論 説

5 %Cr系熱間工具鋼の靱性および ヒートチェック特性に及ぼすP, Sの影響

松田幸紀*, 須藤興一*

The Effects of P and S on the Toughness and Heat-Checking Resistance of the 5 % Cr Hot Work Die Steel.

Yukinori Matsuda and Koichi Sudo

Synopsis

This study was carried out to investigate the effects of phosphorus and sulfur contents on the Charpy impact toughness and heat-checking resistance of 5 % Cr hot working die steel. Segregation behavior and morphology of fracture surface were observed by means of AES, SEM and optical microscopy.

Results are summarized as follows:

- (1) Charpy impact toughness at 20°C and 400°C are greatly improved by lowering of phosphorus and sulfur contents to very low level.
- (2) The decrease in directionality of Charpy impact toughness accompanying the lowering of these impurities is due to the increase in Charpy impact toughness transverse to the forging direction.
- (3) The total number and mean length of heat checks decrease with decreasing content of these impurities.

Such improvements of Charpy impact toughness and heat-checking properties are considered to result from the decrease in the segregation and MnS content respectively.

1. 緒 言

0.4C-5Cr系熱間工具鋼は、ダイカストや鍛造、熱間押しなどの代表的な金型材料として用いられている。これら熱間加工の分野では加工技術の進歩に伴い、Al ダイカストにおける高温高圧鋳

込、鍛造の密閉、閉塞化や高速化、熱間押しにおける被加工材の高強度化などが進み、金型の受ける種々の応力がますます高まりつつある。このため金型材料としても性能の向上と品質の安定化が強く求められている。

一方、新しい製造技術の開発による性能、品質向上の努力が長年にわたり成されてきたが、近年著しい成果が得られつつある。その一つが脱ガス技術や取鍋精錬(LF)技術の向上¹⁾に伴う、鋼中不純物の低減である。

昭和61年 6 月 1 日 受付

*大同特殊鋼株式会社中央研究所

工具鋼の性能に関する不純物の代表的なものはPとSであり、その低減が強く要求されている。すなわちPはへき開型低温脆性を助長し、また結晶粒界に偏析して粒界破壊の原因となること、Sは熱間加工の際の粒界割れを助長し、また硫化物としてき裂発生源となって延性を低下させることなどがその理由としてあげられている²⁾。しかし、0.4C-5Cr鋼の諸特性については、その報告例が少ない³⁾。本報告では衝撃値とヒートチェック特性に及ぼす織状偏析と粒界偏析に着目し、それぞれに及ぼすP、Sの影響について検討した。

2. 供試材および実験方法

供試材はP 0.005~0.030%，S 0.001~0.010%の範囲で変化させた0.4C-1Si-5Cr-1Mo-1V鋼で、その化学組成をTable 1に示す。電気炉により溶製し造塊した2.5 t鋼塊を1200℃に均熱し、75 mm×240 mmに鍛造後、焼なまし処理を行い、さらにこの素材の中心部の、鍛伸方向および断面方向から中17の試験素材を採取し実験に供した。

各試験素材は、1030℃×30min油焼入れ、

Fig. 1. Apparatus for heat-checking test.

590℃×2 h空冷の焼もどしを2回繰り返す、硬さをHRC 47に調質した後、衝撃試験片ならびにヒートチェック試験片に加工した。

衝撃試験はJIS 3号の2mmUノッチシャルピー試験片を用い、20℃、400℃の温度で行った。試験後破面を走査型電子顕微鏡により観察した。

ヒートチェック特性はFig. 1に示す高周波誘導加熱—水冷方式の試験機を用い、20℃↔700℃の温度間隔を1サイクル7秒で加熱、冷却を1000回繰り返す、φ15試験片の円周面に発生したヒートチェックの数ならびに平均長さで評価した。またヒートチェック発生位置とマイクロ組織との関係を光学顕微鏡により観察した。Fig. 2に両試験片の採取方向を示す。

3. 実験結果

3.1 衝撃値に及ぼすPおよびSの影響

試験温度20℃および400℃における、PおよびS量と鍛伸方向（以下L方向と表示）および断面方向（以下T方向と表示）の衝撃値をFig. 3、Fig. 4に示す。L方向の衝撃値は、20℃、400℃ともにP量およびS量の低減につれて向上しているが、両元素の低減量に対する衝撃値の向上割合は、図の等衝撃値線の傾きからわかるようにSの方がやや大きい。さらにT方向の場合も同様の傾向を示

Fig. 2. Sampling method of test piece for Charpy impact test and heat-checking test.

Table 1. Chemical composition of steels tested.

