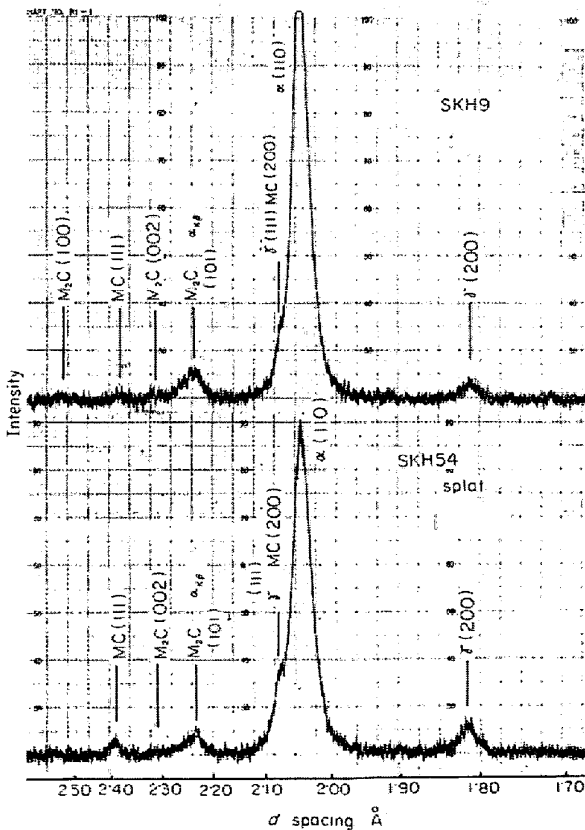


Fig. 4. Charts of X-ray diffraction obtained from SKH9 and SKH54 splats.

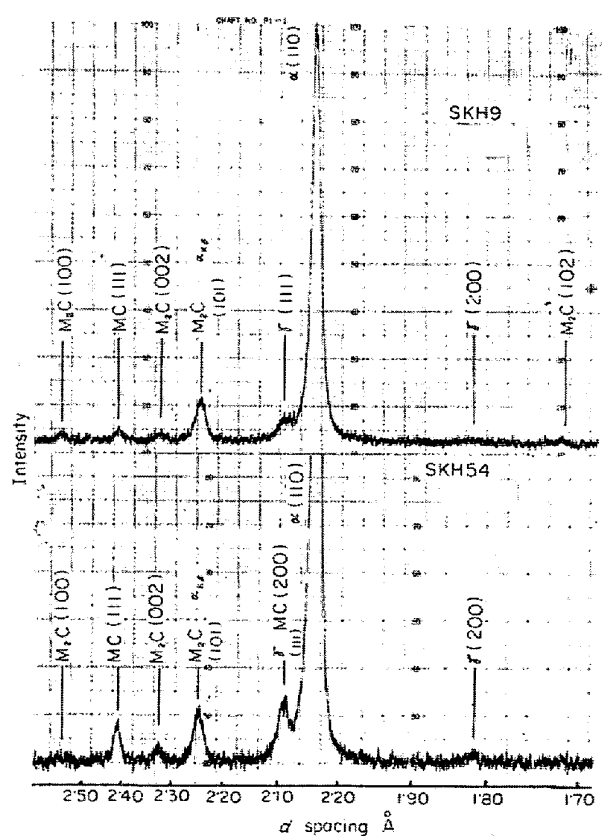


Fig. 5. Charts of X-ray diffraction obtained from SKH9 and SKH54 castings.

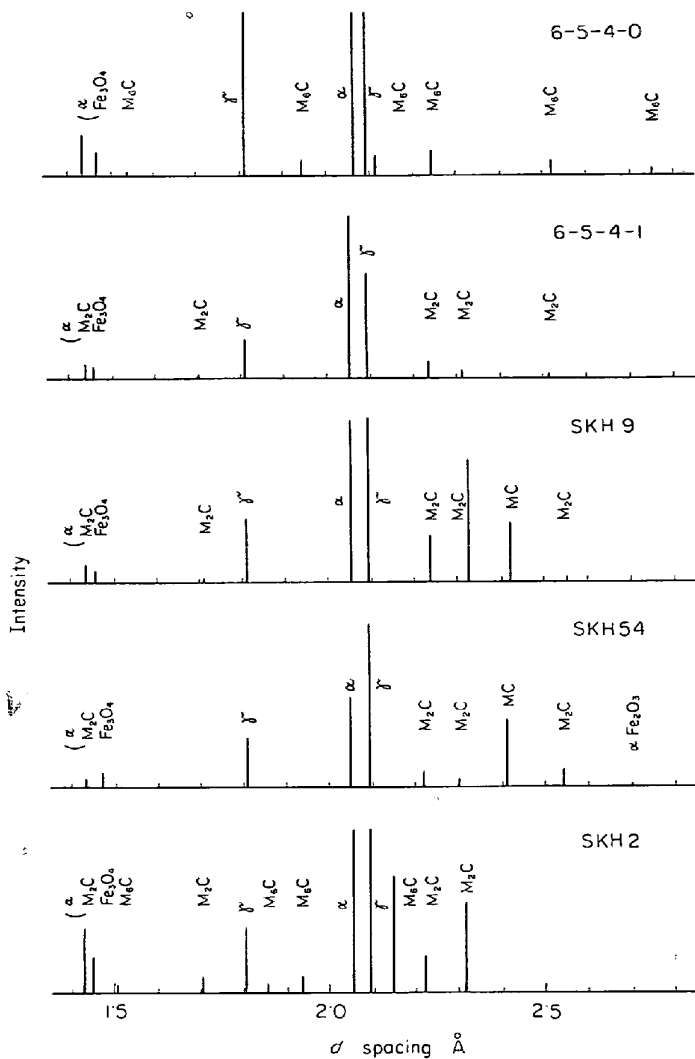


Fig. 6. X-ray diffraction patterns obtained from high speed steel splats.

