

炭化物生成元素添加による高炭素・高クロム鋳鋼の組織変化

遠藤 栄治*, 旗手 稔**, 信木 関**, 中山 英樹***

Change of Microstructure in Steel Castings with High Carbon and High Chromium by Addition of Carbide Stabilizer Elements

Eiji ENDO, Minoru HATATE, Tohru NOBUKI and Hideki NAKAYAMA

Synopsis

In this study, we systematically investigate on the influence of additional carbide stabilizer elements, M (M=V, Ti or Nb) on the amount, morphology and distribution of crystallized M_7C_3 and/or MC type carbides in alloy tool steel (SKD11 of JISG4404) castings during solidification. The base chemical compositions of the steel castings, produced by the investment casting process are 1.5 mass% C, 12 mass% Cr and 0.3 mass% V. The castings were melted in a high frequency induction furnace and melts varying from 0.3 mass% V to 5 mass% V, from 0.5 mass% Ti to 4 mass% Ti and from 0.5 mass% Nb to 5 mass% Nb were cast into an alumina mould 14 mm in thickness, heated to 1,373K. Microstructure of steel casting without addition of carbide stabilizer elements M consists of dendritic iron matrix and continuous plate-like eutectic $(Fe, Cr)_7C_3$ carbide. With increasing M content, crystallized carbide in the castings were found to change from $(Fe, Cr)_7C_3$ type to granular MC type, crystallizing randomly owing to stronger stabilization of the carbide of M than Cr. Therefore, $(Fe, Cr)_7C_3$ carbide is dispersed or separated by crystallization of MC type. The dispersing or separating situation is remarkable in the order to $V < Nb < Ti$ addition. From analytical results of distribution of elements by energy dispersive X-ray (EDX) analysis, and detection and identification of carbides by X-ray diffractometry, crystallized MC type carbides constitute VC, TiC or NbC type ones, corresponding to additional elements M of V, Ti or Nb.

Keywords : Investment casting process, Alloy tool steel castings, Carbide stabilizer element, Carbide, Microstructure

1. 緒言

高炭素(C), 高クロム(Cr)を有する合金工具鋼 SKD11(JIS G4404)は, 硬質な M_7C_3 型炭化物が圧延によって粒状に分散しているため, 高強度かつ耐摩耗性に優れる冷間金型材料として広く使用されている^{1),2)}. しかし, 鋳造品では圧延による分散が起こらないので, M_7C_3 型炭化物が結晶粒界に沿って自由成長して粗大化する. 熱処理を施すと, 硬さは圧延材と同等の値を確保

できるが, 強度特性や靱性は必然的に劣化してしまう. この改善策を策定するために, 合金元素を添加し, 凝固過程での組織変化を詳細に観察することによって, 有効な指標を得ようと試みた.

例えば, 沢本ら³⁾, 松原ら^{4),5)}は, 高Cr系鋳造材料に晶出する炭化物の形態や分布状況を知るための詳細な実験を行い, M_7C_3 型炭化物は棒状または板状に晶出することを明らかにしている. さらに, この炭化物の生成傾

* 近畿大学大学院システム工学研究科
** 近畿大学工学部機械工学科
*** 株式会社キャスト

Graduate School of Systems Engineering, Kinki University.
Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering,
Kinki University
Castem, Co., Ltd

向が Cr よりも強力な合金元素を添加することで晶出する Cr 系炭化物の析出が起り、さらに添加した合金元素による炭化物が新たに生成することなど、非常に有効な指針を見出ししている。ところが、機械的性質に及ぼす炭化物の影響などはほとんど検討されていない。

そこで、本研究では合金工具鋼鋼品の用途開発を狙って、沢本らの研究³⁾を参考にし、凝固中に生成する炭化物の形態を詳しく観察し、炭化物を構成する元素、およびその同定を行うことにした。さらに、強度特性や靱性の向上に有効と考えられる Cr 系 M_7C_3 型炭化物を分散させるための検討として、Cr より炭化物生成傾向の強い合金元素の中からバナジウム (V)、チタン (Ti) およびニオブ (Nb) を選定し、各々単独で添加させた場合における組織変化、特に炭化物の形態と分布状態を調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材の溶製方法

供試材の溶製方法は、精密鑄造法を用いた。溶解は高周波誘導炉を用い、鋼材 (SKD11) を通電加熱し、溶け落ち後に V、Ti および Nb の各元素の歩留りを考慮し、Fe-V 合金、Fe-Ti 合金および Fe-Nb 合金をそれぞれ添加して 1893K に昇温させた溶湯を、1373K に加熱した底部厚さ 14mm の Y ブロック形状のセラミック鑄型に鑄込んで精密鑄造品を溶製した。炭化物生成元素 V、Ti および Nb の含有量が系統的に変化するようにし、V 量が 0.3% を有する SKD11 相当の基本試料に対して、V 量は 1%、2% および 5% とし、Ti 量は 0.5%、1%、2% および 4% とし、Nb 量は 0.5%、1%、2%、3% および 5% に、それぞれ変化させた。

2.2 熱処理方法

溶製した供試材は、JIS G4404 に準拠し、焼なまし後に所定の試験片に加工し、その後焼入れおよび焼戻しを順次行った。焼なましは 1143K で 18ks 間保持後に炉冷の条件とした。焼入れは真空中で加熱し、1293K で 5.4ks 保持後に N_2 ガス噴射による急冷を施し、その後の焼戻しは 453K で 9.4ks 保持後に空冷の条件とした。

2.3 炭化物の観察と同定方法

供試材の組織観察は、焼入れ・焼戻し後の試料で行った。炭化物の観察は、10% しょう酸水溶液で電解腐食によって現出させた。炭化物の面積率は、光学顕微鏡 (OM) を介して画像を撮り込み、画像処理システムを利用して測定した。また、炭化物の同定には X 線回折装置 (島津製作所製 XRD-7000) を使用して行った。X 線源は $Cu-K\alpha$ であり、管電圧および管電流はそれぞれ 40kV、30mA の条件とした。さらに、エネルギー分散型 X 線分析機器付き走査型電子顕微鏡 SEM-EDX (日立製作所製 SEM S-4800 と EDAX 製 EDX) を使用し、化合物の点分析によって構成している元素を決定し、そして組織全体における各元素のマッピング分析を実施した。

3. 実験結果および考察

3.1 供試材に晶出した炭化物の観察

Table 1 に、溶製した供試材の化学組成を示す。C 量は 1.5% 程度、Cr 量は 12% 程度、そして V、Ti および Nb 量は系統的に変化した値になっている。Fig. 1 に、各試料の焼入れ・焼戻し材の組織を示す。SKD11 相当材である試料 V0.3 の組織は、初晶樹枝状晶の間隔に沿って、連続的に共晶状炭化物が晶出している。この組織を基本にして他の試料における組織を比較すると、炭化

Table 1 Chemical compositions of samples (mass%).

