論 説

W-V系粉末ハイスの特性に及ぼす
構成炭化物の影響

尾崎公造*, 松田幸紀*, 須藤興一**

Effect of MC and M_6C Carbide Volume Fraction
on the Property in W-V P/M High Speed Steels

Kohzoh Ozaki, Yukinori Matsuda and Koh-ichi Sudoh

Synopsis

Using 4%Cr-W-V-10%Co P/M high speed steels, we studied the effect of MC carbide volume to material property at the same carbide volume.

Results are summarized as follows:

- 1) At annealed condition, the composition of primary MC and M_6C carbides are respectively similar in three alloys.
- 2) By MC carbide volume increaseing, bending strength increases but hardness decreases at the same heat treatment.
- 3) Amount of retained austenite is affected by MC carbide volume and quenching temperature.

1. 緒 言

粉末ハイスにおいては、一次炭化物の構成比がその特性に与える影響は大きく、この一次炭化物を増加させかつ分布状態を改善するための努力がなされている。炭化物の分布状態（炭化物の大きさ、凝集の程度など）がその特性に大きな影響を与えることはすでに多くの研究で報告されている^{1),2)}。溶製材では特性改善の目的で炭化物微細化

のための成分設計（固相変態の利用、微量ガス成分のコントロールなど）がすでに行われている。しかしながら、ハイスの構成炭化物比のみを大幅に変化した場合の特性変化は不明な点が多く、現在合金設計のネックになっている。例えば溶製ハイスの場合構成炭化物の成分について報告³⁾はあるが、構成炭化物比を意識的にコントロールして特性まで及んだ報告はなされていない。粉末ハイスの場合も一次炭化物、二次炭化物の分析結果の報告^{4)~6)}はあるが、特性（硬さ、抗折力など）との関連について言及していないと共に、構成炭化物の影響について調査した例はない。

本研究は、高性能粉末ハイス開発の一貫として、

1993年6月10日受付

*大同特殊鋼㈱研究開発本部

**大同特殊鋼㈱東京技術サービス部

炭化物粒径及び種類のコントロール、炭化物の均一分散可能な粉末ハイスの特徴を活かし、一次炭化物総量を約30vol %まで高めた高合金粉末ハイスについて構成炭化物比を大幅に変化させた場合の特性変化を調査した。構成炭化物比は、主に MC 炭化物形成元素である V の含有量と、主に M_6C 炭化物形成元素である W の含有量を変えることによって変化させ MC : M_6C の比が 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 となるような粉末ハイス 3 鋼種を供試材とした。3 鋼種の基礎特性を熱処理硬さ、残留 γ 分解挙動、抗折力及び大越式摩耗試験にて評価した。また、固溶挙動については、マトリックス、一次炭化物の焼入れ前後の C を除く主要元素 (Fe, Cr, Mo, W, V, Co) の濃度変化を明らかにすると共に、残留 γ 量との関連を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材の製造

4%Cr-W-V-10%Co をベースとして C, W 及び V 量は炭化物総量を約30vol%, 炭化物構成比を MC : M_6C = 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 となるように W, V を中心に成分調整し目的の炭化物分布を得られた素材を供試材とした。また、C 量は、硬さへの影響などを考慮し $\Delta C = -0.15 \sim -0.10$ の間になるように C 量を決定した。ここで、 $\Delta C = C - (0.066Cr + 0.063Mo + 0.033W + 0.2V)$ を用いた。なお右辺第 2 項は Steven⁷⁾ によって提唱された各元素が一定の炭化物を形成するのに必要な C 量を表す。供試材は、次のような工程と条件により製造した。供試材成分を Table 1 に示す。

ガス噴霧→分級→充填→HIP→ソーキング
→鍛造→焼なまし

噴霧ガス : N_2

分 級 : 42メッシュ以下

HIP 缶 : 104mm ϕ × 200mmL

HIP条件 : 1 373K × 1 000MPa × 1h

ソーキング条件 : 1 453K × 18 000 ~ 54 000sec

鍛造条件 : 鍛造開始温度 1 373K

鍛造終了温度 1 173K

焼なまし : 1 143K × 10 800sec → 873K まで 4.2 K/sec にて冷却、なお炭化物サイズの特性への影響を取り除くため、ソーキングにより最大炭化物粒径を 3 ~ 4 μm とほぼ一定となるように調整した⁸⁾。