SKH54, SKH9 については Fig. 4 の結果と一致し、炭化物は M_2C と MC であるが、SKH2 については M_2C の回折線のほかに M_6C に相当する回折線が存在し、炭化物は M_2C と M_6C からなっている。(MCも少量存在しているであろう)。SKH9 と SKH2 のこの炭化物の差がV量の差のみによるものでないことは、V量を SKH2 と同じ 1% にした 6-5-4-1 鋼の炭化物が M_2C であることから明らかである。しかし V をまったく除いた 6-5-4-0 鋼の炭化物は M_6C であつて M_2C は認められないことから、 M_2C の晶出には V の含有が必要であつて、V の必要最小限量が 6%W-5%Mo-4%Cr 鋼では 1% と 0% の間にあり、18%W-4%Cr 鋼では 1% 以上にあると考えることができる。Fig. 7 は Cr を含まない鋼のスプラットについての結果であつて、W か Mo を単独に含む鋼の炭化物は M_6C であり、これに V が 1% 添加 (W, Mo 量も半減しているが) された W-

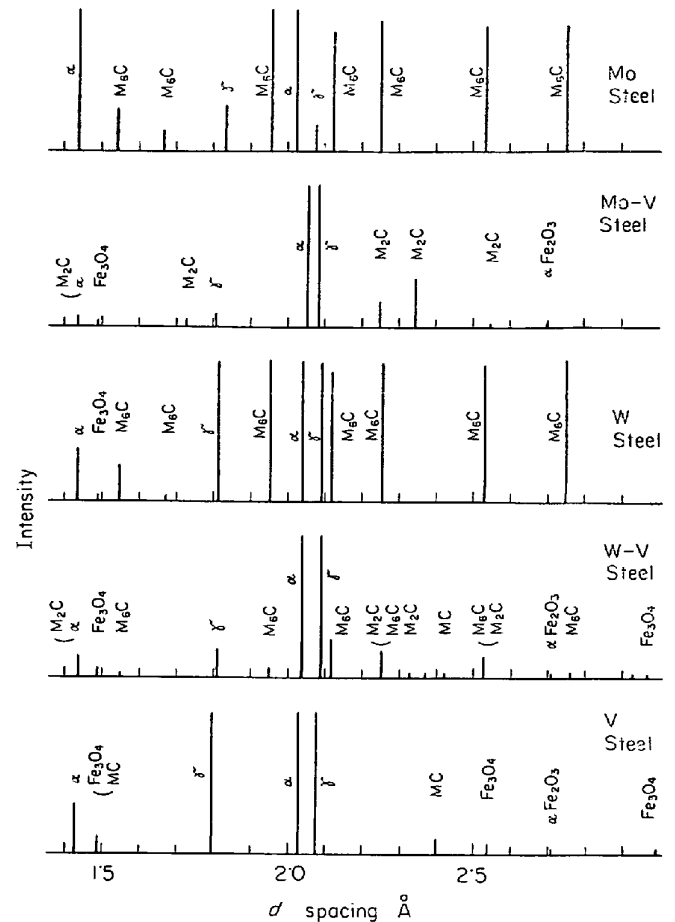


Fig. 7. X-ray diffraction patterns obtained from alloy steel splats.

V 鋼では M_2C+M_6C であるが、Mo-V 鋼では M_2C である。したがつて傾向としては高速度鋼の場合と同じである。また Fig. 7 には V のみを含む鋼についても示してあるが、炭化物は MC である。SKH54 は SKH9 より多量の MC を含んでいるが、 M_2C は少量であることから V が必要であつても、V 自身が M_2C となるのではなく、V の存在によつて W, Mo が M_2C を形成すると考えるのが妥当であると思われる。

以上のように SKH9, SKH54 の噴霧粉およびスプラット、SKH2 のスプラットに M_2C が含まれていたことから、SKH9 スプラットおよび噴霧粉を高温に加熱して、炭化物の挙動を検討した。Fig. 8 は 900°C までの温度に加熱後空冷した SKH9 スプラットの電解分離残査を X線回折した結果であつて、MC は 900°C でも存在し、温度の上昇とともに増加する傾向が見られたが、 M_2C は 750°C 以上の温度では消失し、 M_6C が 700°C、 $M_{23}C_6$ が 800°C から出現し、ともに温度の上昇とともに増加している。また M_7C_3 も 700°C のみで見られる。この結果から凝固のままの SKH9 スプラットに存在した M_2C

Table 8. X-ray diffraction lines spacings and intensities of the residues extracted from as solidified and annealed SKD16 splats.

As solidified	950°C × 2 hr F.c.	α	γ	M ₂ C	MC	M ₆ C	M ₇ C ₃	M ₂₃ C ₆
1.47W 1.70VW	1.44VW 1.47W			1.48 (80) 1.71 (40)	1.47 (50)	1.43 (60)		
1.81W	1.76M 1.81M 1.85W		1.80 (80)				1.71 (60) 1.75 (70) 1.81 (70) 1.84 (60) 1.96 (60)	1.80 (60)
2.03W	1.95W 2.03M 2.05 S	2.03 (100)				1.95 (80)		
2.07M 2.09Vi	2.08M 2.11 S 2.17VW		2.08 (100)		2.07 (100)			2.04 (100)
2.21W	2.21VW 2.25W 2.30M			2.22 (100) 2.31 (40)		2.12 (100) 2.25 (80)	2.12 (70) 2.22 (50)	2.17 (60)
2.39M 2.53VW	2.40M 2.52VW 2.75VW			2.53 (50)	2.40 (100)	2.53 (80) 2.75 (80)	2.28 (70)	2.38 (80)

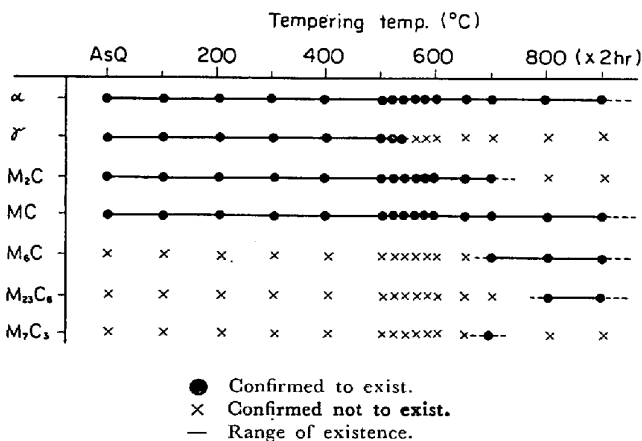


Fig. 8. Kind of carbides identified in SKH9 high speed steel after tempering at various temperatures.