Sample No.	C	Cr	V	Ti	Nb
V0.3	1.4~1.6	11~13	0.39	/	/
V1			1.01		
V2			1.78		
V5			5.18		
Ti0.5			0.40		
Ti1			0.40	1.30	
Ti2			0.25	2.45	
Ti4			0.38	4.07	
Nb0.5			0.36	/	0.51
Nb1			0.35	/	0.99
Nb2			0.34	/	2.02
Nb3			0.34	/	3.15
Nb5			0.41	/	5.30

Si: 0.4~0.85%, Mn: 0.6~0.8%, P: <0.04%, S: <0.04%, Mo: 0.8~1.2%

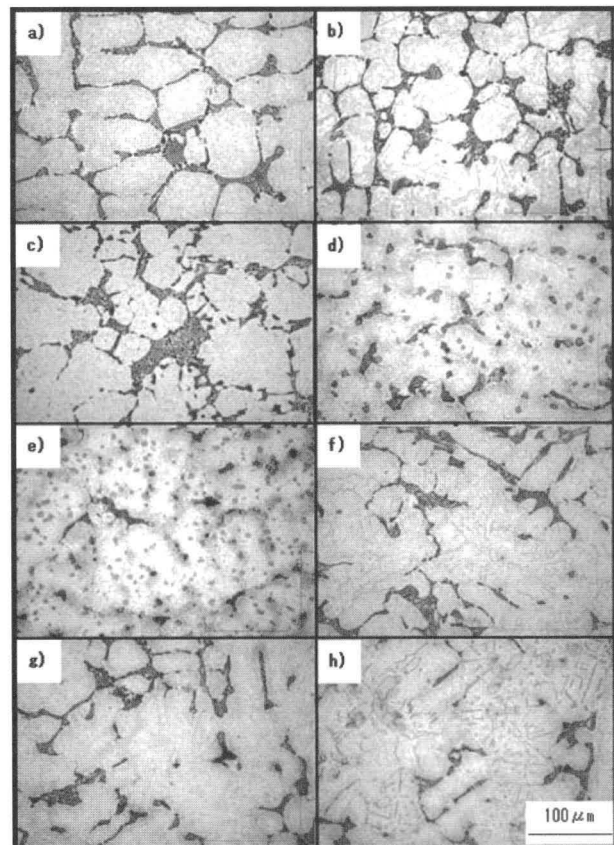


Fig. 1 Microstructure of samples

a) V0.3, b) V2, c) V5, d) Ti2, e) Ti4, f) Nb2, g) Nb3, h) Nb5

物生成元素の含有量が増加するに従って、共晶炭化物の連続性は絶たれ、板状の Cr 系炭化物とは別に、粒状や棒状の炭化物が生成することがわかる。V 添加材では共晶炭化物の周囲に粒状や棒状の炭化物が存在する。一方、Ti 添加材は微細な粒状の炭化物が無作為に晶出しており、Ti 量が増加すると粒状の炭化物の量は多くなるようであるが、炭化物の粒の大きさや分布状態は大きく変化しない。他方、Nb 添加材は、試料 0.5Nb, 1Nb および 2Nb では、棒状の炭化物であるが、Nb 量がさらに増加した試料 3Nb および 5Nb では粗大化した粒状の炭化物が観察され、Nb 量によって形状が変化している。このように、炭化物の分布状態を詳細に観察した結果、Cr 系炭化物が分断される状況に注目すると、その状況は $V < Nb < Ti$ の順に著しく、Ti の添加が最も効果的であることがわかる。

3. 2 X線回折法による炭化物の同定

これらの組織観察の結果から、炭化物の形態は合金元素の添加によって変化することが認められ、沢本らの報告³⁾から考えると、Cr 系 M_7C_3 炭化物と添加した合金元素 M による MC 炭化物が存在することが予想される。そこで、試料 V0.3, V2, V5, Ti2, Ti4, Nb2 および Nb5 の合計 7 試料を使用し、これらの試料の X 線回折測定を行った。その結果を、Fig. 2 に示す。試料 V0.3 は、 α -Fe と $(Fe,Cr)_7C_3$ で構成していることがわかる。V 添加材は、V 量が増加した試料 V2 および V5 では VC が検出されるようになる。Ti 添加材は、 α -Fe, $(Fe,Cr)_7C_3$ および TiC が検出され、Ti 量が増加するに従って Ti 炭化物が増加し、試料 Ti4 では、 $(Fe,Cr)_7C_3$ が認められなくなることから、Cr 系炭化物の晶出量が少なくなることが予想される。Nb 添加材は α -Fe, $(Fe,Cr)_7C_3$ および

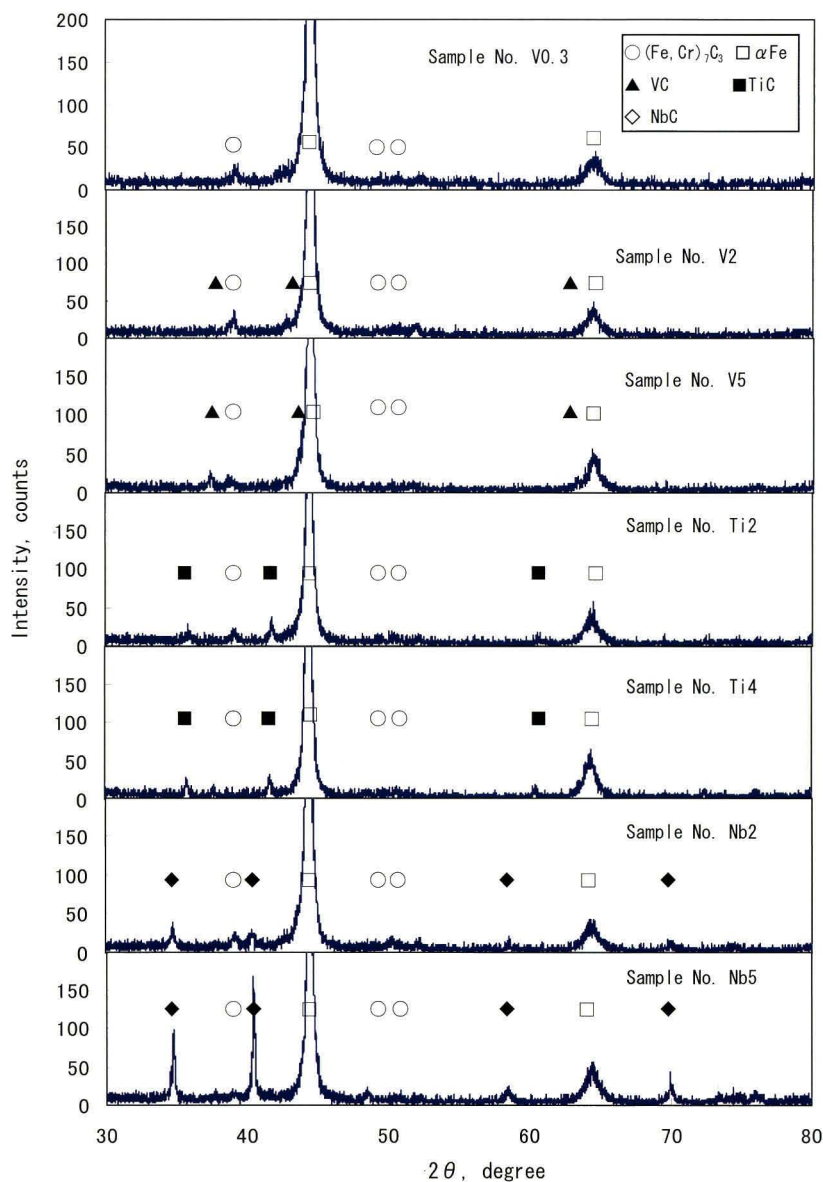


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of samples.