2.2 実験項目と実験方法

各鋼種の焼入・焼戻し硬さ特性、残留 γ の分解挙動、抗折力、炭化物分布 (焼なまし状態)、大越式摩耗試験、一次炭化物とマトリックスの組成分析 (SEM-EDX)、SEM-EDX による成分分析精度確認のための電解抽出などを行い、特性と焼入れ時の固溶挙動との関連付けを行った。

(1) 焼なまし材の炭化物分布

炭化物種類の同定は、X線回折法によって行った。炭化物分布はイメージアナライザーを用いて、炭化物種類ごとに炭化物面積率及び円相当径の分布と平均粒径を求めた。

(2) 焼入・焼戻し硬さ特性と抗折試験

熱処理は全てソルト炉を使用した。熱処理パターンを Fig. 1 に示す。熱処理影響層除去後、硬さ測定、ミクロ組織観察などを行った。同時に、抗折試験は熱処理後精加工を行い 3 点曲げ試験 (Fig. 2) を室温にて行い、破断応力 (底面に発生する引張応力) を求めた。

(3) 残留 γ 分解挙動

残留 γ 量は、X線回折法により測定した。ターゲットは Co を使用して、測定面は γ 相 (200), α 相 (211) を使用し測定した。計算方法は (1) を用いた。なお、炭化物によるピークが上記回折面と重なるため、残留 γ 量が一般にゼロとなる 873, 923K 焼戻し時の測定値をバックグランド値とし

Table 1. Chemical composition of specimens.

	(mass%)							
	C	Si	Mn	Cr	W	V	Co	ΔC^*
Steel A	2.25	0.29	0.30	4.15	18.07	7.52	10.14	-0.10
Steel B	1.86	0.35	0.33	3.95	23.04	4.91	10.09	-0.12
Steel C	1.46	0.33	0.24	4.04	27.10	2.33	9.98	-0.14

* : $\Delta C = C - (0.066Cr + 0.063Mo + 0.033W + 0.2V)$

Fig. 1. Heat treatment pattern of specimens.

Fig. 2. 3 point bending test.

た。

$$V\gamma = 1 / (1 + K \cdot P(Ia/I\gamma)) \dots\dots\dots(1)$$

(4) 大越式摩耗試験

大越式摩耗試験は、滑り速度を0.46～2.86m/secまで変化させ、最終荷重を62MPaとした増加荷重方式、相手材（リング）は、SCM 415を使用し試験を行った。試験片の熱処理は、硬さの影響が分かるように、各鋼種についてそれぞれ焼入温度、焼戻し温度を変えて硬さを3水準に調整した。

(5) 一次炭化物、マトリックスの成分分析

分析精度の確認とし、B鋼において電解抽出残渣より求めたマトリックス成分とSEM-EDXの組成分析結果を比較し、その精度を確認した。同時に、炭化物組成は参考文献と比較し、SEM-EDX分析の妥当性を確認した。

電解抽出は電解液に0.5N, HCl水溶液を用い、電流密度20mA/cm²の条件にて行った。残渣（炭化物）を分析し、マトリックス成分を計算した。SEM-EDX分析と合わせるために軽元素（C）は、マトリックス成分の合計から除きFe, Cr, W, V,

Coを合計し100at%になるようにした。SEM-EDX分析は、点分析にて行い取り込みデータの処理は、データーアナライザーを用いて定量化した。測定点数は、測定精度を確保するために10点以上測定し、分析対象外の相の影響を受けていると考えられる点を省き、平均値を求めた。

3. 実験結果

3.1 炭化物分布

炭化物分布の測定結果をTable 2に示すと共に、Photo. 1に各鋼種の炭化物分布状況を示す。目的とした炭化物分布（MC：M₆C=2：1，1：1，1：2）をほぼ満足していると共に、その最大炭化物粒径は約3～4 μmの範囲で目的の分布となっている。また、平均粒径は全体的にMC炭化物が小さく最大炭化物粒径を決定している炭化物はM₆Cであると考えられる。