は熱的に不安定であつて、高温に加熱すると消失することが明らかである。900°C 2 hr 加熱した SKH54 スプラットについてX線回折した結果、M₂C は認められず、MC, M₆C, M₂₃C₆ が存在したので、SKH9 スプラットと同じ挙動をすると推定される。

また 100~1000°C 0.5~2hr 加熱した SKH⁹ 噴霧粉について調べたところ、スプラットとほぼ同じ結果であつた。

3.2.2 ダイス鋼

SKD 61 のスプラットおよび鋳造材についてX線回折したところ、凝固のままの組織中に存在する炭化物はともに M₂C, MC である。凝固のままおよび 950°C 2 hr 加熱後のスプラットの電解分離残渣についての回折

線を Table 8 に示したが、両者の間には明らかに差があり、

(1) 950°C 加熱後のスプラットから得た残渣の回折線は、M₆C, M₂₃C₆, M₇C₃ によく一致しているのに対して、凝固のままのスプラットから得た残渣の回折線は M₆C にほとんど一致せず、M₂₃C₆ には 2 本一致するが最強線ではなく、M₇C₃ には 1 本一致するが最強線ではない。したがつて M₆C, M₂₃C₆, M₇C₃ は 950°C 加熱したスプラット中には存在するが、凝固のままのスプラット中には存在しないと判断される。

(2) M₂C の回折線は 5 本中 4 本まで凝固のままのスプラット中に認められ、強度的にも M₂C と判断するのが妥当である。

(3) MC の回折線は両者に見られることから、凝固のままでは M₂C, MC, 950°C 加熱後では M₆C, M₂₃C₆, MC が存在すると判断したのである。

凝固のままの鋳造材には炭化物のほかに α および γ が見られたが、スプラットには γ は認められなかつた。またスプラット中の α の回折線は拡がっていた。

上述のように、凝固のままの炭化物は M₂C と MC, 950°C 加熱後は M₆C, M₂₃C₆ と MC であつた。したがつて高速度鋼の場合と同じように加熱による変化をしらべた。結果は Fig. 9 のとおりである。M₂C は 750°C 以上の温度では見られず、M₆C が 750°C, M₂₃C₆ が 900°C から存在した。また M₇C₃ も 750°C に存在するようである。

SKD11 ではスプラット、鋳造材ともに α, γ およ

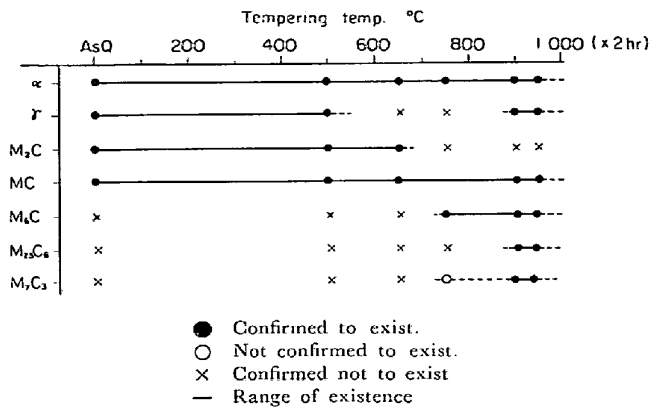


Fig. 9. Kind of carbides identified in SKD61 hot work die steel after tempering at various temperatures.

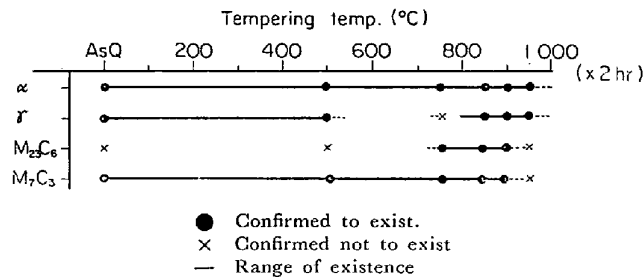


Fig. 10. Kind of carbides identified in SKD11 cold work die steel after tempering at various temperatures.

び M_7C_3 が存在した。スプラットの α の回折線はやはり広がっていた。Fig. 10はSKD61と同じように加熱による変化を調べた結果であるが、 $M_{23}C_6$ が750°Cから出現した。

4. 考 察

以上の実験結果から急冷凝固工具鋼は一般的な冷却速度で凝固した工具鋼に比べて、炭化物が微細であるのみならず凝固組織にもいろいろ異なつた点が認められる。したがってある種の工具鋼を急冷すると徐冷の場合と異なつた凝固過程をとることが明らかである。また急冷凝固に関して注目すべき点は高速度鋼やSKD61には M_2C が晶出することである。したがってこの2点について以下若干の考察を行なうことにする。

4.1 急冷凝固工具鋼の凝固過程

4.1.1 高速度鋼

まず顕微鏡観察、X線回折、X線マイクロアナライザー分析、硬さ測定の結果を総合して凝固のままの組織を構成する各相が何であるかを考える。噴霧粉、スプラットおよび局部急冷凝固層に共通して存在する相は、網目を形成する相、これに囲まれた基質および非網状相である。

網目を形成する相：X線マイクロアナライザーによる判定結果から、W, Mo, V, Cr, Cに富んでおり、X線回折では M_2C およびMC (SKH9, SKH54)あるいはこのほかに M_6C (SKH2)が検出されていることから、 M_2C , MCあるいは M_6C 型炭化物である。炭化物としてはマイクロアナライザーによる値が低いのはビーム径に対して炭化物の大きさが十分でないからであろう。

網状相に囲まれた基質：焼もどしによつて腐食されHv 800以上の硬さを持っている（ただし網状炭化物を含んだ硬さである）ことからマルテンサイトであるが、X線回折から γ も相当量含まれている。

非網状相：焼もどし後でもマルテンサイトのように腐食されず、硬さもHv 500と低いこと、網状相に先行して晶出したと推定されることおよび状態図からフェライトと判断される。その中に存在する微粒はW, Mo, Cr, Vの少ないおそらくFeとCを主とするものと考えられる。K. Kuoは18-4-1型高速度鋼を固相線以上の温度に加熱した後油冷した組織に存在する δ 相の中にPhoto. 1と同じように見られる微粒を M_6C 炭化物と考えている¹²⁾が、噴霧粉のフェライト中の微粒は M_6C でない可能性が強い。なお前述の粒度の大きい噴霧粉で α (110)が $d=2.04\text{\AA}$ と $d=2.055\text{\AA}$ の二つに分離していた原因は基質のマルテンサイトのほかに δ フェライトが存在するためでないかと考える。

