

© 1986 ISIJ

W-Mo 系焼結高速度鋼の材料特性に及ぼす 窒素および炭素当量の影響

.....
論 文
.....

河合伸泰*・平野 稔*・本間克彦*・立野常男*

Effect of Nitrogen and Carbon Equivalent on Properties of Powder Metallurgical W-Mo Series High-speed Steel

Nobuyasu KAWAI, Minoru HIRANO, Katsuhiko HONMA and Tsuneo TATSUNO

Synopsis:

Four grades of JIS SKH 51 high speed steel having 0.9% and 1.3% carbon equivalent with and without carbon replacement by 0.5% nitrogen were produced by using gas atomized powders and HIP processing. The influence of nitrogen on properties of SKH 51 was investigated. The following results were obtained in this study.

(1) Incipient melting temperature is dependent only upon carbon content, but not upon nitrogen content.

(2) The curves of quench hardness versus austenitizing temperature have shifted to higher temperature significantly by the replacement of carbon by nitrogen.

(3) The amount of retained austenite is closely related to carbon equivalent, but this value is slightly lower at the same carbon equivalent in the nitrogen-containing steels. From the results of chemical analysis of extracted residues (precipitates), EPMA and EDX analyses of MC and M_6C , it is deduced that the above mentioned behavior is caused by the change in the concentration of constituent in the matrices and by the stabilization of precipitates resulted from the redistribution of alloying elements in MC and matrices.

1. 結 言

高速度工具鋼（以下 H.S.S. と略す）の機械的性質、物理的性質はマトリックスおよび MC, M_6C , などの各種析出炭化物によつて著しく影響を受けることは従来の研究結果からよく知られている。このマトリックスおよび炭化物への Co 添加の影響¹⁾, W を Mo で代替することによる効果²⁾, V 添加量の増加による MC の変化³⁾ など系統的な研究がなされている。しかし, N を多量に添加した場合の影響については従来の造塊法（以下 I/M 法と称す）で製造が困難なため系統的な研究はない。

ここでは H.S.S. の代表的鋼種である SKH 51 (6W-5Mo-4Cr-2V-0.9C) をとり上げ, C 量を 0.9 wt% (以下%で示す), 1.3% および C の一部を N で置換した 4 種類の粉末冶金材（以下 P/M 材と称す）を作製し, 焼なまし, 焼入れ, 焼もどしの各状態での材料特性を調査するとともに, 析出物の抽出を行い, マトリックスおよび析出物の化学組成への影響を調査した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 C 量および N 量の決定

H.S.S. の適正 C 量を算出するための経験式が種々提案されているが⁴⁾, ここでは一般に広く用いられている佐藤の式, すなわち, $\%C = 0.19 + 0.017 \{(\%W) + 2(\%Mo)\} + 0.22(\%V)$ を用いた。SKH 51 の W, Mo, V の%から計算される C 量は 0.90% である。これを基本組成として, この C 量の一部を N に置換する場合, 前報⁵⁾で述べたように N のほとんどが V と結びついて MX 化合物として析出するため, ここでは上式の 0.22(%V) に相当する C 量がすべて N に置換されると仮定した。上式から必要 C 量は 0.46%, 必要 N 量は $0.44 \times (N \text{ の原子量} / C \text{ の原子量}) = 0.51(\%)$ となる。すなわち, C 当量 $C_{eq} = \%C + 6/7(\%N)$ が 0.90% の鋼 2 種類は 0.90% C および 0.46% C-0.51% N となる。

つぎに $C_{eq} = 1.30\%$ の場合には 1.30% C および 0.86% C-0.51% N の 2 種類となり, 合計 4 種類の鋼を作製することにした。

昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 11 月 6 日受付 (Received Nov. 6, 1985)

* (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Chuo-ku Kobe 651)

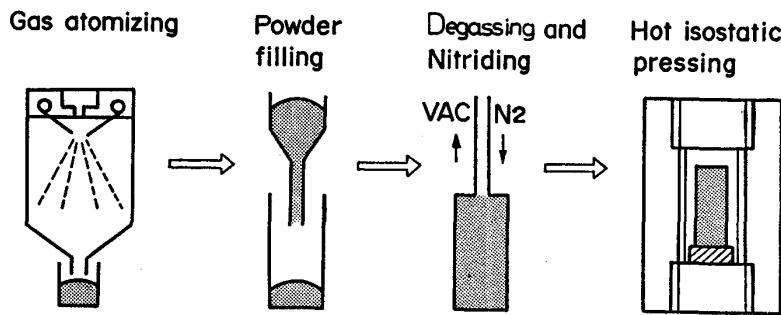


Fig. 1. Manufacturing process of P/M high speed steels.

Table 1. Chemical compositions (wt%).