NbCで構成されており、Nb量が増加するに従って、NbCのピークが顕著に認められている。

以上の結果より、晶出する炭化物はCr系炭化物が $(Fe,Cr)_7C_3$ 、V炭化物はVC、Ti炭化物はTiC、Nb炭化物はNbCのように、添加したそれぞれの合金元素MによるMC炭化物が晶出することが判明した。

3.3 炭化物を構成する元素の定性分析

Cr系 M_7C_3 炭化物と添加した合金元素MによるMC炭化物が分布することが同定されたので、元素の分布状態はどのようになっているのかを確認することにした。試料V0.3, V2, V5, Ti2, Ti4, Nb2およびNb5の合計7試料を使用し、SEM-EDXによる分析を行った。

反射電子による組成像を観察することによって、平均的な原子番号の序列の差から炭化物と基地部を確認しておき、炭化物の領域と基地部の領域における点分析を行った。測定条件としては、加速電圧は25kV、エミッション電流は20 μ Aとし、W.D. (Working Distance)は15mmに設定した。

試料V0.3における反射電子による組成像と組成像中における点分析位置1と2のEDXによる元素のスペクトラム強度分布を、Fig. 3に示す。組成像における点分析位置1は共晶状炭化物であり、2は基地部の位置である。炭化物では、基地部と比較してCrのピークが大きく検出されており、Cr系の炭化物であることがわかる。

この試料V0.3を基本にして、V, TiおよびNbを添加した試料の炭化物と基地部の点分析を行った結果を、それぞれFig. 4~6に示す。Fig. 4の試料V5における組成像をみると、灰色の基地部2に対して、黒色に近い濃い灰色の炭化物の位置3と薄い灰色の炭化物の位置1が存在する。組成像では基地部に対して、平均的な原子番号がそれよりも高いと薄い灰色で表示され、低いものほど濃い灰色で表示されることになる。濃い灰色の粒状または棒状の炭化物は、Vのピークが認められることからVC炭化物であり、一方、薄い灰色の板状の炭化物は、Crのピークが観察されるから、Cr系炭化物であることがわかる。Fig. 5の試料Ti4については、濃い灰色の炭化物は粒状であり、Tiのピークが検出されているから、TiC炭化物である。Fig. 6の試料Nb5については、濃い灰色の炭化物は、CrのピークよりCr系炭化物であり、薄い灰色の炭化物はNbのピークが明確に現れており、NbC炭化物であることがわかる。

さらに、各試料について元素のマッピング(面分析)を行って、各炭化物の分布状況との整合性を確認した。まず、試料V0.3を使用し、元素分布が精度よく、かつ正確に表現できる最適な測定条件を検討した。一般に、加速電圧が高い場合には、表面だけでなく深さ方向に存在する元素の情報も検出されるため、組成像で観察される表面のみの情報であった方が望ましい。このことから

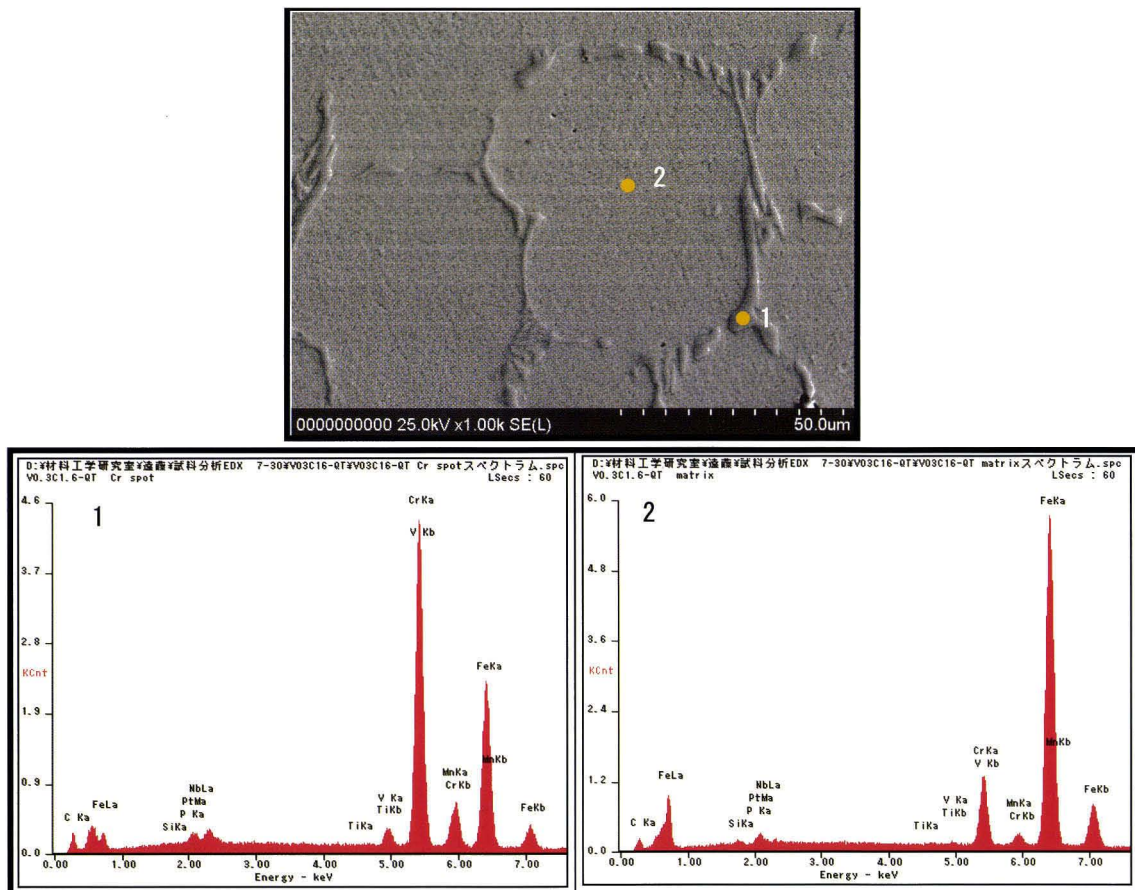


Fig. 3 Results of EDX analysis (Sample No.V0.3).