以上の結果から急冷凝固高速度鋼の凝固組織は δ -フェライト、炭化物、マルテンサイトおよびオーステナイ

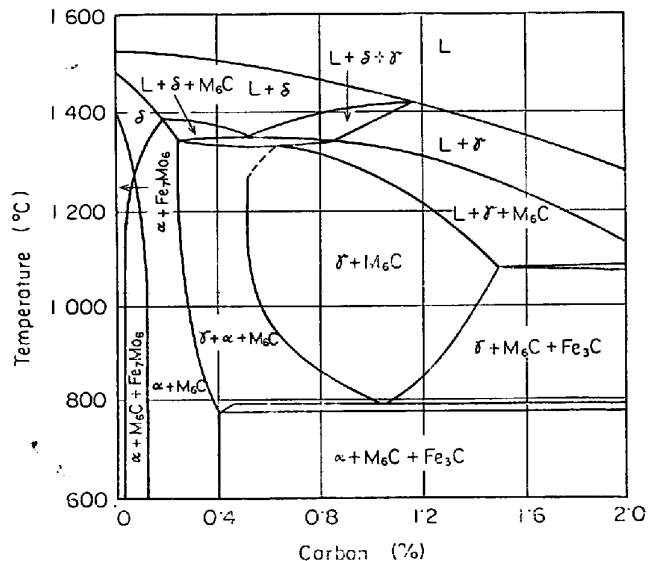


Fig. 11. Constitutional diagram for high speed steel. Binary section through Fe : W : Cr : C system at 18%W, 4%Cr as published by MURAKAMI and HATTA¹³⁾ and modified by KUO and GOLDSCHMIDT¹⁴⁾.

トから形成されていると結論されるが、噴霧粉にはこのほかに粉末表面を覆った Fe_3O_4 が存在する。また δ -フェライトは噴霧粉以外にはわずかしこ存在しない。

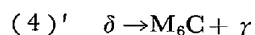
Fig. 11 は村上, 八田¹³⁾による 18W-4Cr での Fe-W-Cr-C 系切断状態図を K. Kuo¹⁴⁾ が修正したものである。

本研究に用いた高速度鋼は 18W-4Cr-1V の SKH2, 6W-5Mo-4Cr で 2V の SKH9 および同じく 4V の SKH54 であるが、組織に対しては 1% の Mo が 2% の W に相当するので、① M_6C のほかに V を主体とする MC および Cr を主体とする M_{23}C_6 が存在すること、② SKH9 および SKH54 の場合固相線が約 50°C 低温であること¹⁵⁾、③ V の存在の影響を多少考慮する必要があることを念頭におくだけでこの図を凝固過程の考察のよりどころとして用いることができる。

この図で 0.8% の C 量について凝固の過程を考えると、

- (1) 融体からの δ 相の晶出 $M \rightarrow \delta$
- (2) 包晶反応による γ 相の生成 $M + \delta \rightarrow \gamma$
- (3) 包共晶反応による γ と M_6C の生成および δ の消失 $M + \delta \rightarrow \gamma + \text{M}_6\text{C}$
- (4) 共晶反応による γ と M_6C の生成および融体の消失 $M \rightarrow \gamma + \text{M}_6\text{C}$
- (5) 共析反応による α と M_6C の生成 $\gamma \rightarrow \alpha + \text{M}_6\text{C}$
- (6) 包共析反応による α と Fe_3C の生成 $\gamma + \text{M}_6\text{C} \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$

の反応が起こり、室温では α , Fe_3C , M_6C からなるはずである。しかし鋼塊として鑄込まれた高速度鋼が凝固する場合には (3) の反応が十分に進行しないで



が起こることが K. Kuo¹⁴⁾ によつて明らかにされている。また (6) の反応も進行しないので室温では γ の変態したマルテンサイトと M_6C , および前述の MC と M_{23}C_6 からなっている。Photo. 6 の砂型鑄造材の組織において共晶状炭化物によつて形成された一つの網目の中に存在する、内部に点状の模様のある白い部分が (4)' の反応によるいわゆる δ 共析である。

この高速度鋼の凝固過程に関する知識をもとにして急凝固高速度鋼の凝固過程について考察してみると

(i) まず (1) の反応は高周波誘導加熱による局部急凝固処理層を除いてはごく部分的にしか行なわれていない。なぜなら (1) の反応が著しく進行すれば、 δ あるいは δ の (4)' の反応による生成相 (共析 δ) が多数存在するはずであるのに対して、 δ フェライトが一部の噴

霧粉に局部的に見られるのみで、共析 δ は見られない。

δ フェライトの存在が粉末内でも片寄っていることから、噴霧法では個々の粉末の中に冷却条件に大きな差があると推定される。スプラットでは冷却条件が均一になりやすいためか、とくに部厚い部分に δ フェライトが存在するのみであった。

(ii) (2) の反応は一部の δ フェライトについては進行していると推定される。とくに Photo. 1 c および 1 d において δ フェライトの周辺が不規則に入りくんだ形になっているからである²⁾。Photo. 1 b の δ フェライトは 1 c や 1 d のそれに比べて輪郭が滑らかであることから、(2) の反応の進行程度は粉末によつて、また粉末内でも相当に差がありそうである。

(iii) δ に接した $\gamma + \text{M}_6\text{C}$ の包共晶組織が認められないことから、(3) の反応はほとんど進行していない。

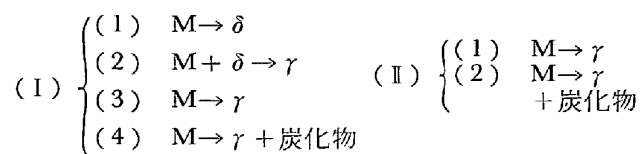
(iv) δ の生成が局部的しか認められないので、凝固は δ 存在場所を除いては融体からの初晶 γ の晶出によつて行なわれたと推定される。 γ の晶出した後、残りの融体は $M \rightarrow \gamma +$ 炭化物の共晶反応によつて網目状に凝固している。

(v) 初晶 δ と融体の間に (2) および (3) の反応が進行していないので、 δ の周囲には融体から γ が直接晶出したと考えられる。

(vi) (4)' の反応はほとんど進行せず、 δ が室温まで残留している。ただし δ の中には温度の低下とともに析出が行なわれている。しかし析出物の種類については不明である。