Steel	C	N	W	Mo	Cr	V	C _{eq} *	Process
PA	1.31	0.01	5.80	5.06	4.14	2.10	1.32	P/M (HIP)
PB	0.86	0.46	6.17	4.98	4.00	1.79	1.25	
PC	0.91	0.02	6.11	4.83	4.16	2.05	0.93	
PD	0.45	0.49	5.36	4.70	3.88	1.72	0.87	
M	0.87	0.02	6.21	5.02	4.26	1.94	0.89	Conventional

$$* C_{eq} = C(\%) + 6/7 XN(\%)$$

2.2 試験材の作製

所定の成分を有する SKH 51 の溶鋼を 15 kg/チャージの大気誘導溶解炉を用いて調整し、N₂ ガス噴霧法で粉末を製造した。この粉末を -80 メッシュ (-177 μm) にふるい分けした後、Fig. 1 に示す製造プロセスに従い 4 種類の粉末を軟鋼製カプセルに充填した。脱気管付の上蓋を溶接後、脱気管から回転ポンプで真空引きしながら 1150°C まで昇温し、この温度で 6h 保持した。この後、N 無添加材の場合は脱気管を圧着してカプセルを密封した。また、N 添加材の場合は 1150°C、6h 保持後、真空弁を閉じ、高純度 N₂ ガスをカプセル内に導入し、P_{N₂} = 1 kg/cm² の圧力で 3h 窒化処理を施した。この後、N 無添加材と同様にカプセルを密封した。1100°C、1500 kg/cm²、2h の HIP 処理で得られた真密度の鋼塊を 950°C、1h 保持後、20°C/h の冷却速度で焼なましを行つた。その後、減面率 90% の鍛造および再度上記条件で焼なましを行つて試験材に供した。この試験材の化学成分は Table 1 に示すようにほぼ目標どおりの値が得られた。また、比較のために I/M 材の一部の特性値もあわせて測定したが、この I/M 材の化学成分を M として表中に示した。

2.3 材料特性の測定

2.3.1 焼なまし状態

焼なまし材の測定項目と方法をまとめて以下に示す。

- 1) 密度 (アルキメデス法)
- 2) 硬さ (HV, 20 kg 荷重)
- 3) 析出物抽出残渣の化学成分 (りん酸抽出)

2.3.2 焼入状態

H.S.S. を焼入れするためのオーステナイト化温度はマトリックスに多量の合金元素を固溶させるために初期溶融温度直下が選ばれる。このため、まず初期溶融温度を組織観察により調査した。つぎに、Table 1 中の P/M 材 PA~PC および I/M 材 M を溶融開始温度より 30°C 低い温度で、P/M 材 PD は既存のソルトバスの加熱能力の制約のため、50°C 低い温度で 3 min オーステナイト化した後、油焼入れした。オーステナイト化温度をまとめて下記する。

PA : 1180°C, PB および PC : 1220°C,
PD : 1270°C, M : 1220°C

焼入状態での測定項目および測定方法を以下に示す。

- 1) 顕微鏡組織 (光顕)
- 2) オーステナイト粒度 (Snyder Graff No.)
- 3) 硬さ (HRC)
- 4) 残留オーステナイト量 {X 線, Co ターゲット, α(211), γ(200) のピークの面積から算出}
- 5) MC, MX, M₆C, M₆X の EPMA および EDX による分析
- 6) 析出物抽出残渣の化学成分

2.3.3 焼もどし状態

上記の温度でオーステナイト化後油焼入れした試験片を 500~600°C で 1.5h, PA, PB は各 5 回, PC, PD, M は各 2 回焼もどしを行い、つぎの特性を測定した。

- 1) 硬さ (HRC)
- 2) 残留オーステナイト量 (方法は上記と同じ)
- 3) 曲げ強さ (3 点曲げ, 試験片寸法: 5 mm × 10 mm × 30 mm, 支点間距離: 20 mm)

さらに、最高硬さを示す焼もどし温度 540°C よりも 20°C 高い 560°C で 1.5h, PA, PB は 5 回, PC, PD, M は 2 回焼もどしを行つて下記特性を測定した。

- 1) 高温硬さ (HV, R.T. ~700°C 5 min 保持後測定)
- 2) 疲労特性 (4 kg·m シェンク式両振り平面曲げ)

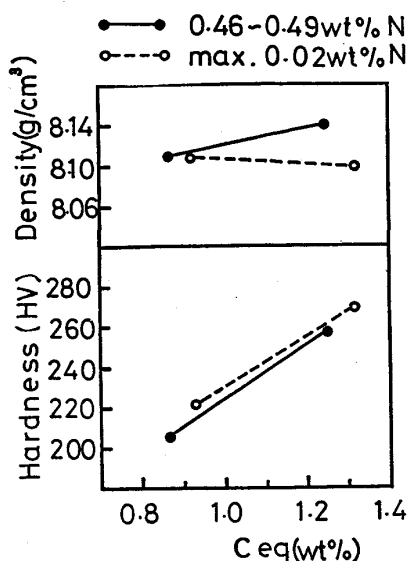


Fig. 2. Effect of C and N on density and hardness (as annealed).

Table 2. Chemical compositions of extracted residues from annealed steels.

Steel	Residues (wt%)	Chemical compositions (wt%)							
		C	N	W	Mo	Cr	V	Fe	Total
PA	27.42	4.5	—	21.0	17.6	11.3	7.9	39.0	101.3
PB	26.51	3.0	1.8	22.3	17.1	11.2	6.9	39.8	102.7
PC	21.51	4.1	—	25.8	21.5	8.9	9.2	31.3	100.8
PD	19.01	2.3	2.6	26.3	19.9	7.1	8.5	26.9	93.6

Table 3. Distribution ratio of each alloying elements to residues (as annealed).

