研究

SKH57 焼結高速度鋼の機械的性質に及ぼす 主として窒化チタン添加の影響*

土 屋 信次郎**, 寺 田 修**
斎 藤 実**, 鈴 木 寿***

Nobujiro Tsuchiya, Osamu Terada, Minoru Saito and Hisashi Suzuki: Mechanical Properties of Sintered SKH57 High Speed Steel Affected Mainly by Titanium Nitride Addition.

Using reduced and carburized SKH57 powder, titanium nitride (TiN) and titanium carbide (TiC) powders, SKH57 tool steels having TiN or TiC in the amounts up to 25.27 vol% were sintered, HIP-ed and usually heat-treated. The mechanical properties such as hardness (Hv) and transverse-rupture strength were studied.

It was noted that M_6C , MC and TiN particles were observed in the structure of TiN added steel, being in good contrast to MC and TiC solid solution particles in TiC added one. Then, the former steel was always higher in the hardness than the latter under the same amount of additions. It was found that SKH57 having, for instance, 17.30 vol% TiN showed the hardness of 1070~1130 Hv and the strength of about 2.5 GPa.

(Received May 18, 1989)

I 緒 言

著者らは還元・加炭粉を原料として用いた SKH57, および還元・加炭粉に VC を添加した焼結高速度鋼 (いずれも焼結後, HIP 処理, 鍛造せず) に関する研究^{1~3)} を行い, 本鋼の機械的性質¹⁾ 並びにこれに及ぼす VC 添加量 (<18.9 mass%, 25.27 vol%) の影響²⁾ などについて多くの知見を得てきた。ところで, 高速度鋼を耐摩耗工具として用いる場合は, SKH57 よりも高硬度であることがしばしば望まれる。故に, 本研究では VC 添加の前報³⁾ に続いて SKH57 の機械的性質に及ぼす主として窒化チタン (以下 TiN と略す) 添加の影響を調べることにした。炭化チタン (TiC) 添加の影響についても調べ, VC 添加の結果²⁾ と比較検討した。水アトマイズ粉末に対して TiN を添加して調製した焼結高速度鋼の性質については既に報文が見られるが^{4,5)}, SKH57 組成の還元・加炭粉を原料とし, これに TiN や TiC を添加して得られる高速度鋼に関する研究はまだ知られていない。

II 試料および実験方法

原料粉末としては, 既報^{1,3)} と同様の SKH57 組成の還元・加炭粉 (約 1 μm の単粒子から成る寸法約 30 μm の多孔質の複粒子), および TiN, TiC 粉末 (いずれも日本

新金属(株)製, 粒度は約 1.5 μm ; 結合窒素および炭素量はそれぞれ21.27%, 19.30%) を用い, SKH57 に対して, TiN または TiC を 8.89, 17.30, 25.27 vol% 添加した合金を調製した。これら体積比は VC 添加の研究の場合²⁾ と同様とした。Table 1 には試料の配合組成を mass% で示した[†]。ここで焼結を容易にするために, 炭素量は佐藤の式⁶⁾ が与える値よりも, TiN, TiC 添加のいずれの場合もやや多くした。必要により, 大幅に C 量を変化させた試料も作った。

湿式ボールミル, 乾燥, 成形後, 1180~1280°C の焼結温度 (T_s) で 1 h の真空焼結 (6.5 Pa) を行い, 次に 1150°C で 1 h (150 MPa, Ar 雰囲気) の HIP 処理を行った。最終的に 1170~1260°C の焼入れ温度 (T_0) で 5 min 保持後, 油焼入れし, 560°C の焼戻し温度 (T_A) で 1.5 h の焼戻しを 3 回行った。必要に応じて T_A を変化させた試料も作った。試片の大きさは 24 mm $\times$ 8 mm $\times$ 4 mm

* 平成元年 5 月本協会春季大会にて発表, 平成元年 5 月 18 日受理。

** 富士ダイス(株), 〒146 大田区下丸子2-17-10。

*** 千葉工業大学工学部, 〒275 習志野市津田沼2-17-1。

[†] SKH57, TiN および TiC の密度はそれぞれ 8.20, 5.39⁷⁾, 4.91 g/cm³⁷⁾ であり, Table 1 に示した TiN 添加の (a~c) および TiC 添加の (d~f) 試料の TiN または TiC の添加量 (vol%) はいずれもそれぞれ 8.89, 17.30, 25.27% となる。