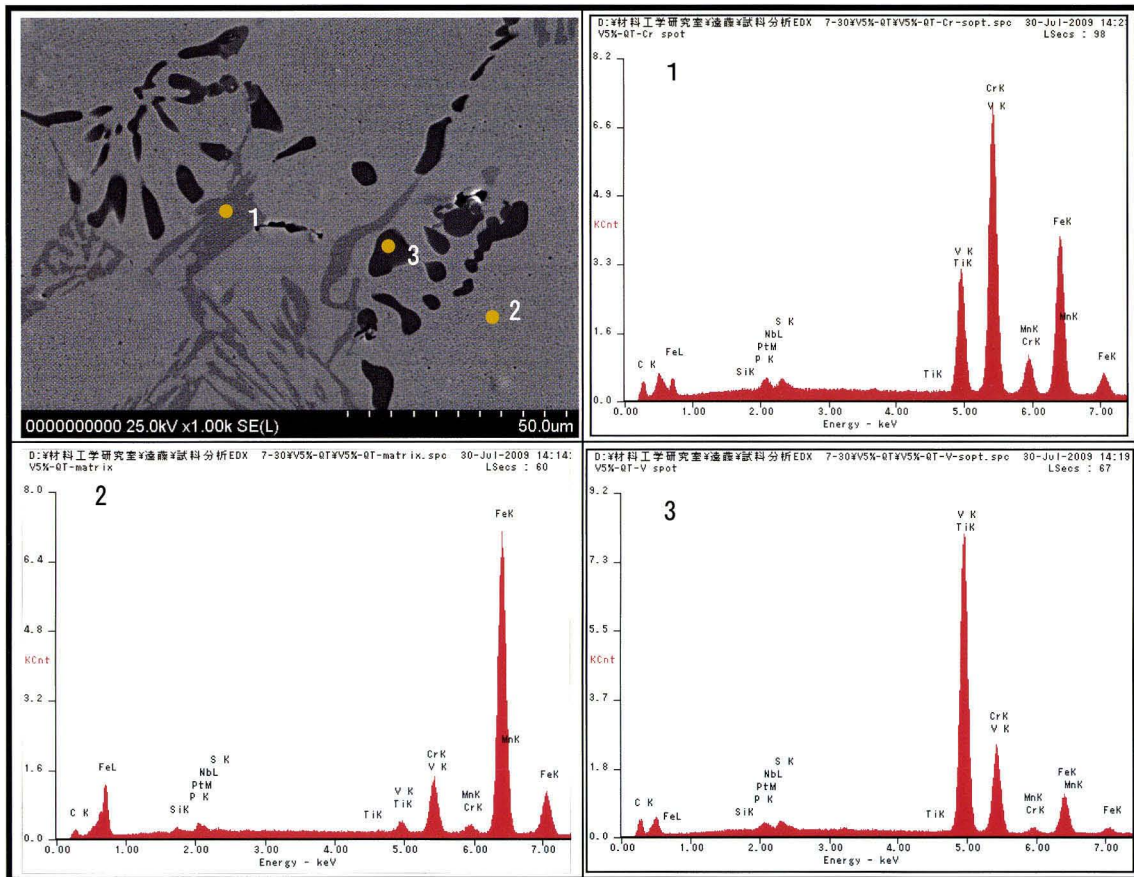


Fig. 4 Results of EDX analysis (Sample No.V5).

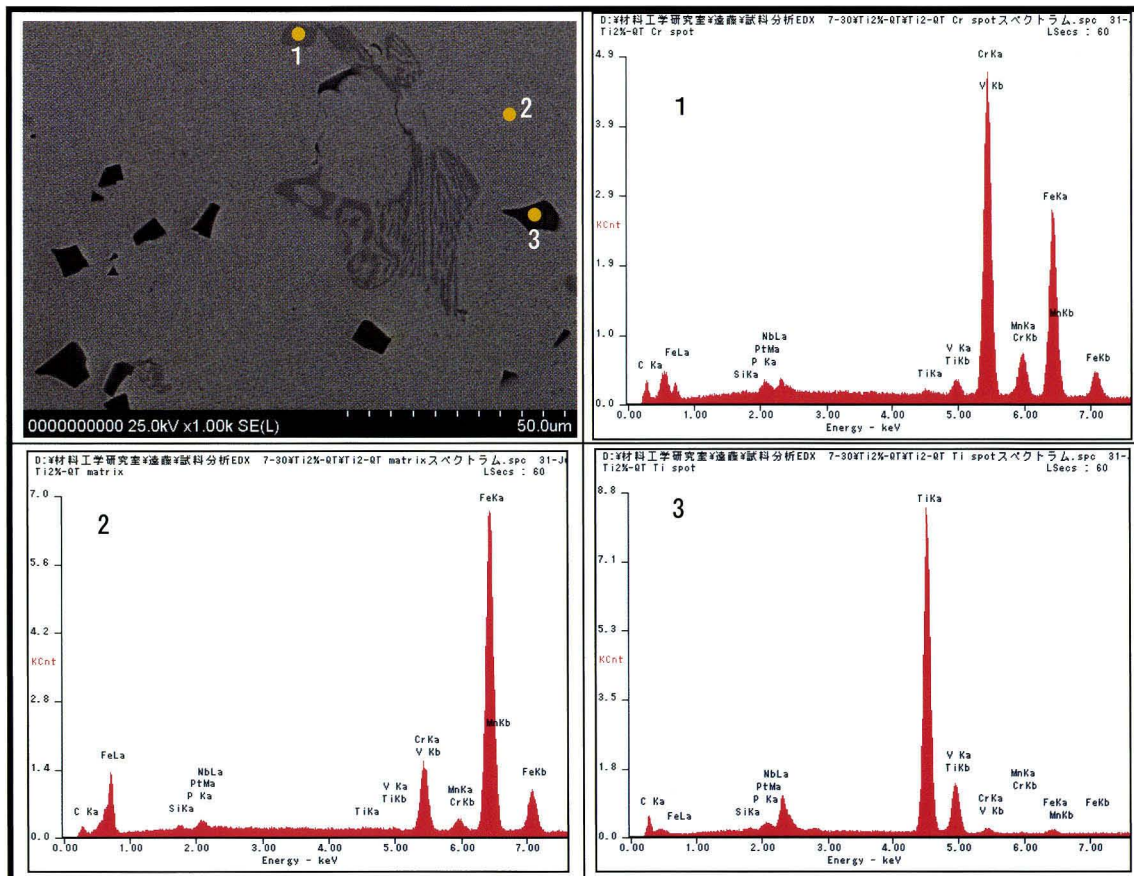


Fig. 5 Results of EDX analysis (Sample No.Ti2).

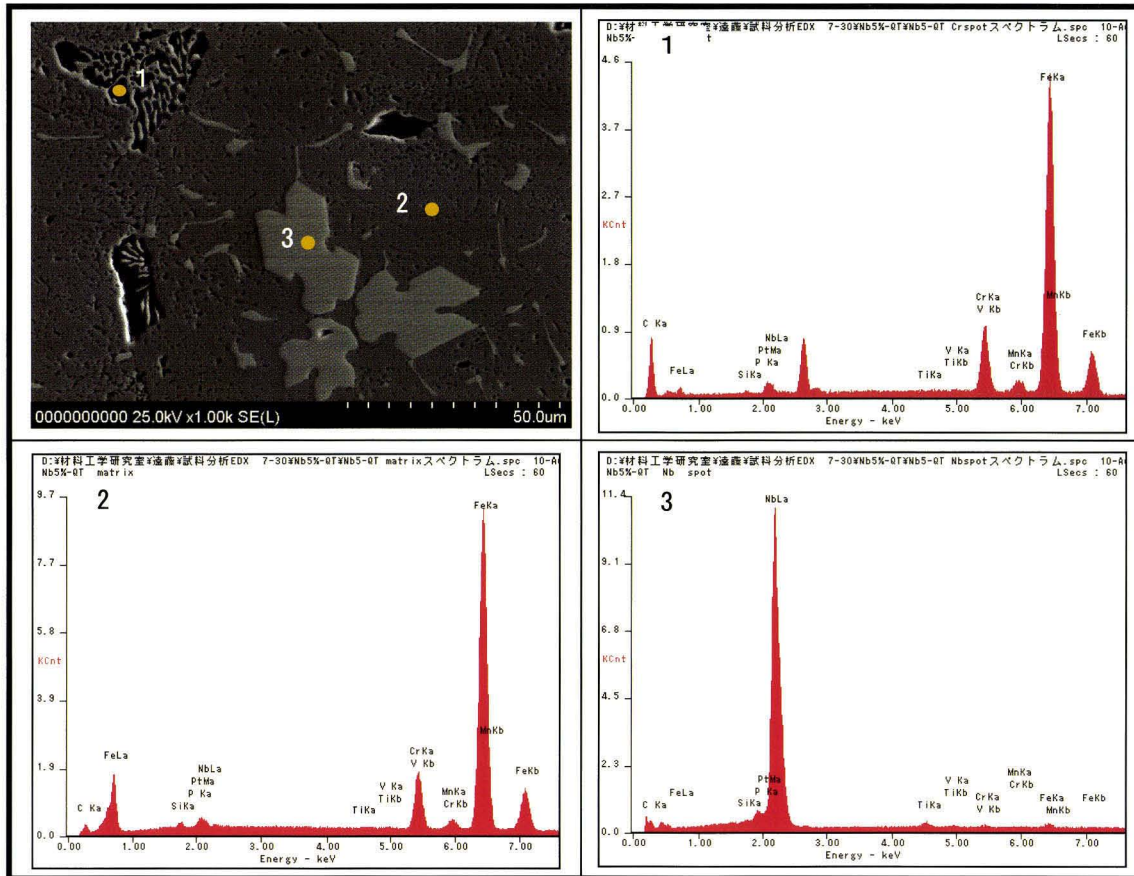


Fig. 6 Results of EDX analysis (Sample No.Nb5).