Steel	C	N	W	Mo	Cr	V	Fe
PA	0.94	—	0.99	0.95	0.75	1.00	0.13
PB	0.92	1.00	0.96	0.94	0.74	1.00	0.13
PC	0.97	—	0.91	0.96	0.46	0.96	0.08
PD	0.97	1.00	0.93	0.97	0.35	0.94	0.06

3. 実験結果

3.1 焼なまし状態

C当量, N量の異なる試験材 PA~PD の焼なまし状態での密度, 硬さの測定結果を Fig. 2 に示す. 密度は C当量の変化, CのNによる置換によつて大きな変化は認められない. 硬さはCをNで代替しても変化がないが, C当量が増加すると著しく上昇する.

つぎにりん酸により残渣を抽出し, 残渣の抽出率 (残渣重量/試料の溶解量) の測定および残渣の化学分析を行つた. その結果を Table 2 に示す.

残渣の抽出率は C 当量が大きいかほど高い値を示す. Table 3 に示す残渣への各合金元素の分配率をみると, C当量の増加とともに, Cr, V, Feが増加する. これはC当量の増加により $(Fe, Cr)_{23}C_6$ および VC または V_4C_3 が増加する⁶⁾のに対応する.

NによるC置換の影響は焼なまし状態では顕著でない.

3.2 焼入状態

オーステナイト化温度を決定するために, まず, 溶融開始温度の決定を行つた. ソルトバスおよび真空加熱炉で加熱された試験片を研磨して, 村上試薬にて腐食後, 光顕による組織により判定した. その結果を Fig. 3 に示す. 溶融開始温度に対してはCと異なりNの影響は少なく, C量によつてほとんど決定されることがわかる. PA, PB, PC の値は G. STEVEN⁷⁾ によるN無添加 I/M 材の結果とよく一致し, PD についても STEVEN⁷⁾

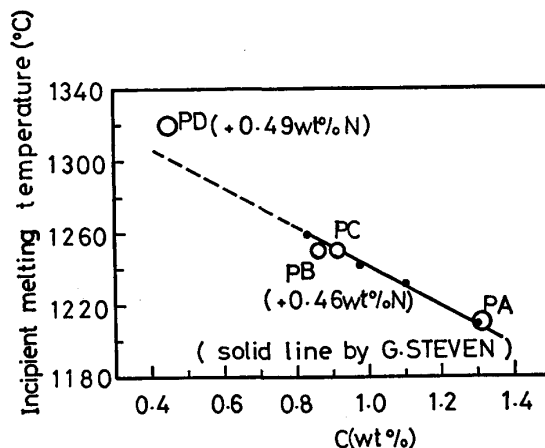


Fig. 3. Effect of C and N on incipient melting temperature.

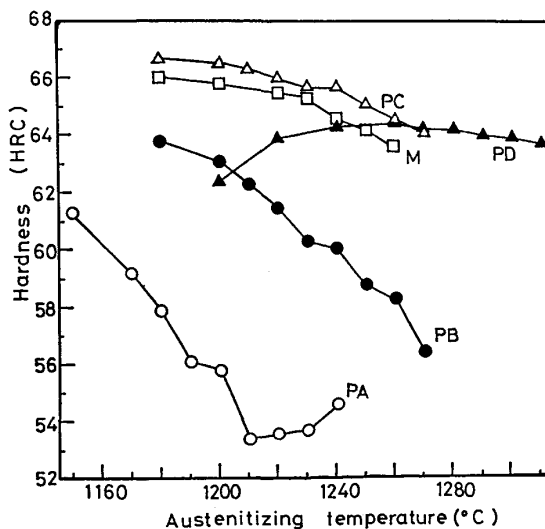
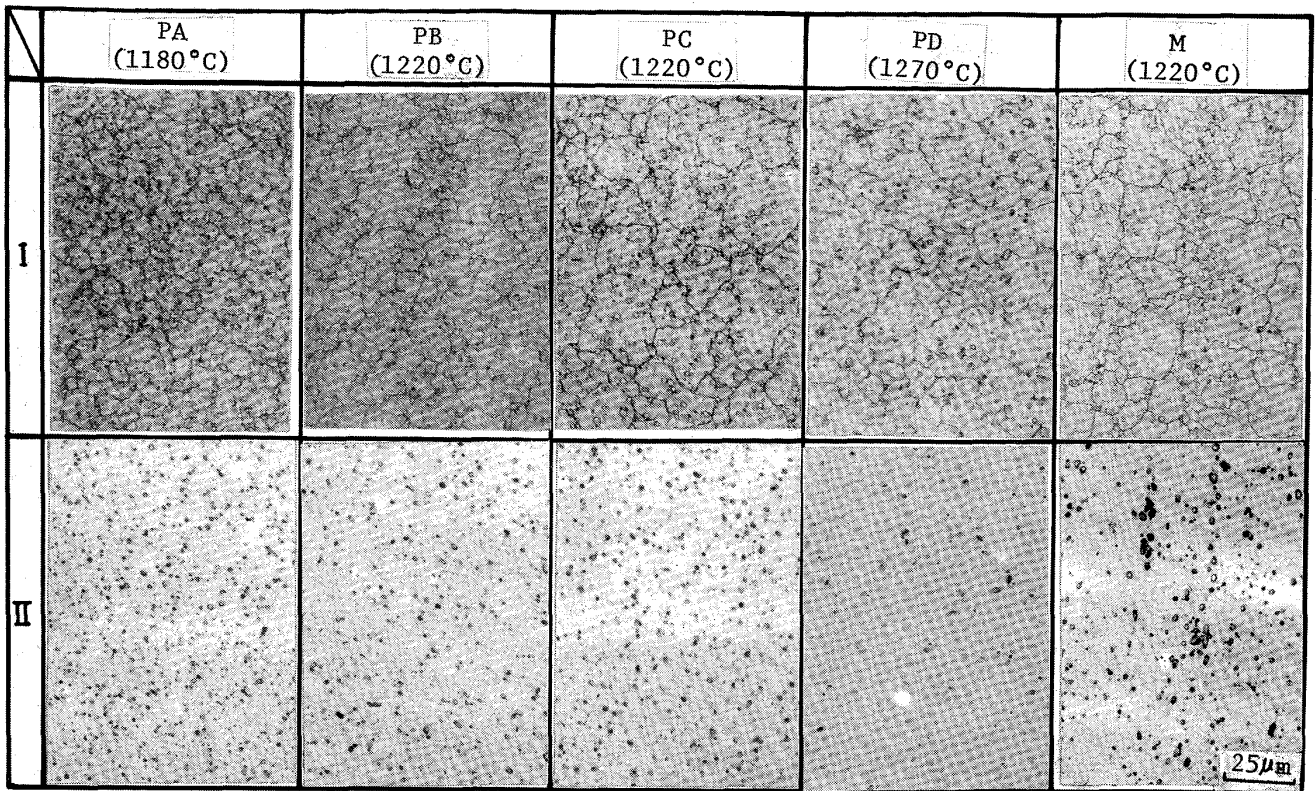