3.2 焼入・焼戻し硬さ特性

A, B, C鋼の焼入・焼戻し硬さ曲線をFig. 3に示す。MC炭化物量の増加（A鋼＞B鋼＞C鋼）につれてピーク硬さが低下する。また、MC炭化物の増加につれてピーク硬さを示す焼戻し温度は低下すると共に、同一鋼種での焼入温度変化（1433K→1473K）によるピーク硬さの変化は小さくなる傾向にある。

3.3 抗折力

抗折力の試験結果をFig. 4に示す。抗折力は、MC炭化物の増加につれて高くなる傾向が見られる。特に、A鋼からB鋼への変化は大きくB鋼、C鋼においてはほとんど変化が認められない。また、20Kの焼入温度変化に対して抗折力は、3鋼

Table 2. Carbide volume and size of specimens.

	MC carbide		M ₆ C carbide		Max. carbide size(μm)
	Carbide area fraction(%)	Average carbide size(μm)	Carbide area fraction(%)	Average carbide size(μm)	
Steel A	17.3	0.98	11.1	1.59	3.3
Steel B	10.3	1.16	17.0	1.61	3.7
Steel C	7.8	1.05	22.9	1.48	3.5

Photo. 1. Carbide distribution of specimens.

Fig. 3. Tempering hardness of steel A, B and C.

(○: Steel A, ●: Steel B, □: Steel C)

種ともにほとんど変化が認められない。

3.4 残留 γ の分解挙動

焼入温度を2水準、焼戻し温度を焼入れのままから923Kまで測定した。測定の結果その分解挙動をFig. 5に示す。同一鋼種では焼入れのままの残留 γ 量は、焼入温度の上昇にともない増加する。鋼種間では、MC炭化物量の増加に伴い残留 γ 量は減少する。分解終了温度は、Fig. 6に示すように焼入れ時の残留 γ 量に比例して高くなる。

3.5 大越式摩耗試験結果

大越式摩耗試験の結果をFig. 7に示す。滑り速度2.86m/secでは、耐摩耗性はC鋼>B鋼>A鋼の順となっている。これは硬さの順序に一致している。しかし、それ以下の速度では、硬さの影響は不明確となっている。また、滑り速度の低下にともない比摩耗量は減少している。摩耗面の状態を観察すると、Photo. 2に示す。A鋼における摩

Fig. 4. Relation between material hardness and bending strength (Steel A, B, C).

Open: Quenched from 1453K,

Close: Quenched from 1473K

耗形態とC鋼における摩耗形態に相違が認められる。A鋼は、高速では摩耗面の凹凸が激しくマトリックスに深い穴が散見されるが、低速になるとさらにマトリックスの穴が目立つ状態になっている。他方、C鋼は高速での摩耗面凹凸が目立たず、炭化物(M_6C)に傷が走っているのが確認できる程度であるのが、低速になるとマトリックスに大きな剝離した跡と考えられる部分が観察される。A鋼は、高速低速共に摩耗の進行過程に相違が認められないが、C鋼は高速と低速で摩耗進行過程に相違が発生している。

3.6 炭化物、マトリックスの成分分析結果

まずSEM-EDXの精度確認のためB鋼を用い

Fig. 5. Relation between tempering temperature and retained austenite.

Open: Quenched from 1433K,

Close: Quenched from 1473K

Fig. 6. Relation between decomposition temp. of retained austenite and amount of retained austenite at quenching condition.

Fig. 7. Relation between sliding speed and specific amount of wear.

(HRC hardness of Steel A: 69.4, 67.9 and 67.5 B: 69.8, 68.5 and 68.2 C: 71.3, 70.9 and 70.1)

電解抽出によるマトリックス成分の計算結果と SEM-EDX の分析結果とを比較した。Table 3 に示すように両者は良い一致を示している。また、炭化物分析結果は、既に報告^{4),5)}されている。STEM-EDX による方法とほぼ一致していることから、SEM-EDX による重元素の分析は、定量的に十分な精度を持つ手段だと考えることができ

る。

A, C 鋼についても同様な分析を行い、Table 4 のような結果を得た。焼なまし状態と、焼入状態の成分比較から、焼入れ時にマトリックスへ炭化物形成元素 (Cr, V, W) が、炭化物へ Fe が固溶していることが分かる。ここで、一次炭化物 (MC,

Photo. 2. Ohgoshi Type Wear surface of Steel A and C.
(Sliding speed : 2.86 and 0.46m/sec)

Table 3. Matrix composition of steel B : comparison of electrolytically extracted analyses SEM-EDX.