考えると、加速電圧はなるべく低くした方がよいことになる。ところが、加速電圧が低いと、元素固有の特性X線の発生量が少なくなり、たとえばK α 線で検出したいところがK β 線あるいはL α 線での分析となるため、検出した特性X線の強度が低下することが懸念される。すなわち、存在する元素の分布を正確な情報にするための必要条件として、最適な加速電圧は十分に把握しておく必要があると考えられる。そこで、エミッション電流は20 μ A、W.Dは15mmで一定とし、加速電圧を5, 10, 15, 20 および 25 kV に順次変化させて元素マッピングを検出し、元素の分析状況に及ぼす加速電圧の影響を調査した。ここでは、基本とした試料 V0.3 を使用し、(Fe,Cr) $_7$ C $_3$ 炭化物を構成するCおよびCrにおける元素分布の状況について注目して観察した。Fig. 7 に C と Cr の元素マッピングを、Fig. 8 に面分析で検出されたX線のスペクトラム強度をそれぞれ示す。両者は同時に分析された結果であり、電子線を試料に600s間走査し、積算された強度である。Fig. 7 に示したCは赤い点で、Crは青い点で、それぞれ検出した位置における分布を表示した。加速電圧が低い場合には、マッピングの結果からわかるように、M $_7$ C $_3$ 炭化物におけるCの分布は鮮明に現れているが、Crについては鮮明ではない。これは、CのK α は0.53 keVで検出されるのに対し、CrのK α を検出するには5.41keVのエネルギーが必要である⁶⁾

から、加速電圧が5kVではCrはL α (0.57keV)での検出となることに起因する。一方、加速電圧が高い場合には、Crの分布は鮮明に現れるようになるが、Cは鮮明に検出されない結果となっている。Cの検出が鮮明にならない理由は、Fig. 8 に示したすように、加速電圧が高くなるに従って、深さ方向に存在するCよりも原子番号の大きい元素からのより多くの情報が検出され、軽元素であるCの特性X線の情報と重なる、または相殺されることが要因であると考えられる。

このように、炭化物生成元素を添加していく過程における組織変化、すなわち炭化物の種類や元素の挙動を調査するためには、マッピング分析の加速電圧を低くするとCrが検出されないため、X線回折による炭化物の同定を行ってから、組成像と点分析によって炭化物の晶出位置と炭化物の形態を確認する必要がある。SEM-EDXによる添加元素の分布状態に関する知見を得る目的の場合には、加速電圧は25kV、エミッション電流は20 μ A、W.Dは15mmの条件とし、以下のM $_7$ C $_3$ およびMC炭化物を構成する元素Mに関する分析を行うことにした。

各試料の組成像とマッピング結果を、Fig. 9~12 に示す。Fig. 9 の試料 V0.3 は、共晶炭化物はCr系炭化物であり、X線回折の結果と併せると、(Fe,Cr) $_7$ C $_3$ のFeおよびCr系複合炭化物である。Fig. 10 に示したように試料 V5 の炭化物は、CrとVの分布が観察され、Cr系炭

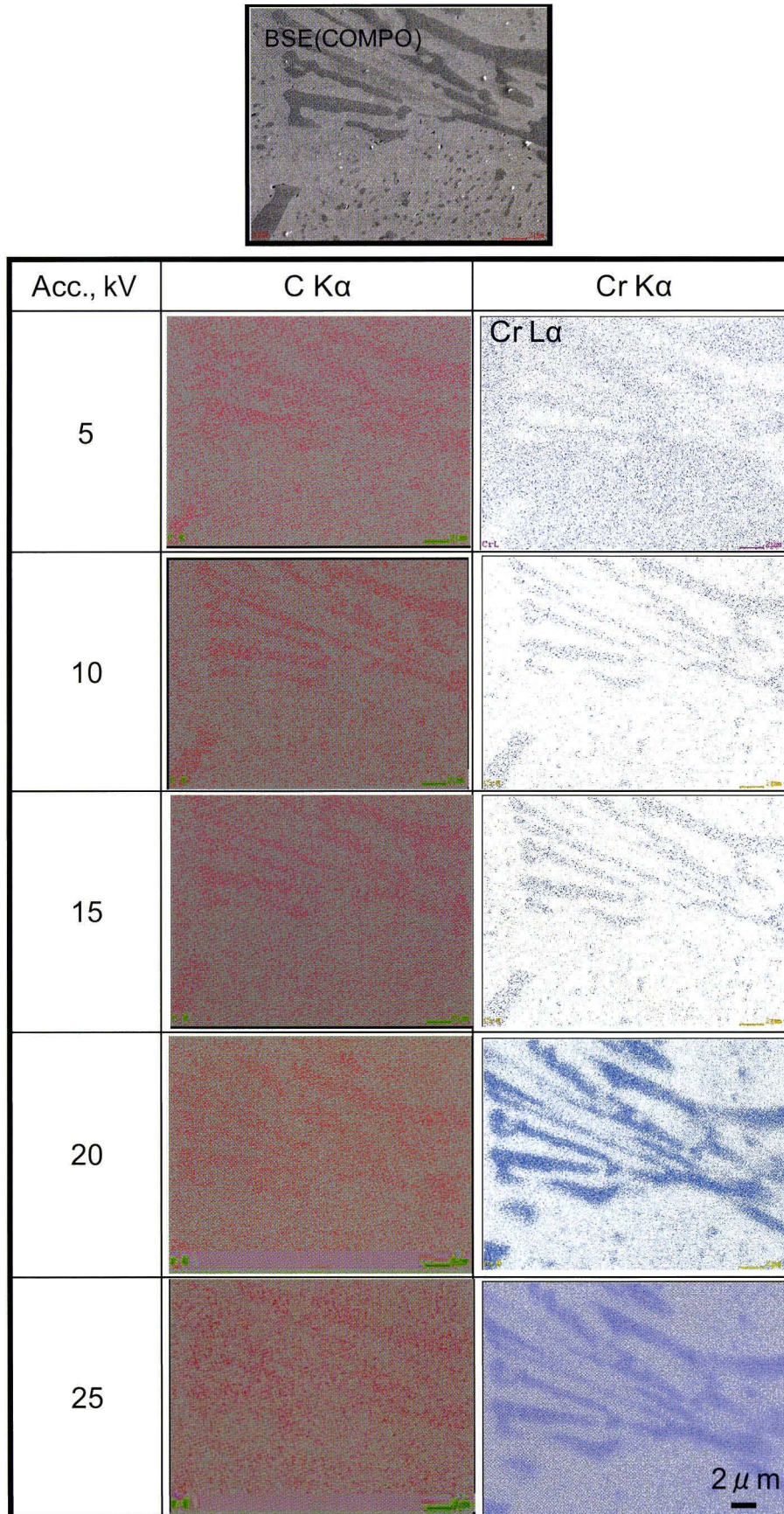


Fig. 7 Influence of accelerating voltage of electron line on the distribution of C and Cr elements by EDX elemental mapping (Sample No. V0.3).