(vii) (5) と (6) の反応が抑制されて初晶 γ および共晶 γ の一部がマルテンサイト変態する。

したがつて高速度鋼の組成を持つ溶融金属が溶融状態から急凝固されると



なる二つの反応によつて凝固し、室温まで温度低下する間に γ の一部はマルテンサイト変態する。そして炭化物は前述のように SKH2 を除いては M_6C でなく $\text{M}_2\text{C} + \text{MC}$ である。(II) の凝固過程は切断状態図において約 1.5% 以上の C 量の融体の凝固過程と一致していて、このずれは急凝固に起因するものと考えられる。(I) の凝固過程では切断状態図にしたがつて、融体中に δ フェライトが晶出する (さらに δ の一部は融体と反応して γ となる) のであるが、この反応がごくわずかしこ進行しない間に、この δ を核として δ のまわりに、あるいは δ

には無関係に、融体中に γ が晶出したと判断される。凝固組織において δ はつねに共晶で形成された一つの網目のほぼ中心部に位置していることから、 δ が核となり δ の表面に γ が晶出している可能性が大きい。 δ はスプラットにおいてはとくに厚い部分、局部急冷凝固層においては最終凝固部に見られることから、噴霧粉においても噴霧媒である水との接触あるいは蒸気膜との接触の条件が、たまたま凝固時の冷却速度を小さくした部分に δ が発生したのではないかと推定される。したがって噴霧の条件を変えれば δ の発生量も変化するであろう。

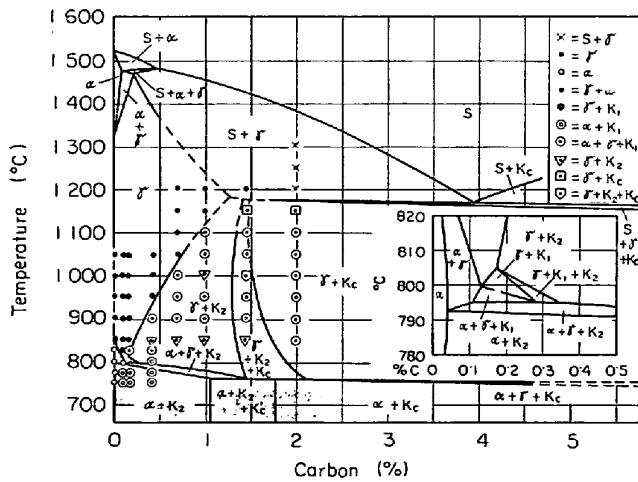
この凝固過程は SKH9, SKH54 および SKH2 に共通である。SKH54 スプラットの顕微鏡組織は SKH9 のそれと一見相当な差があるようであるが、スプラットであるために δ フェライトが見られないこと、および網目を形成している炭化物が粒状に近い形であること以外には差が見られない。炭化物が粒状であるのは一般の高速鋼の凝固組織においても M_6C より粒状に近い形で現われる MC の炭化物中に占める割合が大きいことによると考えられる。

なお砂型鑄造材は組織から見て (1), (2), (4), (4)' の凝固過程にしたがっていると推定される。

4.1.2 ダイス鋼について

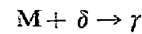
Fig. 12 は熱間ダイス鋼 SKD61 (0.32~0.42% C, 4.5~5.5% Cr, 1~1.5% Mo, 0.8~1.2% V) 中に存在する量とほぼ等しい Cr 量である 5% Cr における Fe-C-Cr 切断状態図である¹⁶⁾。この状態図から SKD61 中の C 量に相当する 0.35% の C をもつ熔融金属の凝固過程は

- (1) 融体から δ 相の晶出 $M \rightarrow \delta$
- (2) 包晶反応による γ の生成と δ の消失



(K1 = $M_{23}C_3$, K2 = M_7C_3 , KC = Fe_3C)

Fig. 12. Constitutional diagram for Cr steel after K. BUNGARDT, E. KUNZE and E. HORN¹⁶⁾. Binary section at 5% Cr.



- (3) γ の晶出による融体の消失 $M \rightarrow \gamma$
- (4) γ から M_7C_3 の析出 $\gamma \rightarrow \gamma + M_7C_3$
- (5) γ の共析変態による α と M_7C_3 の生成 $\gamma \rightarrow \alpha + M_7C_3$

であり炭化物の晶出は行なわれない。なお (1) および (2) の反応は (3) に比べて著しく少量である。この切断状態図において析出する炭化物は M_7C_3 であるが、後述のように SKD61 に存在する炭化物は $M_{23}C_6 + M_6C + MC$ である。これは SKD61 中には Cr の他に Mo および V が存在するためである。したがって SKD61 に関しては上述の (4) および (5) の炭化物は M_7C_3 ではなく $M_{23}C_6 + M_6C + MC$ と修正して考えるべきである。

顕微鏡組織の観察結果では砂型鑄造材は一相からなる基質の中に粒状の炭化物が析出した形であつて、上述の凝固過程を経たものと推定される。これに対してスプラットおよび局部急冷凝固処理層は初晶粒の間隙を共晶組織が網目状に埋めた形であつて、明らかにたとえば砂型鑄造材のような徐冷凝固とは異なつた過程を経て凝固したと推定される。

その過程は

- (1) 融体から γ の晶出, $M \rightarrow \gamma$
- (2) 共晶反応による融体の消失 $M \rightarrow \gamma + \text{炭化物}$

SKD61 に含有されている 1% の V および 1.4% の Mo の影響については、その含有量が比較的小さいことから SKD61 スプラットおよび局部急冷凝固層において

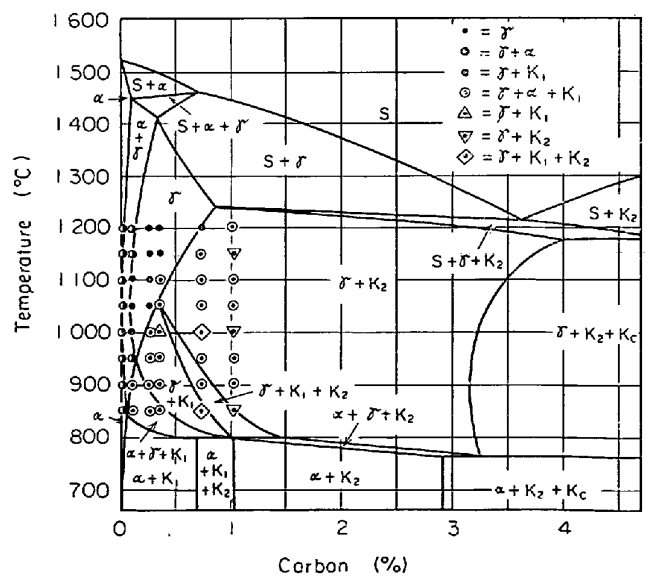


Fig. 13. Constitutional diagram for Cr steel after K. BUNGARDT, E. KUNZE and E. HORN¹⁶⁾. Binary section at 13% Cr.

