

高炭素高合金材料の炭化物モーフオロジ

Morphology of Carbides in High C-High alloyed Metals



CPC技術開発室
坂本 眞一
Shin-ichi Sakamoto

CPC技術開発室長
斉藤 弘道
Hiromichi Saito

久留米工業高等専門学校研究員 久留米工業高等専門学校教授
武宏 強
Hong-qiang Wu

松原 安宏
Yasuhiro Matsubara

要 旨

(株)フジコーにおいて、C. P. C法によるロール、ローラに使用されている高クロム系鑄鉄 (13Cr-V系) および高炭素ハイス材 (5M系) の炭化物の形状、並びに、化学組成との相互関係を、新たに開発した深腐食法によって調査、分析した。

その結果、生成しているMC、 M_7C_3 、および M_2C の立体的形態 (モーフオロジ) と合金含有量が明らかになった。特に、MCの形態が、立体的に弯曲した片状の連続体であること等の新たな知見が得られた。これらの炭化物モーフオロジが、ロール、ローラの材質特性にとって極めて重要であることが明らかになった。

Synopsis :

The shapes of carbides and their interrelation with the chemical composition of the high chrome cast iron (13Cr-V system) and high carbon high speed steel (5M system) which has been used for the rolls and rollers by C. P. C in FUJICO Co. Ltd., were investigated and analyzed by the deep etching method developed newly.

As the results, the three-dimensional shapes (morphology) of MC, M_7C_3 and M_2C , which were formed, and the alloy contents became clear. In particular, the new knowledge that the shape of MC is the flaky continuum which bent three-dimensionally and others were obtained. It was clarified that these carbide morphology is extremely important for the material quality characteristics of rolls and rollers.

1 緒 言

(株)フジコーは、創業以来、鉄鋼用圧延ロール、ローラの製造技術開発に取組み、多くのクラッドロール製造法を開発してきた。中でも、(株)フジコーが創出した連続注入クラッド法 (以下C. P. Cと略す) は、高炭素高合金材と普通鋼によるクラッドロール、ローラを容易に製造することができる。¹⁾

一方、近年、鋼鉄用圧延ロール、ローラは、高負荷化、高速化に伴う高性能化が要求され、(株)フジコーは、上記C. P. C法を用いることによって、従来の鑄造品、溶接肉盛品に比べ、材質特性を飛躍的に向上した、ロール、ロ

ーラを供給している。

これらのロール、ローラに使用する材料は、高クロム系鑄鉄、および多合金系白鑄鉄 (高炭素ハイス材) であり、いずれも、多種類の合金元素を含有する工具鋼系材料である。この系統の材料においては、凝固時に、初晶および共晶の炭化物 (MC、 M_2C 、 M_7C_3) が形成されるのが特徴で、これらの量、分布、形態によって、材質特性がほぼ決定される。

そこで、今回、著者ら²⁾によって考案された手法を応用し、(株)フジコーのC. P. C商品の主要材料である13Cr-V系高クロム鑄鉄 (FKC-303系) および、最近、特に注目

を浴びている高炭素ハイス材 (FKC-701系) について、炭化物の形態 (モーフォロジ) および組成を調査、分析した。

その結果、従来の平面的なミクロ組織観察では分らなかった各種炭化物の形状、および化学組成との相互関係等の新たな知見が得られたので報告する。

2 調査方法

2.1 供試材

供試材の成分系は、(株)フジコーのロール、ローラ材から選定した。

Table 1 Chemical compositions of alloys tested

(mass %)

| No. | Material | Alloy | C | Si | Mn | Cr | Mo | V | W | Others |
|-----|---------------------|------------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-------------------|
| 1 | High chromium alloy | FKC303 | 1.75 | 1.25 | 0.75 | 13.0 | — | 5.5 | — | — |
| 2 | | FKC303H/Cr | 1.75 | 1.25 | 0.75 | 17.0 | — | 5.5 | — | — |
| 3 | | FKC303HT | 1.25 | 1.25 | 0.75 | 13.0 | 0.5 | 4.0 | — | — |
| 4 | | FKC303THT | 0.95 | 1.25 | 0.75 | 13.0 | 0.5 | 3.4 | — | — |
| 5 | High speed steel | FKC701 | 2.20 | 0.4 | 0.4 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | — |
| 6 | | FKC713 | 1.20 | 0.4 | 0.4 | 5.0 | 7.0 | 5.0 | 5.0 | — _{10.0} |
| 7 | | FKC712 | 1.00 | 0.4 | 0.4 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | — _{10.0} |
| 8 | | FKC711 | 0.80 | 0.4 | 0.4 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | — _{15.0} |