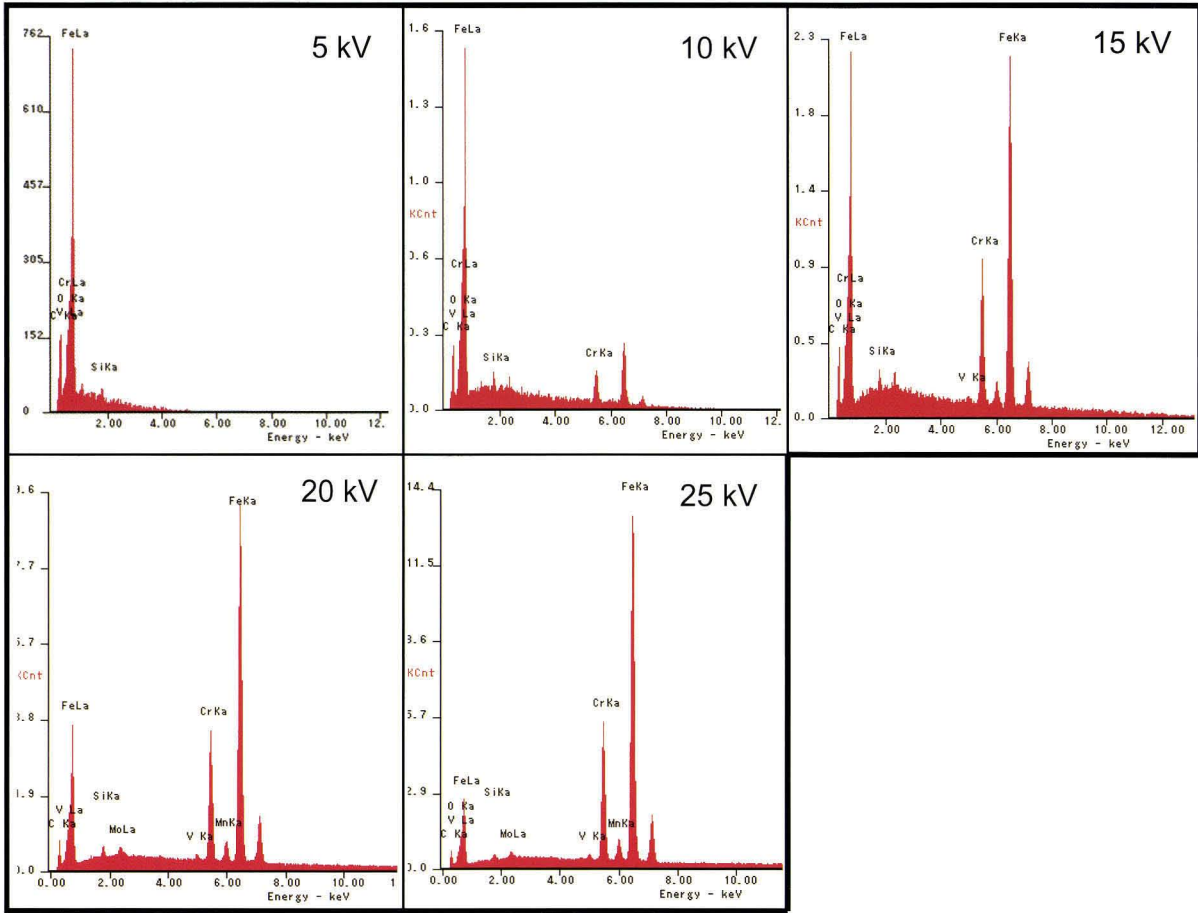


Fig. 8 Influence of accelerating voltage of electron line on the energy of spectrum by EDX analysis (Sample No. V0.3).

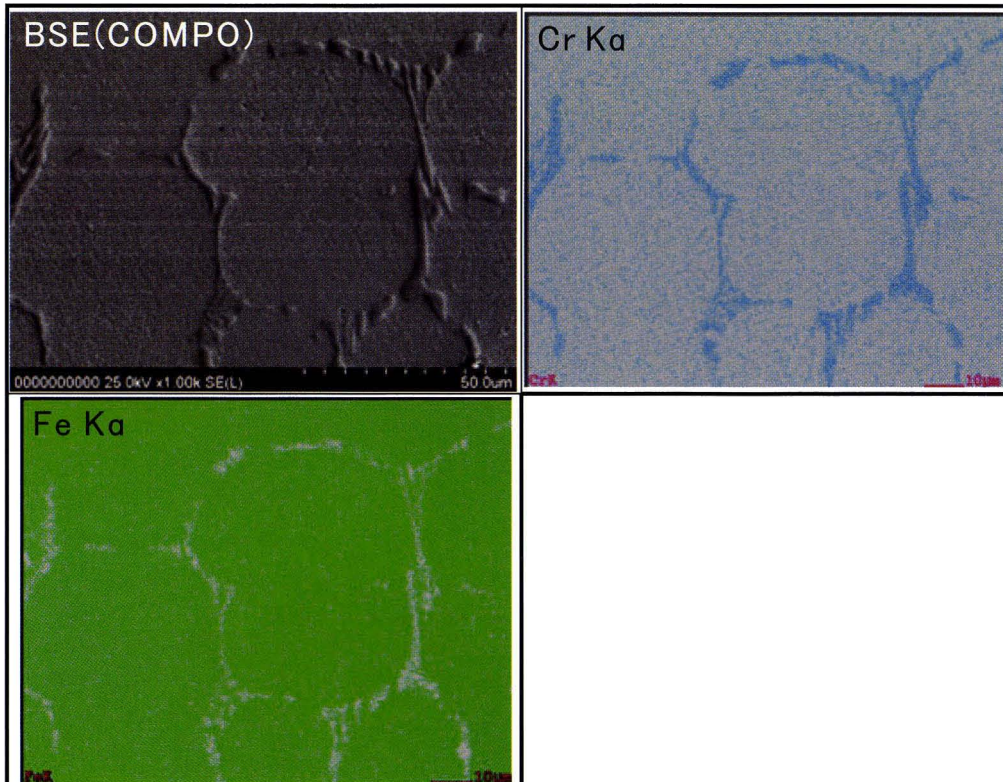


Fig. 9 Distribution of Cr and Fe elements by EDX elemental mapping. (V0.3)