共晶が現われたのは V および Mo の影響ではなく、急冷によつて高速度鋼の場合と同じく、凝固過程が高C側(1.25%以上)にずれたためであると判断される。

Fig. 13 は冷間ダイス SKD11 中に存在するのとほぼ等しい Cr 量である 13%Cr における Fe-C-Cr 系の切断状態図¹⁹⁾である。この状態図から SKD11 (1.4~1.6% C, 11~13%Cr, 0.2~0.5%V, 0.8~1.2%Mo) 中の C 量に相当する 1.5% C および SKD1 (1.8~2.4% C, 12~15%Cr) 中の C 量に相当する 2.1% C の熔融金属の凝固過程は

- (1) 融体からの γ 相の晶出 $M \rightarrow \gamma$
- (2) 共晶反応による融体の消失 $M \rightarrow \gamma + M_7C_3$
- (3) 共析反応による α と M_7C_3 の生成
 $\gamma \rightarrow \alpha + M_7C_3$

である。

顕微鏡組織の観察結果では、SKD11 の砂型鑄造材およびスプラット、SKD1 の砂型鑄造材および局部急凝固層は初晶粒の間隙を共晶組織が網目状に埋めた形に凝固した組織であると考えられ、SKD1 や SKD11 では急凝固の場合でも状態図にしたがって凝固している。

以上の結果から冷間ダイス鋼では急凝固(ここではスプラットまたは噴霧粉程度の冷却速度での凝固と考える)しても、徐凝固(ここでは砂型鑄造材よりも小さい冷却速度での凝固と考える)の場合と凝固過程に差が見られないのに対して、熱間ダイス鋼 SKD61 や高速度鋼では急凝固によつて徐凝固とは異なつた過程で凝固し、凝固速度の影響は鋼組成によつて差のあることが明らかになつた。

4.2 急凝固工具鋼の炭化物

4.2.1 高速度鋼

高速度鋼中の炭化物についてはこれまで多くの研究がありながら、そのほとんどが焼なまし、焼入あるいは焼

もどし状態についてのものであつて、凝固のままの材料についてはあまり報告が見られないが、炭化物腐食および組成分析から M_6C と MC であるとした報告がある¹⁷⁾¹⁸⁾ほか、焼入状態の炭化物が M_6C と MC ^{19)~22)}であること、18W-4Cr 切断状態図に示されている炭化物が M_6C である²³⁾ことから一般に M_6C と MC であると考えられている。これに対して本研究の結果によれば SKH9 および SKH54 では急凝固材はもとより砂型鑄造材においてすら検出された炭化物は、 M_2C と MC であつて M_6C を検出することができなかつた。また SKH2 では M_6C も存在したが同時に M_2C も認められた。

M_2C 炭化物は後述のように高速度鋼においては焼もどし時の炭化物反応の一段階にのみ認められていた¹⁴⁾²¹⁾ものであるが最近 G. STEVEN らは C 量が 0.86~1.37%、N 量が 0.01~0.120% の範囲の 9%Mo-2%W-4%Cr-2%V 型、8%W-5%Mo-4%Cr-2%V-12%Co および 5%W-8%Mo-4%Cr-2%V-12%Co 型高速度鋼の鍛造材(鍛造後 870°C に焼なまし)の炭化物を X 線回折およびマイクロアナライザーでしらべた結果、N が少なく C が高い鋼には Fig. 14 (a)(b) に示すように M_2C が存在するのを見出した²⁴⁾(凝固のままの炭化物についてはしらべていないが、鍛造-焼なまし後に M_2C であれば凝固のままでも M_2C であろう)。この研究によればこれまで高速度鋼に M_2C が見られなかつたのは N の存在のためであるが、Table 1 に示した C 量および N 量では噴霧粉は Fig. 14 の M_6C 存在範囲にあり、 M_2C の存在は説明できない。

また最近、仁平²⁵⁾らは 900~1300°C で焼入した SKH2, SKH9 および 2%W-9%Mo-1%V 高速度鋼の炭化物を X 線回折し、2%W-9%Mo-1%V 高速度鋼中に存在する炭化物は 1100°C 焼入では M_6C であるが、1300

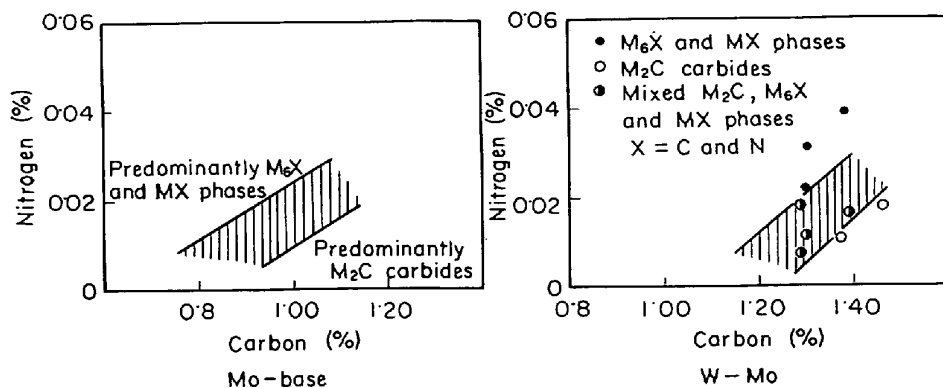


Fig. 14. Effect of carbon and nitrogen contents on the morphology of residual (primary) carbides in high speed steel. (after G. STEVEN, et al.²⁴⁾)

°C では M_6C がわずかで大部分が M_2C であることを認めている。1300°C では相当量の液相が発生しているはず¹⁵⁾であつて、本研究の結果と相通ずるところがある。SKH9, SKH2 には M_2C は認められていない。

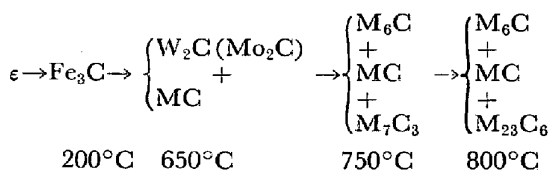
なお G. STEVEN²⁴⁾ の研究では 9%Mo-2%W-4%Cr-2%V 鋼中の M_2C は (Fe 0.33, Mo 0.33, V 0.2, C 0.1, W 0.04)₂C なる式で示される組成を持つて Mo, V, Cr それぞれを相当量含んでいるので, SKH9 の W 量が多いことを考慮すれば, C, Mo, Cr, V および W に富んだ網状相を M_2C としたこれまでの判断は誤りでないであろう。