Fig. 4. Effect of austenitizing temperature on as-quenched hardness.



I : Nital II : Murakami's reagent
Photo. 1. Micrographs of high speed steels.

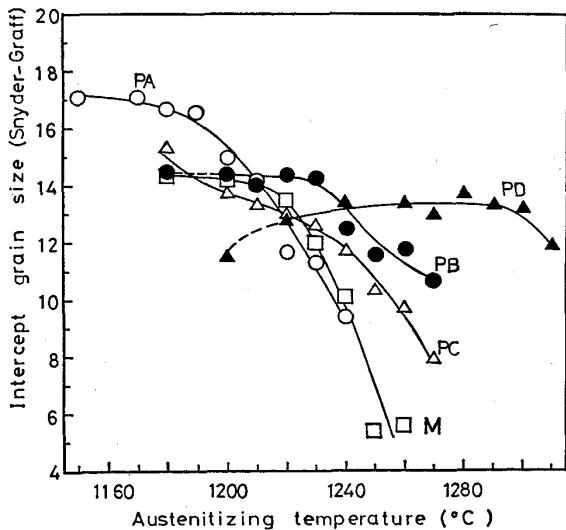


Fig. 5. Effect of austenitizing temperature on grain size.

の結果を内挿した直線に近い値が得られた。

P/M 材の PA~PD, I/M 材Mの焼入硬さをオーステナイト化温度に対してプロットしたものが Fig. 4 である。オーステナイト化温度の上昇にともない PA~PC およびMは硬さが低下するが、これは残留オーステナイト量が増加するためであり、C当量の高い鋼ほど低い硬さを示す理由も同様の理由による。PD はC量が少ない

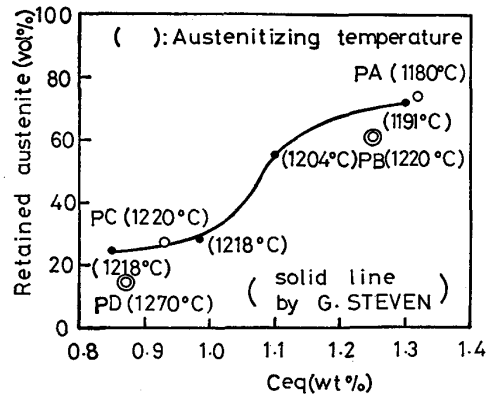


Fig. 6. Effect of C and N on the amount of retained austenite.

ことおよびNがVと結合し、安定な MX を形成してマトリックスに固溶しにくいいため、曲線が大幅に右へシフトしている。

Photo. 1 は PA~PD およびMの焼入組織である。IIの写真から PA~PD の P/M 材が I/M 材Mに比べて、析出物サイズが小さく均一に分布していること、PA~PD の析出物サイズに差のないこと、PD の析出物とくに M_6C の量が少ないことがわかる。

Fig. 5 はオーステナイト化温度を変化させた時のオーステナイト粒度の変化を示した図である。1200°C 以下の低温側ではC当量が大きいほど、オーステナイト結

Table 4. Chemical compositions of extracted residues from as-quenched steels.