Table 1 The composition of specimens (mass%).

composition specimen	C	W	Mo	Cr	V	Co	Ti	N	Fe
(a) SKH57 + 6.03% TiN	1.61	9.40	3.29	3.76	3.29	9.40	4.75	1.28	63.22
(b) SKH57 + 12.09% TiN	1.97	8.79	3.08	3.52	3.08	8.79	9.52	2.57	58.68
(c) SKH57 + 18.19% TiN	2.33	8.18	2.86	3.27	2.86	8.18	14.32	3.87	54.13
(d) SKH57 + 5.52% TiC	2.63	9.45	3.31	3.78	3.31	9.45	4.45	—	63.62
(e) SKH57 + 11.13% TiC	4.03	8.89	3.11	3.55	3.11	8.89	8.98	—	59.44
(f) SKH57 + 16.84% TiC	5.45	8.32	2.91	3.33	2.91	8.32	13.59	—	55.17
SKH57	1.25	10.00	3.50	4.00	3.50	10.00	—	—	67.75

Photo. 1 Optical micrographs of specimens sintered at 1260°C for 1 h. The composition of specimens is referred to Table 1. Etched in alkaline sodium ferricyanide.

Photo. 2 SEM structures after tempering at 560°C. Specimens sintered at 1260°C, HIP-ed at 1150°C, quenched from 1170°C and then tempered. Etched in nital.

の JIS 試片とした。

各試片について、光顕および SEM 組織の観察、X 線回折、組織中に生じた炭・窒化物相の EPMA 分析、硬さ (Hv, 196 N) 測定、抗折力 (σ_m) 測定などを行い、諸性質に及ぼす添加 TiN, TiC 量の影響を詳しく調べた。

Ⅲ 実験結果

はじめに TiN 添加の結果を述べ、次に TiC 添加の結果を簡単に述べる。TiN 添加を行うと、焼結性が劣化し、 $T_s=1260^\circ\text{C}$ 程度でないと十分に緻密化しなかったため、本研究では $T_s=1260^\circ\text{C}$ の試料について検討を加えることにし、 1260°C 焼結の組織の例を Photo. 1 に示した。 T_s を同一とした標準の SKH57 の組織も示したが、TiN 添加材の組織中には極めて微細な MC, M_6C , TiN が認められる (後述)。

ここでは、焼結→HIP 処理後の組織、および HIP 処理後 1170°C から油焼入れした時の組織を省略するが、

TiN を多量添加した (b), (c) 試料の炭、窒化物粒度は、いずれの場合も Photo. 1 と同様に極めて微細であった。そこで、Photo. 2 には (b), (c) 試料について焼戻し組織の例を示した。これはナイタル食刻後の SEM 拡大組織であるが、 M_6C は白色、TiN は黒色、MC はそれ以外の灰色の粒状粒子として観察される。すなわち TiN 添加試料には M_6C , MC, TiN 粒子が存在することが分かるが、Photo. 2 (b) に示した 12.09% (17.30 vol%) TiN 添加試料について、TiN 粒子を拡大して見ると Photo. 3 (A) が得られる。TiN 粒子の周りに周辺組織 (S.S.) が生じていることが分かる。そして S.S. を EPMA 分析した結果、S.S. 中には W, Mo などが固溶していることが示された。Photo. 3 (B) は W の分析結果例である。この様な結果は、焼結材などについても同様であった。

Fig. 1 は、焼戻し材について Hv と σ_m を求めた結果である。TiN を添加すると、既報の VC 添加の場合³⁾ (Hv は約 910, σ_m は 3GPa) よりも高硬度材が得られるが、

Fig. 1 Mechanical properties of specimens sintered at indicated temperatures, HIP-ed at 1150°C, quenched from 1170°C and then tempered at 560°C.

σ_m がより低下することが分かる.

Fig. 2 は, (b) 組成 (1.97%C) の試料について念のため C 量を変化させた時の性質変化を示す ($T_s=1260^\circ\text{C}$, $T_Q=1170^\circ\text{C}$, $T_A=560^\circ\text{C}$). 炭素量を 1.97% 以上とすると, H_v はさらに上昇するが, σ_m の低下が著しくなる. 本結果は, (b) 試料の C 量は, 上記の約 2% が適当であることを示す.