このように噴霧粉やスプラットのよう急冷凝固高速鋼に晶出する炭化物は M_6C でなく M_2C であるという興味ある現象が見い出されたのであるが, 鋼塊のような徐冷凝固した高速鋼に晶出する炭化物が M_6C であるとのこれまでの一般的な概念がもし正しければ (凝固のままの鋼塊中の炭化物を X 線回折でしらべたデータは見当らないので, M_6C であることには多少疑問があると考え), それより大きい速度で凝固すれば M_2C が晶出し, それ以下の速度ならば M_6C が晶出する臨界の冷却速度が存在するはずである。砂型鑄造材の炭化物も M_2C であることからこの臨界速度は砂型鑄造材の冷却速度よりは小さいことは確かであるが, これについても今後の検討が必要である。

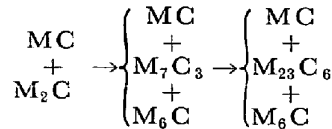
M_2C が晶出するための組成上の条件については 6%W-5%Mo-4%Cr では 0~1%, 18%W-4%Cr では 1%以上, 12.5%Mo では 0~1%, 15%W では 0~1% の間のある値の V が必要であることを 3.2.1 項に述べたが, SKD61 の炭化物も M_2C であつたことから, 1.3%Mo-5%Cr の場合でも M_2C 形成に必要な V の最小限量は 0~1% の間の値である。

急冷凝固における特異現象の一つとして平衡状態でも固相領域からの急冷によつても得られない新しい相の出現が観察され, その一例として Fe-C 系で “epsilon” なる h.c.p の新しい準安定相が報告されている²⁶⁾。この epsilon は ϵ 炭化物とは異なるもので高圧下でのみ存在する Fe の h.c.p と同じものではないかと考えられている。 M_2C の存在がこれと類似の機構によるものであるか否かは明らかでなく今後の検討が必要であろう。

つぎに焼入された高速鋼を焼もどしするとつぎのような炭化物反応が起きることが確かめられている²¹⁾²⁷⁾。



この反応において M_2C に相当する W_2C (W 高速鋼) および Mo_2C (Mo 高速鋼) は焼もどし時間によつても多少変わるが 650°C の焼もどしで出現し, 750°C 以上の焼もどしで消失している。このことから急冷凝固した高速鋼を焼もどしすると, 存在していた M_2C も消失することが推定されるのであるが, Fig. 18 から予想どおり凝固時に形成された M_2C も焼もどし時に形成される M_2C と同じく不安定な炭化物であつて



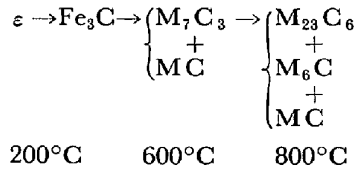
なる炭化物反応が行なわれることが明らかになつた。炭化物が微細で正確な電解分離が困難なために定量を行なわなかつたので, 反応の前後における MC 量の変化が明らかでなく, (1) M_2C の一部は MC に変化したのか, (2) M_2C のみが M_6C と $M_{23}C_6$ に変化し, MC に変化がなかつたのか, (3) あるいは MC の一部も M_6C , $M_{23}C_6$ の形成のために消費されたかに関しては断定の資料がない。ただし焼入時に残留した炭化物の関与していない基質鋼を用いて測定して明らかにされた炭化物反応²⁷⁾において, MC が 650°C においてはじめて出現していることから, 急冷凝固材においても基質からの MC の析出は起こつていたと考えるのが自然と考えられる。また凝固のままの急冷凝固材が低い温度で焼もどされた場合には, 焼入された鍛造材における同じように ϵ や Fe_3C のような炭化物が析出するであろう。急冷凝固材の基質中の C 量が鍛造材のそれに比べてとくに少ないとは考えられず, また Fe 原子の動きやすさが急冷凝固材中でとくに劣ると考えられる理由が見当たらないからである。

4.2.2 熱間ダイス鋼

熱間ダイス鋼 SKD61 についても高速鋼の場合と同じように, 凝固のままの炭化物の同定に関する報告が見られないが, 焼なまし状態では $M_{23}C_6 + M_6C + MC$ であることが認められている²⁵⁾。したがつて一般には実用鋼塊の凝固のままの状態の炭化物はこの 3 種類からなると考えられているのであろう。(Fe-Cr-C 状態図¹⁶⁾では Cr_7C_3 である)。少なくとも M_2C の出現は予想されていながつたと考えられる。したがつて凝固時に晶出する炭化物が M_2C と MC であることは高速鋼の場合と同じように興味ある現象である。SKD61 と高速鋼では焼なまし状態でも, 急冷凝固状態でも存在する炭化物種類が等しいのである。つぎに示すように SKD11 の炭化物が焼なまし状態で $M_{23}C_6 + M_6C + MC$ でなく, 急

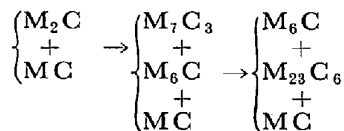
冷凝固状態で $M_2C + MC$ でないことを考え合わせると前述のように急冷凝固状態における M_2C の晶出は M_6C の形成元素である W または Mo が一定量以上の V と共存してはじめて行なわれるのである。

熱間ダイス鋼 SKD61 の焼もどし時の炭化物反応については



なる反応が起きることが確かめられている²⁰⁾。この式には M_2C は示されていないが、少量ながら Mo の入っている以上 M_2C も出現すると考えるのが妥当であろう²⁷⁾。

したがって凝固のままの状態が存在した炭化物 M_2C および MC もやはり焼もどしによつて高速度鋼の場合と同じような炭化物反応を起こすことが予測されるのであるが、Fig. 9 から高速度鋼の場合と同じ