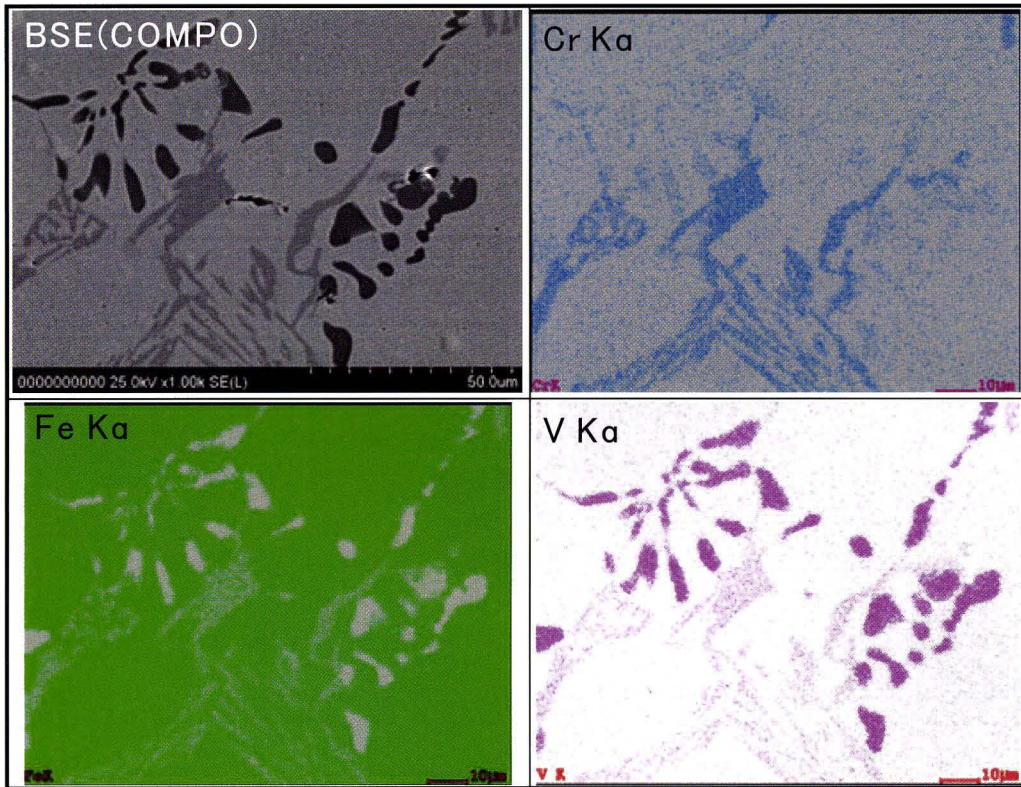


Fig. 10 Distribution of Cr, Fe and additional element of V by EDX elemental mapping. (V0.5)

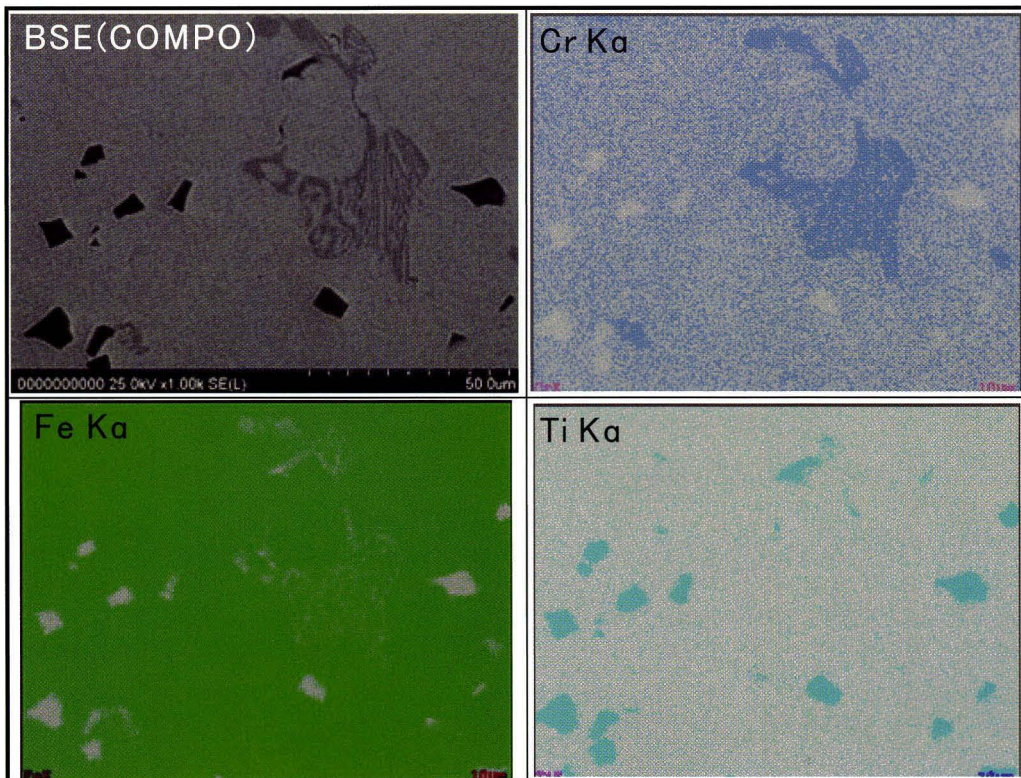


Fig. 11 Distribution of Cr, Fe and additional element of Ti by EDX elemental mapping. (Ti2)

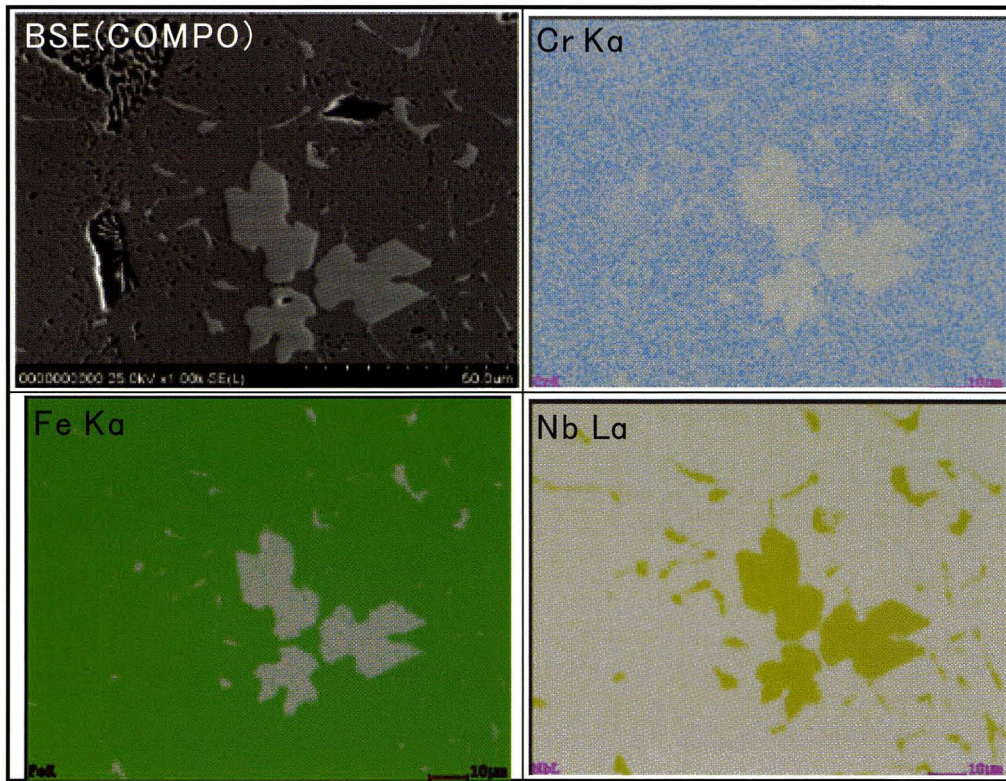


Fig. 12 Distribution of Cr, Fe and additional element of Nb by EDX elemental mapping. (Nb5)