Table 1 に成分値を示す。これらの成分系の材料で、C. P. C 法により、φ300の試験材を作製し、焼ならし、焼もどし処理を行なったものから、□15~20×10の供試材を切出し、調査および定量分析などを行なった。

2.2 炭化物モーフォロジの調査方法

上記供試材を研磨し、Table 2 に示す条件で腐食し、マトリックスを溶出させることによって、晶出している炭化物を立体的に観察できるようにした。装置の外観をFig. 1 に示す。供試材を走査型電顕により×500~×2400の倍率でミクロ組織観察すると共に、各炭化物の合金含有量を定量分析した。

Table 2 Etching condition

| | |
|--------------|---|
| Etchant | FeCl ₃ -HCl-HNO ₃ -Alcohol solution |
| Etching time | 10~60min |

3 調査結果および考察

3.1 炭化物モーフォロジ

Table 1 に示した 8 材質中に生成している炭化物の形態をTable 3 に示す。

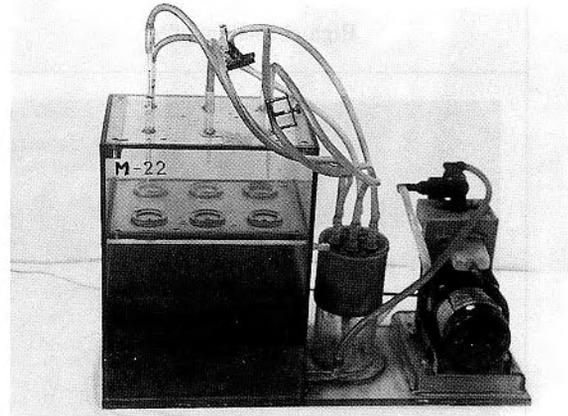


Fig. 1 View of etching apparatus

Table 3 Carbide morphology of alloys tested

| | Alloy | MC | M ₇ C ₃ | M ₆ C |
|---|------------|----|-------------------------------|------------------|
| 1 | FKC303 | ○ | ○ | — |
| 2 | FKC303H/Cr | ○ | ○ | — |
| 3 | FKC303HT | ○ | ○ | — |
| 4 | FKC303THT | ○ | ○ | — |
| 5 | FKC701 | ○ | — | ○ |
| 6 | FKC713 | ○ | — | ○ |
| 7 | FKC712 | ○ | — | ○ |
| 8 | FKC711 | ○ | — | ○ |

高クロム鋳鉄材の炭化物は、4 材質ともMCとM₇C₃から成っており、一方、高炭素ハイス材はMC、M₆Cの混合である。ハイス材のM₆Cは鑄造凝固時のM₂Cが熱処理によりM₆Cに変化したものである。これら、炭化物の凝固から熱処理過程までの結晶構造の変化は、著者らの一人のX線回折による同定の結果、明らかにされた事実である。

調査した 8 材質の中、主要な材質のミクロ組織、および炭化物形態を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。これらの結果から、次のことが明らかになった。

(1) MCのモーフォロジ

高クロム系鋳鉄材、高炭素ハイス材共に、MCは、いずれも、立体的に弯曲した片状連続体として晶出していることが明らかになった。従来、Vを主体とするMC炭化物は、粒~塊状に晶出すると言われてきたが、今回の調査により、鑄造材においては、あたかも普通鋳鉄における片状黒鉛に似た形態で晶出することが判明した。³⁾ なお、MC量は高C→低Cにかけ、当然減少する。