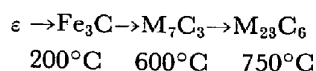


なる反応が行なわれることが確かめられた。ただし高速度鋼の場合と異なつて M_7C_3 が $M_{23}C_6$ に変化する反応には長時間を要すると考えられる。

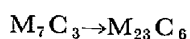
4.2.3 冷間ダイス鋼

これについても凝固のままの状態の炭化物の同定に関する報告が見られないが、焼なましされた SKD11 鍛造材では、 $M_{23}C_6$ ²⁹⁾、あるいは $M_{23}C_6 + M_7C_3$ ³⁰⁾ であり (Fe-C-Cr 状態図¹⁶⁾では Cr_7C_3 である)、また焼なましの進行とともに $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ に変化することが確かめられている²⁰⁾。したがつて徐冷によつて凝固したままの組織中に存在する炭化物は $M_{23}C_6$ か M_7C_3 あるいはこれの混合であると推定される。これに対して砂型鑄造材およびスプラットは M_7C_3 であるので徐冷によつて $M_{23}C_6$ が生成されることが事実の場合にのみ急冷凝固の影響として $M_{23}C_6$ のかわりに M_7C_3 が生成されることになる。

冷間ダイス鋼 SKD11 の焼もどし時における炭化物反応はつぎのとおりである²⁹⁾。



したがつて急冷凝固材を焼もどしすると、存在した M_7C_3 が $M_{23}C_6$ に変化することが推定されるが、Fig. 10 から推定どおり



の反応は起きることが確かめられた。

また SKD11 鍛造材の炭化物は焼なまし状態では M_7C_3 ²⁹⁾ であるので、凝固のままでも M_7C_3 であろう。したがつて炭化物、種類に関しては急冷凝固の影響は見られない。

5. 結 論

急冷凝固した高速度鋼 SKH2, SKH9, SKH54, 冷間ダイス鋼 SKD11, SKD11, 熱間ダイス鋼 SKD61 および W , Mo , Cr , V などを含む合金鋼について顕微鏡観察, X線回折, EPMA 分析などを行ない、急冷凝固したこれらの鋼の凝固過程、炭化物反応などを明らかにした。得られた結論はつぎのとおりである。

- (1) 急冷凝固した高速度鋼および冷間ダイス鋼中の炭化物は、市販の鍛造材中の炭化物に比べて著しく微細である。
- (2) 高速度鋼や熱間ダイス鋼を急冷凝固させると徐冷凝固の場合と異なつた凝固過程をとる。
- (3) 高速度鋼の場合には初晶 γ の晶出と、 γ +炭化物共晶によつて凝固が行なわれる。比較的冷却速度の小さい部分に初晶として δ が晶出するが、この δ は徐冷の場合の初晶 δ のように包晶反応および包共晶反応によつて消失することなく、ほとんどそのまま室温まで存在する。 δ はとくに噴霧粉に多く認められた。
- (4) SKD61 の場合には徐冷凝固と異なり γ +炭化物共晶によつて凝固が行なわれる。
- (5) SKH9, SKH54 が急冷凝固したときに晶出する炭化物は M_6C と MC でなく M_2C と MC である。SKH2 の場合には M_6C と M_2C である。
- (6) SKD61 に晶出する炭化物も $M_6C + M_{23}C_6 + MC$ でなく M_2C と MC である。
- (7) 晶出した M_2C は焼もどし時の炭化物反応で形成される M_2C と同じく 700°C を越す温度での加熱によつて消失する。
- (8) 鍛造材上に電子ビームによつて作られた局部急冷凝固層は噴霧粉やスプラットと同程度に微細な凝固組織を持っている。
- (9) W および Mo の炭化物は一定量以上の V が共存すれば M_2C , V が存在しなければ M_6C として晶出する。

文 献

- 1) N. B. SCHWARTZ: Iron Age, 206(1970)5, p. 78
- 2) I. STRÖMBLAD: International Conference on the Science and Technology of Iron and Steel, Tokyo Japan, September 7-11, 1970 Conference Preprints P. 160

- 3) A. R. JOHNSON and J. C. HAMAKER: ASM Technical Report C7-201, 1967 National Metal Congress 16-19, Oct. 1967, Cleveland, Ohio
- 4) C. L. KORBIN: Iron Age, 200(1967)23, P. 71
- 5) O. W. REEN: Progress in Powder Metallurgy, 20(1964), P. 194
- 6) 山口, 新保, 村山, 飯島: 粉体粉末冶金協会昭和45年度秋季大会講演概要
- 7) P. DUWEZ: Trans. ASM, 60(1967), P. 607
- 8) P. PREDECK, A. W. MULLENDORE, and N. J. GRANT: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965) P. 1581
- 9) D. R. HARBUR, J. W. ANDERSON, and W. J. MARAMAN: Los Alamos Scientific Lab. of the University of California Report No LA-3584 July 1966
- 10) 小柴: 工具材料 (下) P. 373 [丸善]
- 11) A. H. GROBE and G. A. ROBERTS: Trans. ASM, 45(1953), P. 415
- 12) K. KUO: JISI, 181 (1955), P. 128
- 13) 村上, 八田: 鉄と鋼, 21(1935), P. 993
- 14) K. KUO: JISI, 179(1953), P. 223
- 15) E. KUNZE and F. HORN: DEW Technische Berichte, 1(1961), P. 6
- 16) K. BUNGARDT, E. KUNZE, and E. HORN: Arch. Eisenhüttenw., 20(1958), P. 193
- 17) 沢, 飛世, 渋谷, 木村: 日特技報, 1(1965), P. 7
- 18) T. K. JONEC. and T. MUKHERJEE: JISI, 196 (1970) P. 90
- 19) T. MALKIEWICZ, Z. BOJARSKI, and J. FORYST: JISI, 185(1959), P. 25
- 20) J. P. GILL: Trans. ASM, 24(1936), P. 735
- 21) 佐藤, 西沢, 村井: 鉄と鋼, 45(1959), P. 409
- 22) 小柴, 木村, 原田: 鉄と鋼, 44(1958), P. 1185
- 23) 村上, 八田: 鉄と鋼, 21 (1935), P. 993
- 24) G. STEVEN, J. J. HAUSER, T. A. NEUMEYER, and J. M. CAPENES: Trans. ASM QUARTERLY, 62(1969), P. 180
- 25) 仁平, 大友: 東京都立工業奨励館報告, 第22号 (1970), P. 45
- 26) R. C. RUHL, M. COHEN: Acta Met., 15(1967), P. 159
- 27) 佐藤, 西沢: 金属学会会報, 2(1963), P. 564
- 28) 佐藤, 西沢, 玉置: 鉄と鋼, 46(1960), P. 1549
- 29) 佐藤, 本田, 西沢: 鉄と鋼, 42(1956), P. 1118
- 30) W. TOFAUTE, C. KÜTTNER, and A. BÜTTINGHAUS: Arch. Eisenhüttenw., 9(1935/36), P. 607