Steel	Residues (wt%)	Chemical compositions (wt%)							
		C	N	W	Mo	Cr	V	Fe	Total
PA	11.85	4.6	—	31.0	23.2	3.7	12.8	24.9	100.2
PB	9.45	2.2	3.9	29.1	19.7	3.9	16.0	25.7	100.5
PC	9.88	3.5	—	29.7	22.1	3.3	10.3	29.1	94.1
PD	3.54	1.6	9.5	16.4	12.6	4.7	36.1	15.0	95.9

Table 5. Distribution ratio of each alloying elements to residues (as quenched).

Steel	C	N	W	Mo	Cr	V	Fe
PA	0.41	—	0.63	0.54	0.11	0.72	0.036
PB	0.24	0.80	0.45	0.37	0.09	0.84	0.030
PC	0.38	—	0.48	0.45	0.08	0.50	0.035
PD	0.13	0.67	0.11	0.09	0.04	0.74	0.006

Table 6. Chemical compositions of as-quenched matrices (wt%).

Steel	C	N	W	Mo	Cr	V
PA	0.88	—	2.43	2.64	4.18	0.67
PB	0.72	0.10	3.75	3.46	4.02	0.32
PC	0.63	—	3.53	2.95	4.25	1.14
PD	0.41	0.17	4.95	4.43	3.86	0.46

晶粒は微細である。また、Nが添加されたPB, PDは低温側ではPA, PCよりも粗粒であるが、粒成長しにくく、高温側では逆転する。

C当量と残留オーステナイト量の関係を Fig. 6 に示す。実線および●印は G. STEVEN らりによるN無添加 I/M 材のデータであるが、N無添加のPA, PCはこの線上にのるものの、N添加材のPB, PDはやや下方にはずれる。この原因を調べるために、焼なまし状態と同様に、りん酸で残渣を抽出し、化学成分を分析した。その結果が Table 4 である。計算によりおのおのの合金元素の残渣への分配率を求めた結果が Table 5, マトリックスの化学成分が Table 6 に示される。Table 6 からオーステナイト安定化元素であるCおよびNのマトリックスへの固溶量がN添加材では小さいことがわかる。これよりN添加材がN無添加材と異なる挙動を示した理由が説明できる。また、N添加により、WとMoはマトリックスへ、Vは逆に残渣(析出物)により多く固溶することが判明した。

PAとPC, PBとPDを比較することにより、C当

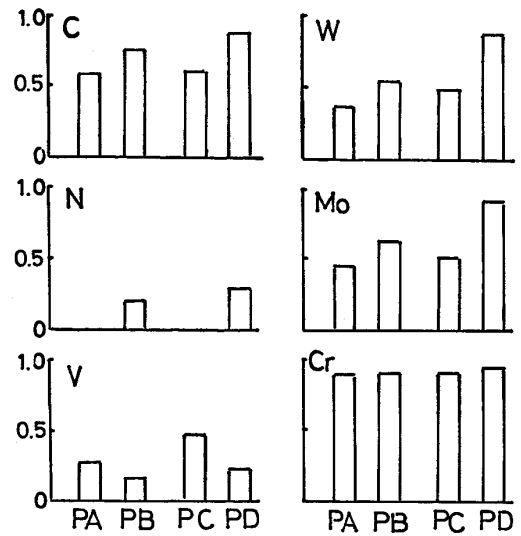


Fig. 7. Distribution ratio of each alloying elements to matrices (as quenched).

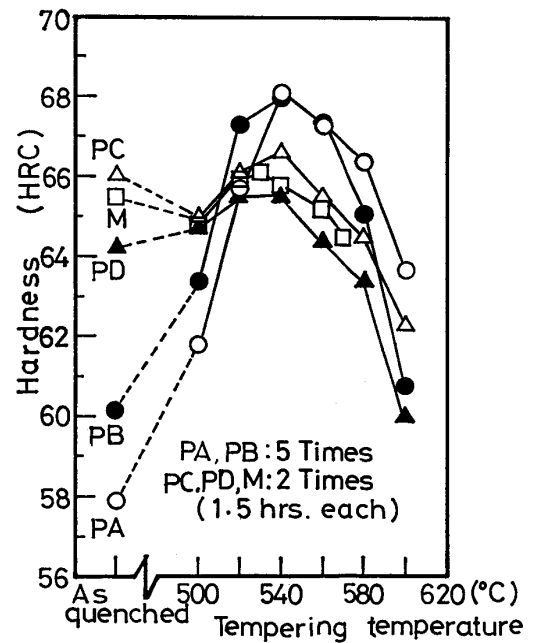


Fig. 8. Tempering curves.