Photo. 3 Result of EPMA analysis on TiN particle, showing that W is, for instance, contained in the surrounding structure of TiN particle.

Photo. 4 は, 破壊の起源例を (b) 試料について示したものである. 約 $40\ \mu\text{m}$ の領域が破壊の起源として作用し, この領域内には凝集した炭, 窒化物が見られる. これは炭, 窒化物の偏析 (後述) によるものと思われるが, この様な結果は, 他試料についても同様であった. 焼戻し後の硬さに及ぼす T_Q の影響を (b) 試料を例に Fig. 3 に示した ($T_A=560^\circ\text{C}$). T_Q の上昇と共に H_v が上昇するのは, T_Q の上昇によって二次硬化量が大きくなるためであろう.

以上より, TiN を 12 mass% (17 vol%) 程度添加した

Fig. 2 Effects of carbon content on the transverse-rupture strength and Vickers hardness number of SKH57+17.30 vol%TiN alloy. Specimen, sintered at 1260°C , HIP-ed at 1150°C , quenched from 1170°C and then tempered at 560°C .

Photo. 4 An example of fracture source appearing on fracture surface of specimen (b). Refer to Fig. 1.

Fig. 3 Effect of quenching temperature on Vickers hardness number of specimen (b). Specimen, sintered at 1260°C, HIP-ed, quenched from indicated temperatures and then tempered at 560°C.

SKH57 ($T_s=1260^\circ\text{C}$, $T_Q=1170^\circ\text{C}\sim 1260^\circ\text{C}$, $T_A=560^\circ\text{C}$) は, $H_V=1070\sim 1130$, $\sigma_m\approx 2.5\text{ GPa}$ の機械的性質を示すことが分かった. 水アトマイズ粉に TiN を 10 mass% 添加して調製した内田ら⁵⁾ の焼結高速度鋼は, $H_R C=71\sim 72$ ($H_V\approx 1060\sim 1150$), $\sigma_m=2.0\sim 2.3\text{ GPa}$ ($T_Q=1220^\circ\text{C}\sim 1240^\circ\text{C}$, $T_A=560^\circ\text{C}$) の性質を示すとされるが, この結果と本研究結果とはほぼ同等と見なされた.

次に TiC 添加の結果にふれる. この場合は $T_s=1200^\circ\text{C}$ で焼結が可能となり, この時の焼結組織の例は, (e), (f) 試料について Photo. 5 の通りとなった. (d) 試料もほぼ同様な組織を示し, この場合, どの試料

Photo. 6 SEM structure of specimen (e). Specimen, sintered at 1200°C, HIP-ed, quenched from 1170°C and then tempered at 560°C. Etched in nital.

にも M_6C が生じなくなることが特徴的であった. Photo. 6 には (e) 試料について焼戻し ($T_Q=1170^\circ\text{C}$, $T_A=560^\circ\text{C}$) 組織 (SEM) を示した. TiN 添加の場合と同様に黒色と灰色に見える炭化物が認められるが, EPMA 分析によると, 黒色の炭化物は W, Mo を固溶した TiC で, 灰色のそれは多量の Ti を固溶した MC であることが分かった. これより, 焼結時に TiC の一部は MC に固溶すると同時に, TiC 中には主として M_6C 成分の W, Mo などが固溶し, これによって原料粉中に存在していた M_6C が消滅したと思われる.

TiC 添加試料について, $T_Q=1170^\circ\text{C}$, $T_A=560^\circ\text{C}$ とした時の H_V , σ_m の結果を Fig. 1 に破線で併示した. TiC を添加すると σ_m の変化は TiN 添加の場合とほぼ同様となるが, 硬さは TiN 添加の場合よりもやや低くなった. TiC 添加の場合の破壊の起源は炭化物凝集体で, その寸法は TiN 添加の場合と同程度であった.

N 考 察

SKH57 に TiN や TiC を添加すると, VC 添加の場合よりも低強度となるが, 高硬度材料の得られることが分かった. とりわけ TiN 添加は著しく SKH57 の硬度上昇に役立つことが分かった.