(wt.%)										
C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	O
0.36	0.94	0.41	0.005	0.001	0.02	0.03	5.32	1.02	0.84	0.0008
~0.39	~1.01	~0.43	~0.030	~0.010	~0.04	~0.06	~5.45	~1.08	~0.86	~0.0011

Fig. 3. Effects of S and P content on Charpy impact value in longitudinal direction at 20°C and 400°C.

Fig. 4. Effects of S and P content on Charpy impact value in transvers direction at 20°C and 400°C.

すが、P、S低減量に対する衝撃値向上割合は、L方向より顕著であり、特にS低減効果が大きい。

Fig. 5は衝撃値の異方性を、LおよびT方向の衝撃値の比(T/L)で表わしたものである。試験温度(20°C、400°C)にかかわらず、(T/L)はPおよびS量低下とともに大きくなり、その値は約2倍に向上し、異方性が大幅に軽減される。

Photo. 1に試験温度20°C、T方向のノッチ底近傍における衝撃破面写真を示す。P量が低下するにつれて、破面形態が粒界破壊から擬へき開破壊へ変化し、一部ディンプルが認められるようになる。一方、0.008% S材の破面に認められるA系非金属介在物は低S化(0.001% S)によってほとんど観察されなくなるが、それぞれの破面形態には

Fig. 5. Effects of S and P content on the directionality (T/L ratio) of Charpy impact value.

大きな差が認められない。なお、破面の中央部における破面形態はP、S量によらずほぼ擬へき開破壊の様相を呈するが、P量の増加と共にその破面単位は結晶単位へ近づいている。

3.2. ヒートチェック特性に及ぼすPおよびSの影響

Fig. 6にヒートチェック試験結果を示す。ヒートチェックの発生数および平均長さは、衝撃値の場合と同様PおよびS量の低減とともに大幅に減少する。例えば0.025% P-0.008% S材に比べ、0.005% P-0.001% S材は、ヒートチェック発生数および平均長さが、それぞれ1/2程度(90個/cm $\rightarrow$ 50個/cm, 40 μ m $\rightarrow$ 20 μ m)になり、改善効果が顕著である。またこれらの等高線は、前述の衝撃値の結果と異なり勾配が小さく、P、S低減量に対するヒートチェック特性の改善効果はPの方が大きい。

Photo. 2は試験片円周表面に中心軸と平行に発生したヒートチェックを横断面方向で観察した結果を示す。ヒートチェックは、縞状偏析部や結晶粒界に沿って多く認められ、さらにクラックの深さ方向への伝播経路に未固溶炭化物が存在する場合がある。なお結晶粒界に沿って存在するヒートチェックに着目し、その発生率をFig. 7に整理して示す。図から全チェックに占める結晶粒界に発生するチェックの割合は約30%であり、Pの増量により若干増加傾向を示したが、S量の影響はほとんど認められない。

Photo. 1. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of Charpy impact specimens tested at 20°C in transverse direction.

Fig. 6. Effects of S and P content on the heat-check properties.

Fig. 7. Effects of P and S content on the ratio of N_G to N_T .

N_G : number of heat-check in grain boundaries.

N_T : total number of heat-check.

Photo. 2. Microstructures of heat-check corresponded with (a) fiber structure, (b) grain boundary, (c) undissolved carbide.

Fig. 8. Auger electron spectra from fracture surface of (0.030P, 0.006S) specimen and (0.014P, 0.001S) specimen.

4. 考 察

P, S量低減により衝撃値およびヒートチェック特性が向上し, さらに異方性が大幅に改善することを明らかにした。それらの特性は, 非金属介在物, 縞状偏析, 粒界偏析などの金属組織学的要因が影響しているものと考えられるが, この要因に対するP, Sの役割割りについて考察した。

4.1 衝撃値に対するP, S低減の効果

シャルピー試験片ノッチ底近傍の破面観察(Photo. 1)から, 低P低S材が高P高S材に比較し, 粒界破壊の割合が減少していることを示した。すなわち靱性の向上に及ぼす要因として粒界脆性の軽減があげられる。そこでオージェ電子分光分析により, 粒界破面上の成分分析を実施した。