量の影響がわかるが、高C当量ほどW, Moはマトリックスへの固溶量が小さく、Vはその傾向がとくに顕著である。C量が等しいPBとPCを比較すると、N添加によりW, Moのマトリックスへの固溶量が増加し、Vは逆に減少することがわかる。これらの結果をまとめて Fig. 7 に図示する。

3.3 焼もどし状態

Fig. 8 に試験材 PA~PD, M の焼もどし硬さと焼もどし温度の関係を示す。PA, PBはC当量が高いため、残留オーステナイトが安定であり、焼もどし回数を5回に増加させた結果を示している。PC, PD, Mについて

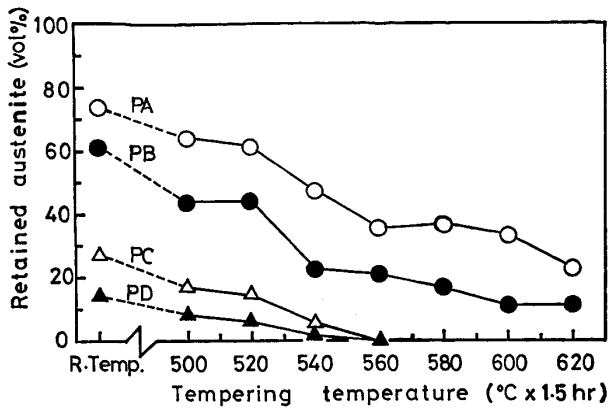


Fig. 9. Effect of tempering temperature on the amount of retained austenite.

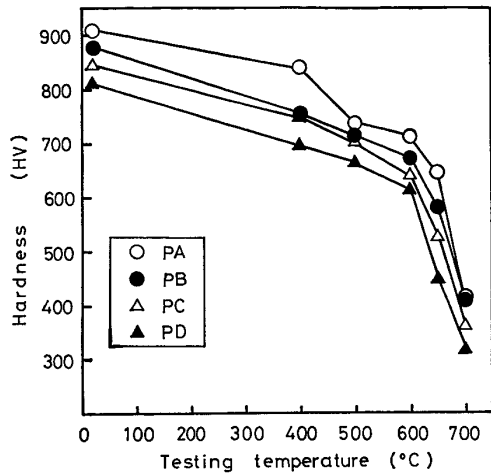


Fig. 12. Hardness at elevated temperatures.

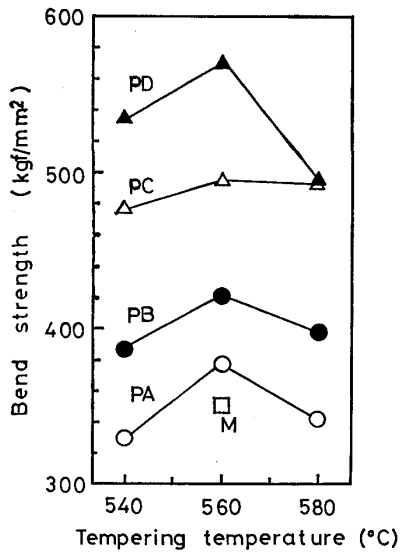


Fig. 10. Result of static bend test.

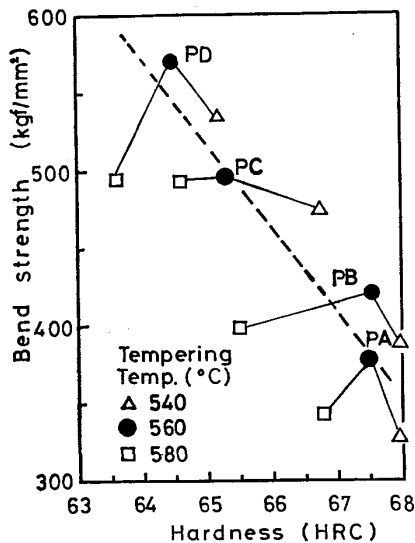


Fig. 11. Relation between bend strength and hardness.

は2回焼もどしの結果である。C当量が高いほど二次硬化の最高硬さが高く、PAとPCでHRC 2程度の差がある。またPBよりもPA、PDよりもPCの二次硬化がやや大きく、NによるCの置換により硬さが出にくくなる傾向を示す。この理由はH.S.S.中で二次硬化にもつとも大きな効果を示すV⁸⁾が、焼入時に十分にマトリックスに固溶しなくなるためである。PA~PD、Mの5種類の試験材の最高硬さを示す温度はいずれも540°Cであった。

焼もどし時の残留オーステナイト量の変化を示しているのがFig. 9である。焼もどし回数1回の結果であるが、C当量の違いにより、またN添加材とN無添加材の間で特に残留オーステナイトの分解挙動に差はない。焼もどし温度と曲げ強さの関係をFig. 10に示す。I/M材で従来から知られているのと同様に、最高硬さを示す温度から20°C高い560°Cでいずれの曲げ強さも最大値を示す。また、P/M材PC、PDは同じC当量のI/M材Mよりもはるかに曲げ強さは高く、C当量の高いPA、PBでもMよりも上まわっている。P/M材の中ではPAとPB、PCとPDが同C当量を目指したが、Table 1に見られるようにN添加材PB、PDはPA、PCよりもC当量がやや低目になっている。このC当量の順にPAからPDに曲げ強さが高くなるが、PAとPB、PCとPDの強度差はC当量の差以上に大きいように思われる。曲げ強さを硬さで整理した図がFig. 11である。N添加材PB、PDの560°C焼もどし材の曲げ強さは破線で示されるN無添加材PA、PCのそれらより上にあり、高い曲げ強さを持つ。Fig. 12は焼もどし材PA~PDの硬さを室温から700°Cの間で測定した結果である。室温の硬さの順序が700°Cまでそのまま