よってここでは, TiN 添加が何故に SKH57 の硬化に役立つかなどについて考えるが, その前に TiN 添加材が焼結可能になる理由は, 焼結時の昇温過程で TiN 粒子の周辺部は脱窒 (N) と同時に浸炭し, TiN 粒子周辺は TiC となるので, 周辺部は液相によってぬられ, 焼結が可能になると考えられた. このような焼結機構は

Photo. 5 Optical micrographs of specimens sintered at 1200°C. The composition of specimen (e) and (f) are referred to Table 1. Etched in alkaline sodium ferricyanide.

Photo. 7 Optical micrographs of specimens. Etched in alkaline sodium ferricyanide. Specimens sintered, HIP-ed, quenched and then tempered at 560°C. Refer to Fig. 5.

が示されているが、これは TiN 添加合金では他の場合と異なり M_6C を含むためとしてよいと思う*。

次に TiN, TiC 添加による著しい強度低下は、炭、窒化物などの偏析域が破壊の起源として作用したためであったが、何故偏析域を生じるかについては以下のように考えられた。今、前掲の Photo. 7 をよく見てみると、既にふれているように、TiN と TiC 添加では VC 添加に比べて、炭、窒化物が偏析し易くなっている。これは TiN, TiC 添加で生じる炭、窒化物は VC の場合に比べてぬれ性が悪いためではないかと思われた。正しい理由は検討の余地がある。故に TiN, TiC 添加では、VC 添加の場合よりも破壊の起源の寸法が大となり、より低強度になったと思われた。

SKH57 に TiN を添加すると VC 添加の場合よりも高硬度の材料が得られる事実と、その理由は、極めて興味深いものがある。しかし TiN 添加による強度低下を考えると SKH57 に対する TiN (TiC) 添加の意義については検討の余地があると思う。しかしながら、2.5 GPa 程度の σ_m と $H_v \geq 1100$ 程度の硬度が要求される耐摩耗工具の分野では応用の拡大が期待できると思われる。

V 結 論

SKH57 の機械的性質に及ぼす窒化チタン (TiN), 炭化チタン (TiC) 添加の影響を VC 添加合金のそれと比較検討し、以下の諸結果を得た。

- (1) TiN 添加合金の TiN 粒子周辺には、W, Mo などを固溶した周辺組織が生じる。TiC 添加合金の TiC 粒子は W, Mo などを固溶した TiC 固溶体となる。
- (2) TiC や VC 添加合金では M_6C が消滅するが、TiN 添加合金では M_6C が安定に存在する。TiN や TiC 添加合金の硬さは、VC 添加合金よりも大となり、TiN 添加合金の硬さは TiC 添加合金よりも優れる。
- (3) TiN (TiC) 添加合金では、VC 添加合金より低強度となるが、これは組織中に炭、窒化物などの凝集体が生じ易く、かつその寸法が VC 添加の場合よりも大となるためであった。この理由については検討の余地がある。

文 献

- 1) 土屋, 寺田, 斎藤, 鈴木: 粉体および粉末冶金, **35** (1988), 505.
- 2) 御宿, 土屋, 寺田, 斎藤, 鈴木: 素材物性学雑誌, **1** (1988), 107.
- 3) 土屋, 寺田, 斎藤, 鈴木: 粉体および粉末冶金, **36** (1989), 324.
- 4) 新井, 小松: 鉄と鋼, **61** (1975), 241.
- 5) 内田, 中村: 日立金属技報, **5** (1989), 77.
- 6) 佐藤, 西沢, 村井: 鉄と鋼, **45** (1959), 511.
- 7) L. E. Toth: *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, N. Y., (1971).
- 8) 植木, 斎藤, 鈴木: 粉体および粉末冶金, **36** (1989), 371.
- 9) 佐藤: 熱処理, **13** (1973), 2.

* TiN 添加合金で見られる 500°C 以上の焼戻し硬化は、焼結状態の組織中に存在していた M_6C が焼入れ状態でマトリックス中へ固溶し、焼戻し時にそれが二次炭化物として析出したためと考えられる⁹⁾。なお、いずれの試料も、焼入れ時の残留オーステナイトは 500°C の焼戻しですべて焼戻しマルテンサイトに変態した。