(Calculation only metal element of matrix composition)

Analyses method	Material condition	Chemical composition (at%)				
		W	V	Cr	Fe	Co
Electrolytically extracted analyses	Annealed	2.45	1.03	1.92	80.22	14.35
	Quenched from 1 200°C	3.09	1.71	4.75	77.04	13.41
Analyse by SEM-EDX	Annealed	2.20	0.86	2.75	80.14	13.94
	Quenched from 1 200°C	3.53	1.51	5.16	76.57	13.12

Table 4. Chemical composition analysed by SEM-EDX.

Specimens and heat treatment	Target of analyse	Chemical composition (at%)				
		W	V	Cr	Fe	Co
Steel A —Annealed condition	Matrix	2.72	1.77	3.86	77.79	13.78
	MC	20.86	66.65	5.96	4.88	1.44
	M ₆ C	41.96	6.49	7.03	36.56	7.61
Steel B —Annealed condition	Matrix	2.20	0.86	2.75	80.14	13.94
	MC	23.72	61.89	7.35	5.48	1.37
	M ₆ C	45.05	4.99	6.83	35.22	7.70
Steel C —Annealed condition	Matrix	2.17	0.61	2.78	80.11	14.26
	MC	23.47	61.63	7.62	5.67	1.41
	M ₆ C	44.16	4.37	7.04	36.57	7.61
Steel A —Quenching from 1200°C	Matrix	4.04	2.17	5.15	75.57	12.95
	MC	18.37	67.69	5.58	6.70	1.54
	M ₆ C	38.60	6.86	6.79	39.41	7.80
Steel B —Quenching from 1200°C	Matrix	3.53	1.51	5.16	76.57	13.12
	MC	20.61	63.87	7.07	6.60	1.68
	M ₆ C	38.88	5.40	7.11	40.31	8.08
Steel C —Quenching from 1200°C	Matrix	3.61	1.43	5.07	76.76	13.05
	MC	20.24	65.34	6.27	6.62	1.38
	M ₆ C	42.00	4.42	6.77	38.65	8.04

M₆C) とマトリックスの焼入れ前後の成分変化を Fig. 8 に示す. Fig. 8 から, 焼入れにより炭化物中の W, Cr がマトリックスへ溶け込み, 一方, Fe, V はマトリックスより炭化物中へ溶け込み, または, W, Cr の減少により相対比率が増加したことが考えられる.

4. 考 察

4.1 焼入・焼戻し硬さ

焼入・焼戻し硬さは, MC 炭化物量の増加につれて焼入温度上昇による硬さ変化が少なく, 同時に硬さの絶対値も低い. いずれも, 焼入れ時の硬さ, 残留 γ 量に依存している可能性が高い. ハイスの熱処理硬さは一般に残留 γ の分解と, 二次析出炭化物による析出強化の 2 点より構成されている. ここで, 焼入れ時の硬さ低下は, MC 炭化物量の増加につれて Fig. 9 に示すように残留 γ 量増加が

顕著になっている. 次に, 焼戻し過程について考えると, 硬さ上昇分 (焼戻しピーク硬さ—焼入硬さ) が, 残留 γ の分解による硬さ上昇と 1 次析出による硬さ低下と 2 次析出による硬さ上昇の和と考えることができる. Fig. 10 に示すように, 残留 γ 量の増加が硬さ上昇に顕著な効果を示していることが分かる. ここで, ピーク硬さ温度は, MC 炭化物量が多く焼入れ時の残留 γ 量の少ない低温焼入れの方でピーク硬さ温度が低温となっている. また, 焼戻しピーク温度は, 残留 γ 分解が終了した温度以上となっている.