結晶粒が大きくなるほど少量の不純物が偏析しても粒界破壊を起こしやすい⁴⁾とされる知見を利用して, 供試材を1100℃×30min加熱して結晶粒を粗大化した後油冷し, 590℃で焼もどして分析に供した。Fig. 8はP, S量の異なる試験片のオージェスペクトルを示す。両者ともにP, Mo, Cr, CおよびFeのピークが認められるが, Sのピークは検出されていない。さらにAr⁺イオンを用いて粒界面のスputteringを行い, 深さ方向の元素濃度を分析した結果を, Fig. 9に示す。Fe, C, Crが深さ方向に大きな変化がないのに対し, P, Moは明らかに粒界ならびにその近傍に偏析している。また粒界面のPの相対強度は特に高P材(0.03%)で高く, 低P材(0.014%)の約4倍あり, 平均組成の比より大きい。この場合の見掛け⁵⁾の濃度を求めると高P材では約5 at %となり, 基地の100倍もの値を示す。Moの粒界偏析に関しては, 須藤ら⁶⁾によりその例が報告されており, Moの粒界濃度がP含有量にあまり影響されていない点で本結果は一致している。Sに関しては, 粒界面ならびにスputtering後の面のいずれにおいてもオージェスペクトル上にピークが検出されず, 顕著な粒界偏析は生じていないことが明らかである。以上のことは粒界脆性の軽減が主にP量の低減によって達成されており, Sはそれにあまり関与していないことを示している。

ところで, 小倉らはNi-Cr鋼の粒界偏析と酸による粒界腐食度の関係を詳細に調べ, ピクリン酸水溶液系腐食液による粒界腐食溝深さとPの粒界濃度との間に良い相関のあることを報告している。そこで本実験材にこの手法を適用した結果をPhoto. 3およびFig. 10に示す。高温焼入れによる

Photo. 3. Scanning electron micrographs of microstructure revealed by a special etchant which preferentially attacks P-enriched boundaries. (Quenched from 1100°C)

Fig. 9. Sputter etch profiles from AES for as-fractured specimens.

粗粒化処理材および通常焼入材の粒界腐食溝深さは、前者の方が大きい、P量の増加による深さの増加傾向は両者とも同一である。このことはP

Fig. 10. Effect of P content on mean depth of grooves.

の粒界偏析が高温焼入れで顕著となるが、通常焼入れでも存在していることを示すもので、前述のオージェ分析結果が通常焼入材にも適用されることを裏付けていると考えられる。

次にSはそのほとんどが硫化物の形で鋼中に存在するといわれており、本実験でも前述のごとく、粒界、粒内ともにSは検出されず、S単独の偏析

は認められていない。従ってSの靱性に与える影響は、硫化物の量あるいはその存在形態におきかえて考えるのが妥当と思われる。硫化物はMnSが主で、その存在形態は鍛伸方向に長くのびたものと、粒界に析出した微細なもの⁹⁾とに分けられる。前者は後述するように主にT方向の靱性に関与するもので、その増減はL方向には大きく影響しないといわれている⁹⁾。後者は、本研究では明確に検出できなかったが、その存在は十分に考えられることで、Fig. 3の低S化による靱性向上は、Pと同様粒界脆性の軽減に起因するものと考えられる。

4.2 異方性の軽減

T方向の衝撃値に影響を及ぼす因子として、まず非金属介在物があげられ、特に硫化物系介在物に注目する必要がある。これについては多くの研究^{10),11)}がなされており、主にMnSが破壊発生の起点となり、T方向の靱性を低下させる要因となることが報告されている。本研究においてもシャルピーの破面に長く伸びたA系非金属介在物が観察されており、このMnSの存在の影響が大きいことが推定できる。

次に異方性を助長する因子として、縞状偏析がある。この縞状偏析は凝固時に生成された偏析が、鍛伸方向に再配列したものであり、靱性、強度特性劣化の原因となる¹²⁾ことが知られている。本研究に用いた素材の縞状偏析部のミクロ組織ならびに含有成分のEPMAによる濃度分布の例をFig. 11に示す。偏析部には偏析係数の大きいP, S, Cの外にCr, Mo, Vなどの炭化物形成元素の富化が認められる。そこで元素の濃化度合を鋼中P, Sの含有量で整理すると、Fig. 12, Fig. 13となった。なお、各元素の濃化度合は、0.005%P-0.001%S材に対する各元素の線分析における濃化増量の積分強度比で表わした。すなわち縞状偏析部における炭化物形成元素の富化の度合は、Pの増加とともに上昇する³⁾が、Sの増加による影響はほとんど認められない。Pがこのような縞状偏析を助長する理由として、凝固区間を拡げるためとの報告がある^{3),13),14)}。

Fig. 14は、本実験材の液相線および固相線温度をDTAにより測定した結果で、P量の増加とともに固相線温度が低下し、凝固温度範囲が増大する結果となり、上記の報告と一致している。また

Fig. 11. EPMA line analysis on the microsegregation.