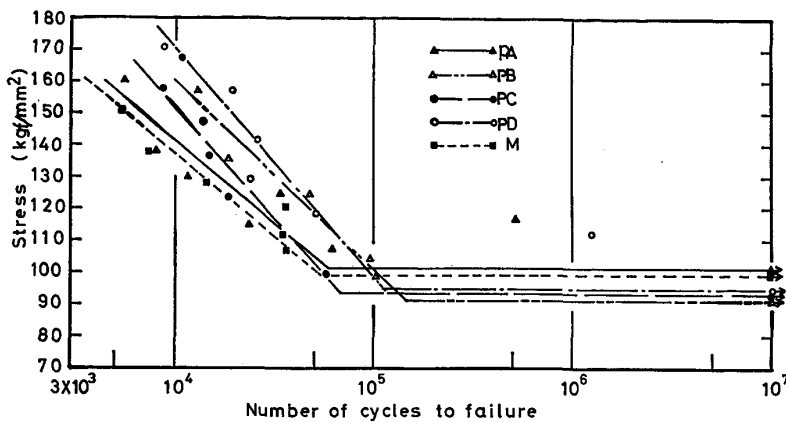


Fig. 13. Results of fatigue test.

保たれており, PA, PB, PC, PD の順に硬さが低くなる。

シェンク式両振平面曲げ疲労試験の結果を Fig. 13 に示す。切削試験におけるマイクロチップングや逃げ面摩耗および金型寿命は低サイクル側の疲労特性と関連が深いといわれており⁹⁾, ばらつきはやや大きいもののこの図から高応力振幅-低サイクル側で, N を添加した PB, PD の破断寿命が PA, PC, M よりも優れていることがわかる。

4. 考 察

以上述べた実験結果のうち, C を N で置換した研究は過去において見当たらないため, H.S.S. 中における C と N の役割の差についてここで考察したい。まず, 本実験結果の主な点を以下にまとめる。

(1) 溶融開始温度は C 量のみ依存し, N 量にあまり影響されない。

(2) オーステナイト化温度を変化させた時の焼入硬さ曲線は, C を一部 N で置換することにより, 高温側にシフトする。

(3) 残留オーステナイト量はほぼ C 当量で整理できるが, N 置換材はオーステナイト化温度が高いにもかかわらず, やや低い値を示す。

(4) C を N で置換することにより (PA→PB, PC→PD), 焼入れたマトリックスの W, Mo は増加し, V は減少する。また, 単純に N を添加するだけでも (PC→PB), W, Mo のマトリックスへの固溶量は増加し, V は減少する。

以上のように H.S.S. 中においては N は C とやや異なる挙動を示す。2.1 節の C 量および N 量の決定について述べた仮定が正しいとすれば, C を N で置換することにより, V と結合して VC を形成している C が N と置き換わり, C は M_6C の形成およびマトリックスに固溶するはずである。PA と PB, PC と PD の材料を比較す

れば, VC と VN 以外は M_6C , マトリックスとも全く同じ量および組成となり, 熱処理挙動も VC と VN の差に起因するもの以外は全く同じになつてしかるべきである。すなわち, 上記 (1) の初期溶融は, $\gamma + M_6C \rightarrow L$ の反応により起こるため, マトリックスの γ と M_6C の量および組成が同じであれば, PA と PB, PC と PD は同じ初期溶融温度を示すはずである。また, (2) の焼入硬さの変化も PA と PB, PC と PD で類似の曲線を描くはずである。しかしながら, 析出物とマトリックスの化学組成をみると, (4) に記したように C を N で置換することにより, C, W, Mo, V の両者への分配率が大きく変化していることがわかる。これらの結果は試験材 PA と PB, PC と PD のオーステナイト化温度が異なるため, N 置換の影響だけとはいえないが, オーステナイト化温度が同じ PB と PC を Table 4 と 6 で比較すれば, その変化がわかる。

MC, M_6C の成分が N の添加または置換によりいかに変化するかを EPMA と EDX 分析で調べた結果が Fig. 14 と Fig. 15 である。N 添加により MC 中の C, W, Mo が減少し, Cr, V が増加する。また M_6C では, Cr, V がやや減少する傾向が見られるもののその変化は小さい。抽出残渣の X 線回折結果 (Fig. 16) から MX は MC に比べて 2θ の大きい側へピークがシフトし, その格子定数が 4.13 \AA と VC (4.16 \AA), VN (4.09 \AA) の中間の値を示した。これらの結果から MX は V を主体とする炭窒化物であることがわかる。 M_6C のピーク位置は N 置換によりほとんど変化しない。N 置換により M_6C の化学組成はあまり変化しないもののマトリックス中の C 量が低下するため厳密には, PB, PD の溶融開始温度が PA, PC に比べて上昇するものと考えられる。N 置換材の焼入硬さ, 残留オーステナイト量が N 無添加材と異なる挙動を示す理由もマトリックスの成分変化が原因と考えられる。