4.2 抗 折 力

抗折力は鋼種の変化に対しては顕著な変化を示したのに対し, 焼入温度の変化に対しほぼ一定の値を示した. また, 全体的な硬さと抗折力の関係を比較すると, A 鋼 > B 鋼 $\geq$ C 鋼の順となっており, V > 5% の A 鋼の靱性が著しく高い. 他方,

Fig. 8. Chemical composition change of carbide.
(Annealed condition and after quenching)

Fig. 9. Relation between retained austenite and hardness.

Fig. 10. Relation between retained austenite and hardness change.
(Hardness change = Peak hardness-quenched hardness)

硬さはC鋼>B鋼>A鋼の順になっている。

靱性向上の原因としては、大きな要因としてマトリックスの靱性の相違、他の要因として、炭化物-マトリックス界面強度の向上が上げられる。2次析出炭化物を除くと今回の供試材の炭化物の構成元素(MC, M₆C中のM元素構成)は、鋼種によらずほぼ一定の値であったことなどから、炭化物の種類による界面強度の違いが向上の1つの原因である可能性が上げられる。次に、マトリックスの強度について検討すると、金属元素の固溶量はほぼ同一レベル(Table 4)であるが、C固溶量が異なる可能性がある。よって、靱性向上の原因として炭化物-マトリックス界面強度、マトリックス自体の強度のいずれが強度を決定しているのか今回のデータからは決定することができなかった。

4.3 残留γ量

Fe-V-C三元系状態図は実験及び、実験より数値計算を行った報告⁹⁾がなされているが、Fe-C-W-V-10%Co系の状態図については報告されていない¹⁰⁾。そこで、今回実験に用いた多元系状態図について検討するために、次の仮定を行った。①焼入温度において、γ相とMC+M₆C炭化物の平衡状態図を仮定する。②同一冷却条件においては焼入れ時の残留γ量は固溶C量に比例すると仮定(2)する¹¹⁾。

$$\text{残留 } \gamma \text{ 量} = AC = Co \times \exp(-\Delta H/kT) \cdots (2)$$

A: 比例定数 ΔH : C が Fe 固溶体中に固溶する時の活性化エンタルピー

(2)より, $1/T$ との関係を調査すると Fig. 11 のように直線関係が成立していることから(2)の仮定が成立する。また, Fig. 11の温度依存性よりそれぞれの活性化エネルギーを求めると, A鋼が252KJ/mol, C鋼が155KJ/molであった。これを, γ -Fe中の自己拡散エネルギーと比較すると, C鋼は, Cの自己拡散の活性化エネルギーに近い値を示す。本合金系における含有元素の γ -Fe 中における自己拡散エネルギーは, Fe: 280KJ/mol, W:

377KJ/mol, V: 290KJ/mol, Co: 305KJ/mol となっている。本合金系においては Fe, W, V の濃度変化が確認されている。よって, A鋼の拡散の活性化エネルギーに近い元素を探すと, Fe, V が候補として考えられる。

次に C の固溶量は, (2)より γ -Fe-MC+M₆C の疑似二元系平衡状態図を仮定すると, (2)より, MC 炭化物比率が高くなると C 固溶限が, 低くなると同時に温度依存性は大きい傾向を持つことが予想される。これを, Fig. 12 に C 固溶限と焼入温度の関係を模式的に示した。

Fig. 11. Quenching temperature dependence of retained austenite.

Fig. 12. Phase diagram image of γ -Fe-(MC+M₆C) at austenite temperature.

Fig. 13. Relation between hardness and specific amount of wear.

4.4 大越式摩耗試験結果

A鋼とC鋼の摩耗面の状態を滑り速度2.86m/secと0.46m/secで比較すると、Photo.2に示したように高速域でのマトリックスの剝離摩耗におおきな相違が認められた。これは、Fig. 13に示すように比摩耗量は高速域では硬さの影響が認められたが、低速域では、ほとんど硬さの影響が認められなかったことから、マトリックス強度が摩耗速度の上昇に伴い重要な要素になっていることを示している。また、摩耗面状況の相違から、MC量の多いC鋼は、低速で剝離状の摩耗が主体であったことから剝離防止を行う必要が考えられる。剝離の原因として、韌性不足、マトリックス強度不足などが考えられるが、C鋼の抗折力が高い点を含め考えると、マトリックス強度不足が最も考えられる原因である。今回、低速域の結果では構成炭化物種類の影響は比摩耗量に対して認められなかったが、高速域において、一般的に考えられているような結果（MC炭化物が耐摩耗性に寄与する）とは異なった結果が得られたのは、マトリックス強度に主原因があると考えられる。