化物の先端にV炭化物が検出されている。さらに、V添加材ではCr系炭化物にもVが分配されている分布で表示されているが、先の点分析の結果（たとえば、Fig. 4）からもわかるように、CrとVの検出位置が重なっていることから判断すると、板状の炭化物は $(Fe,Cr)_7C_3$ 系炭化物、粒状の炭化物はVCである。Fig. 11に示したように、Ti添加材では、CrおよびTiの分布からわかるように、Cr系炭化物の連続性は絶たれ、微細な粒状のTi炭化物が観察されている。Fig. 12に示したように、Nb添加材については、板状のCr系炭化物と粒状が連結した花びら状のNb炭化物が観察されていることがわかる。

3. 4 炭化物の晶出過程

炭化物の同定が詳細に観察できたので、 M_7C_3 型とMC型に分けて、各試料における炭化物の面積率を画像解析で測定した。その結果は、Fig. 13に示すように、各試料とも炭化物生成元素の含有量が増加するに従って、炭化物は M_7C_3 型のCr系炭化物からMC型のV、TiおよびNb系炭化物へ移行していく様子がよくわかる。Tiに関しては、晶出する炭化物量が減少する傾向にあるが、TiC炭化物は増加しており、全炭化物量が低下する傾向を示した要因としては、TiはCおよびNとの親和力が大きいことから想定すると、TiNとなって鉄基地に固溶することも十分に考えられる。TiCおよびTiNの融点は、それぞれ3140℃、2950℃であり⁷⁾、0.2~0.3%Tiを含有する含Ti共晶黒鉛鋳鉄に関する沢村らの研究⁸⁾では、1751℃でTiCの生成が始まり、そして1400~1450℃の鋳鉄溶湯中には全Ti量の約80%がTiCの形となり、約

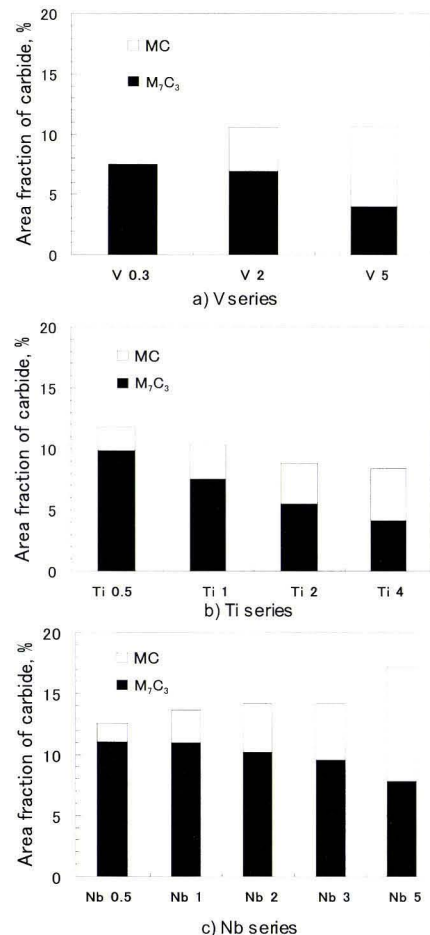


Fig. 13 Area fraction of carbides in samples of V, Ti and Nb series.

5%が TiN の形態で存在すると報告されている。本研究における試料についても、微細粒子状の TiN が溶湯中に懸濁し、凝固過程において鉄基地中にそのまま残存する可能性があると考えてよいであろう。

以上の結果から、炭化物生成傾向が Cr より強い合金元素を添加した場合における各炭化物の晶出位置や分布を詳細に観察した結果、基本とした SKD11 相当材（試料 V0.3）については、Fe-C-Cr 系 3 元系の 12%Cr 断面における Fe-C 系平衡状態図²⁾から判断すると、低 C 量の領域では $M_{23}C_6$ 、中 C 量の領域では M_7C_3 、高 C 量の領域では M_7C_3 と M_3C がそれぞれ晶出することになる。本研究は、中 C 量の領域であり、 M_7C_3 系炭化物が検出された X 線回折の結果と上の状態図からの情報とはよい一致を示している。試料 5%V については、沢本らの研究結果³⁾と併せて考察すると、炭化物の晶出過程は以下のように説明できる。まず、液相 L から初晶 オーステナイト γ が晶出し、その樹枝状間の隙間において VC 炭化物は $L \rightarrow \gamma + VC$ の共晶反応により生成し、その後に残った液相 L による $L \rightarrow \gamma + M_7C_3$ が 2 段目の共晶反応によって Cr 系炭化物が晶出する。さらに、Ti を含有する含 V 高 Cr 鋼の VC 晶出過程では、初晶 VC または初晶 γ が晶出する前に、C が濃化した炭化物 TiC が晶出する報告⁸⁾を参考にすると、Ti 添加材については先に述べたように、溶湯中で TiC は懸濁した状態で存在し得るから無作為に晶出し、その後初晶 オーステナイト γ が樹枝状に晶出した後に共晶状の M_7C_3 の Cr 系炭化物が晶出する。また、Nb 添加材についても、沢本ら⁹⁾の Fe-15Cr-Nb-V-C 系過共晶合金の凝固過程に関する報告から考察すると、液相 $L \rightarrow \gamma + NbC$ の共晶反応が先に起こり、その後の 2 段目の共晶反応、 $L \rightarrow \gamma + M_7C_3$ によって Cr 系炭化物が晶出して凝固が完了することになる。

炭化物生成傾向が強い合金元素を添加することによって、V、Ti および Nb から構成される MC 炭化物の晶出量が増加すると同時に、 M_7C_3 型の Cr 系炭化物の晶出は抑制され、その連続性を分断させることができる有効な指標が得られた。

4. 結言

SKD11 相当の化学組成を有する高炭素・高クロム鋼品を製造するにあたり、炭化物生成傾向が Cr より強い合金元素として V、Ti および Nb を添加することによって、Cr 系炭化物の分断に関する有効な指標を得るために炭化物組織を詳細に観察した。その結果を要約すると、以下ようになる。

1. V、Ti および Nb を添加すると、 M_7C_3 系炭化物から添加した合金元素で構成されるそれぞれ VC、TiC および NbC の MC 炭化物に置き換わり、MC 炭化物の晶出量が増加し、 M_7C_3 炭化物量が減少する。
2. V、Ti および Nb を添加すると、Cr 系炭化物の分

断が起こり、その状況は $V < Nb < Ti$ の順に顕著となる。

5. 参考文献

- 1) 藤吉敏夫：素形材の組織，日刊工業新聞社 pp181, 1988
- 2) 日本金属学会編：金属便覧，丸善，pp527, 2000
- 3) 沢本章，大城桂作，松田公扶：含バナジウム高クロム鋼鉄の凝固組織，鋳物，Vol54, No11, pp725-731, 1982
- 4) 松原安宏，笹栗信也，本田義興，武宏強，橋本光生：多合金系白鋼鉄の凝固組織，鋳物，Vol66, No11, pp815-821, 1994
- 5) 武宏強，笹栗信也，橋本光生，松原安宏：多合金系白鋼鉄における晶出炭化物の種類と形態，鋳物，Vol67, No1, pp49-55, 1995
- 6) 進藤大輔，乃川哲夫：材料評価のための分析電子顕微鏡法，共立出版，索引資料，1999
- 7) 日本金属学会：金属データブック，丸善，pp136, 1984
- 8) 沢村宏，盛利貞，津田昌利：TiO₂ を含有する鋳滓による微細化黒鉛鋼鉄に関する研究 (VII)，鉄と鋼，Vol43, No5, pp560-564, 1957
- 9) 沢本章，大城桂作，松田公扶：Fe-C-Cr-Nb 合金の凝固組織，日本金属学会誌，第 49 巻，第 5 号，pp475-482, 1985