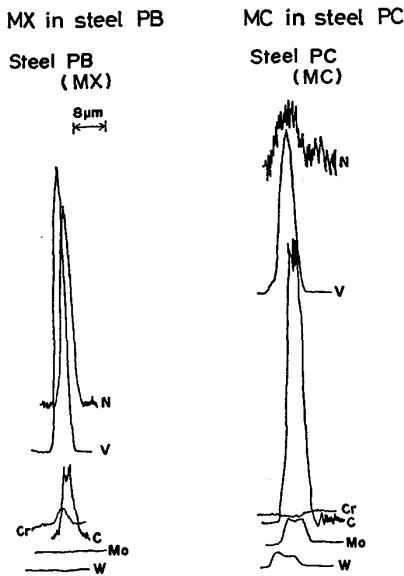


Fig. 14. Result of EPMA analysis.

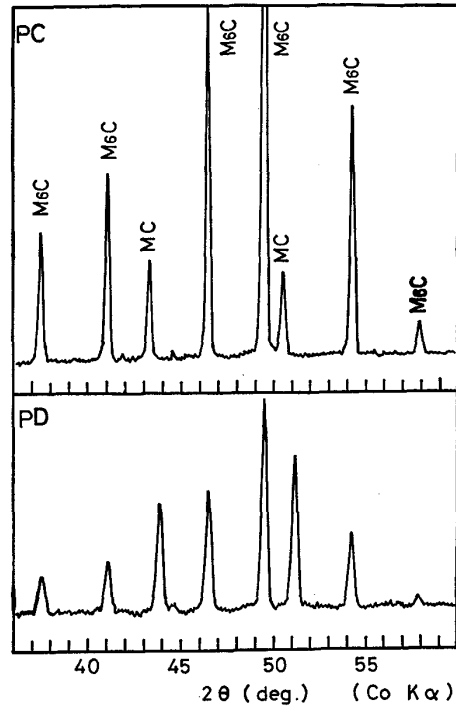


Fig. 16. X-ray diffraction patterns of residues (as quenched).

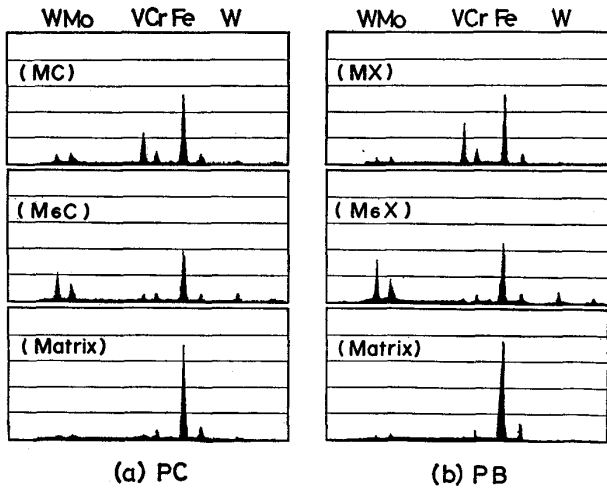


Fig. 15. Diffraction patterns of EDX.

5. 結 言

以上述べたように、粉末冶金製 SKH 51 にNを添加あるいはCの一部Nで置換することにより、以下のことが判明した。

- (1) 溶融開始温度はC量にのみ依存し、N量にあまり影響されない。
- (2) オーステナイト化温度に対する焼入硬さ曲線はN置換により、高温側へシフトする。
- (3) 残留オーステナイト量はほぼC当量で整理できるが、N添加材ではやや低目の値を示す。

これらの挙動は抽出した残渣（析出物）の化学分析および MC, M₆C の EPMA, EDX 分析の結果, MC と

マトリックス中の合金成分の再分配による析出物の安定化とマトリックスの成分変化に起因していることが判明した。

今後は SKH 51 以外の他の鋼種でも同様の現象が観察されるかどうかを確認するとともに、C/N 比、(C+N) 量の最適化のため、切削特性などの実用データの集積を行うつもりである。

文 献

- 1) V. K. CHANDHUK, J. P. HIRTH and E. J. DULIS: Trans. ASM, 56 (1963), p. 677
- 2) G. A. ROBERTS, J. C. HAMAKER, Jr. and A. R. JOHNSON: Tool Steel (1962), p. 625 [ASM]
- 3) G. J. ROBERTS: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), p. 950
- 4) 近藤正男: 日本金属学会会報, 5 (1966), p. 445
- 5) 河合伸泰, 平野 稔, 本間克彦, 立野常男: 粉体および粉末冶金, 33 (1987) 1 (掲載予定)
- 6) D. J. BLICKWEDE, M. COHEN and G. A. ROBERTS: Trans. ASM, 42 (1950), p. 1161
- 7) G. STEVEN, A. E. NEHRENBURG and T. V. PHILIP: Trans. ASM, 57 (1964), p. 696
- 8) T. MUKHERJEE: Materials for metal cutting, Iron Steel Inst. (1970), p. 80
- 9) 塑性と加工 22-241 (冷間鍛造分科会編) (1981), p. 159