Fig. 12. Effect of P content on I_s/I_m ratio of microsegregation of Cr, Mo and V.

I_s : degree of microsegregation in various P contents.

I_m : degree of microsegregation in minimum P content.

Fig. 13. Effect of S content on I_s/I_m ratio of degree of microsegregation of Cr, Mo, and V.

I_s : degree of microsegregation in various S content

I_m : degree of microsegregation in minimum S content.

Fig. 14. Effect of P content on liquidus and solidus temperature.

PおよびCr, Moの偏析は凝固時の冷却速度に影響され¹⁴⁾, 本実験のように凝固時の冷却速度が比較的遅い鋼塊中心部を供試材とした場合では, Pによる織状偏析への影響がより強く出ているものと考えられる。

したがってT方向の衝撃値の向上に及ぼすPお

よびS量低減の効果は, それぞれ前者は織状偏析の軽減, 後者はMnS量の低減の結果として現われているものと推定できる。

4.3 ヒートチェック特性とP, S量

本鋼種系のヒートチェック特性に与えるP, Sの影響については藤原³⁾によりすでに検討されている。それによるとP 0.015~0.581%, S 0.018~0.425%の範囲においてPの増量とともに織状偏析が著しくなり, またSの増量により, 硫化物の量および長さが増え, その各々がヒートチェック発生部となり特性が劣化することを明らかにしている。さらに少量域でのP, Sを対象とした本実験の範囲でも同様な傾向が認められた。すなわち, Pの増加はFig. 11に示した織状偏析を助長し, さらに粒界脆化も助長するためPhoto. 2, Fig. 7から明らかなように織状偏析および粒界を起点とするヒートチェックが増加するものと理解される。またSの増加に伴ってヒートチェックの発生起点となり得る硫化物が増加し, さらに析出硫化物による粒界脆化を生じて, ヒートチェックの発生数や長さが増大する結果となることは容易に考えられる。なおP量の影響がSより顕著なことは, 粒界脆化あるいは織状偏析の影響が大きいことを示すものである。

5. 結 言

0.4C-5 Cr-1 Mo-1 V熱間工具鋼について, 衝撃値, ヒートチェック特性に及ぼすP, S (P: 0.03%以下, S: 0.01%以下)の影響を調べ以下の結果を得た。

- (1) 衝撃値はP, S量低減とともに著しく向上し, その傾向は試験温度20℃及び400℃のいずれにおいても同じようである。
- (2) 衝撃値の異方性は, P, S量の低減とともに減少する。これはL方向に比べ, T方向の衝撃値の向上割合が大きいことによる。
- (3) ヒートチェック発生数, 平均長さはともにP, S量減少により少なくなる。

以上, 衝撃値の向上とその異方性の軽減並びに, ヒートチェック特性の向上に対するP, S量低減の効果は, 前者は主に織状偏析および粒界偏析の軽減, 後者は硫化物系介在物(MnS)の減少によるものと考えられる。

末尾ながら本研究を推進するに当り, 種々有益

な御助言を賜りました大同特殊鋼㈱取締役中央研究所所長加藤哲男博士，同所研究第三部部長阿部山尚三氏，同部副主席研究員水野博司氏，同所研究第一部第一研究室室長飯久保知人博士に厚く御礼申し上げます。

また実験に御協力頂いた第一研究室，研究第三部の方々に謝意を表します。

(文 献)

- 1) 武田：鉄と鋼，64 (1978)，2239
- 2) 須藤：電気製鋼，48 (1977)，83
- 3) 藤原：電気製鋼，28 (1957)，163
- 4) A.H. UCISIK : Met.Trans.,9A (1978)，321
- 5) 鈴木：日本金属学会会報，14 (1975)，173
- 6) 須藤：日本金属学会誌，41 (1977)，1166
- 7) 小倉，牧野，増本：日本金属学会誌，45(1981) 1093
- 8) 渡辺，山本：鉄と鋼，62 (1976)，S373
- 9) 磯川，並木：鋼材の破壊靱性に対する高純化の影響，日本鉄鋼協会編 (1985)，64
- 10) W.A.Spitzig : Met.Trans.,14A (1983)，471
- 11) I.C.Mayes,T.J.Baker : Met.Sci.,2 (1986)，154
- 12) 例えば 渡辺，邦武：鉄と鋼，61(1975)，828
- 13) P.Oberhoffer : 工業用鋼鉄(上)，(1938)，129
- 14) E.T.DOLBENKO : Litejnoe Proizvod, 12 (1981)，12
- 15) 郡司，石川，高木：鉄と鋼，63 (1977)，256