4.5 マトリックス及び炭化物分析結果

今回分析対象とした元素はFeの置換型元素であり、その固溶限は原子サイズなどに依存すると考えられる。焼なまし材をベース成分として、マトリックス成分、MC炭化物、 M_6C 炭化物の熱処理前後の成分変動を検討した。Fig. 14に示すように焼入れ時のマトリックス成分はCrを除きほぼ焼なまし時のマトリックス成分に比例している。同時に、炭化物の成分変化をFig. 14より推定すると、焼入れによって炭化物中のFe元素が増加し、炭化物形成元素全般が減少している。また、その成分変動から炭化物形成元素がほぼ一定の割合でマトリックス中に溶け込み、マトリックスよりFe元素が炭化物へ溶け込んでいると考えることができる。以上より、一次炭化物も焼入れ時の固溶挙動に大きく影響していることが明らかである。

他方、Fig. 15に示すように炭化物の成分はマトリックスの成分に依存せずほぼ一定の値となっているが、Wのみがマトリックス濃度の上昇にたいし炭化物中での濃度が減少しているのが認められた。この現象は、二次析出炭化物（ M_2C ）についても報告されているが、原因についてはさらに調査の必要がある。

Fig. 14. Relation between matrix composition at annealed condition and matrix composition at quenched condition.

Fig. 15. Relation between annealed matrix composition and carbide composition.

(Open: annealed, Close: quenched from 1473K)

5. 結 論

Fe-4%Cr-W-V-10%Co系粉末ハイスにより、焼なまし状態における炭化物総量をほぼ30 vol%, 構成炭化物比を MC : M_6C = 2 : 1, 1 : 1, 2 : 1 に調整した供試材により熱処理硬さ、抗折力に与える構成炭化物比の影響を調査した結果、以下の結論を得た。

(1) 焼なまし状態での炭化物組成は鋼種によらず、炭化物ごとに (MC, M_6C) はほぼ一定の値を示した。

(2) 構成炭化物比の変化によって特性に大幅な変化が確認された。MC 炭化物量の増加に伴い、総炭化物量がほぼ一定量にも関わらず同一熱処理条件にて硬さは低下するものの、靱性が著しく向上する。

(3) MC 炭化物量の増加によって焼戻し硬さのピーク硬さは低下し、ピーク硬さを示す焼戻し温度も低下する。

(4) 焼入れ時の残留 γ 量の変動は構成炭化物比によって変化しており、MC 炭化物量が多いほど焼入温度依存性が大きく、MC 炭化物量の減少に伴って温度依存性は小さくなる。その絶対値は

MC 炭化物量が小さい程大きくなる傾向がある。

(文 献)

- 1) 新井 透, 小松 登: 鉄と鋼, 58 (1972), 899
- 2) 清永欣吾: 鉄の強靱性 (1971), 207
- 3) 佐藤知雄, 西沢泰二ら: 鉄と鋼, 10 (1955), 511
- 4) H.-O. ANDREN, WANG RANG ら: Acta Metall., 40 (1992), 1727
- 5) H.-O. ANDREN, S. Karagoz: Z. Metallkd., 83 (1992) 6, 386
- 6) A. -M. EL Rakayby, B. Mills: Mater. Sci. Technol., 2 (1986), 175
- 7) G. Steven, et al.: Trans. Am. Soc. Met., 57 (1964), 925
- 8) 常陸美朝, 松田幸紀: 電気製鋼, 58 (1987) 4, 151
- 9) Weiming Huang: Z. Metallkd., 82 (1991) 5, 391
- 10) 藤永保夫: 固体物理, 25 (1990) 6, 365
- 11) 西山善次: マルテンサイト変態 (基礎編) (1971), 232