(2) M₇C₃およびM₂Cのモーフォロジ

MCと共に、高クロム系鋳鉄材では、M₇C₃、高炭素ハイス材では、M₂Cが晶出している。M₇C₃、M₂CはMCに連結する形で共晶凝固空間を埋めるように生成する。

形態は、M₇C₃はロッド状を呈し、M₂Cは高C材 (FKC

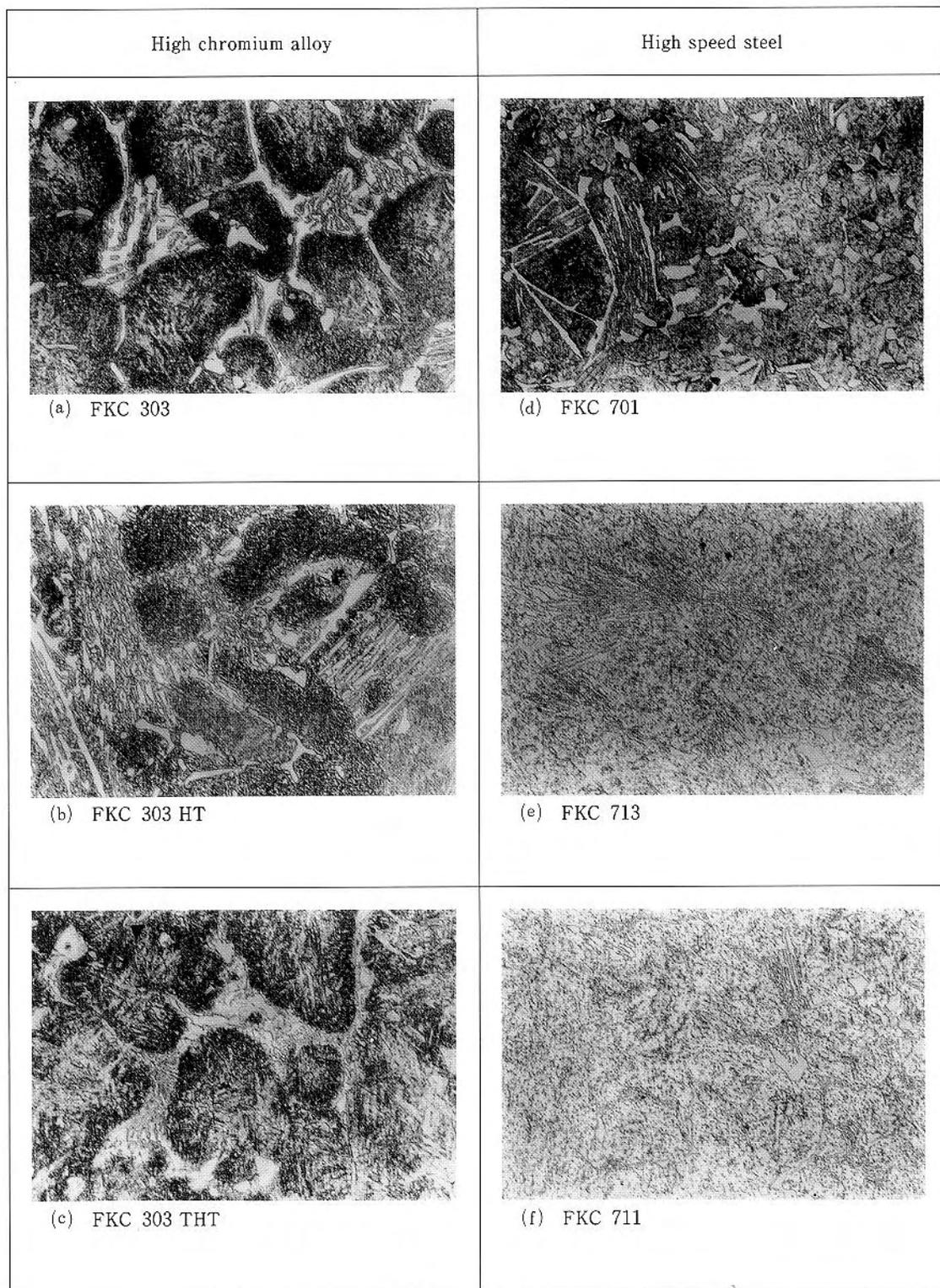


Fig. 2 Micro structure

25 μm

-701) では、タービンブレードに類似した、三次元に傾斜するプレート状として晶出し、一方、低C材 (FKC-711など) では、微細ラメラ状に晶出する。

これら、MCおよび M_7C_3 、 M_2C の晶出機構は、いずれも、 $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + MC \rightarrow L + \gamma + MC + M_2C$ (または M_7C_3) $\rightarrow \gamma + MC + M_2C$ (M_7C_3) の過程を経て凝固するものであり、一例として、高炭素ハイス材のFe-5M-C

合金の擬二元断面状態図をFig. 4に示す。⁴⁾

今回の調査の結果、MCはかなりの断面積をもつ連続体として晶出すること、 M_7C_3 、 M_2C もMCに連結して晶出することが明らかとなり、これらの材料を、C.P.Cプロセスによるロール、ローラとして使用する場合、MCおよび、 M_7C_3 または M_2C の量、形状の制御が極めて重要であることが判明した。

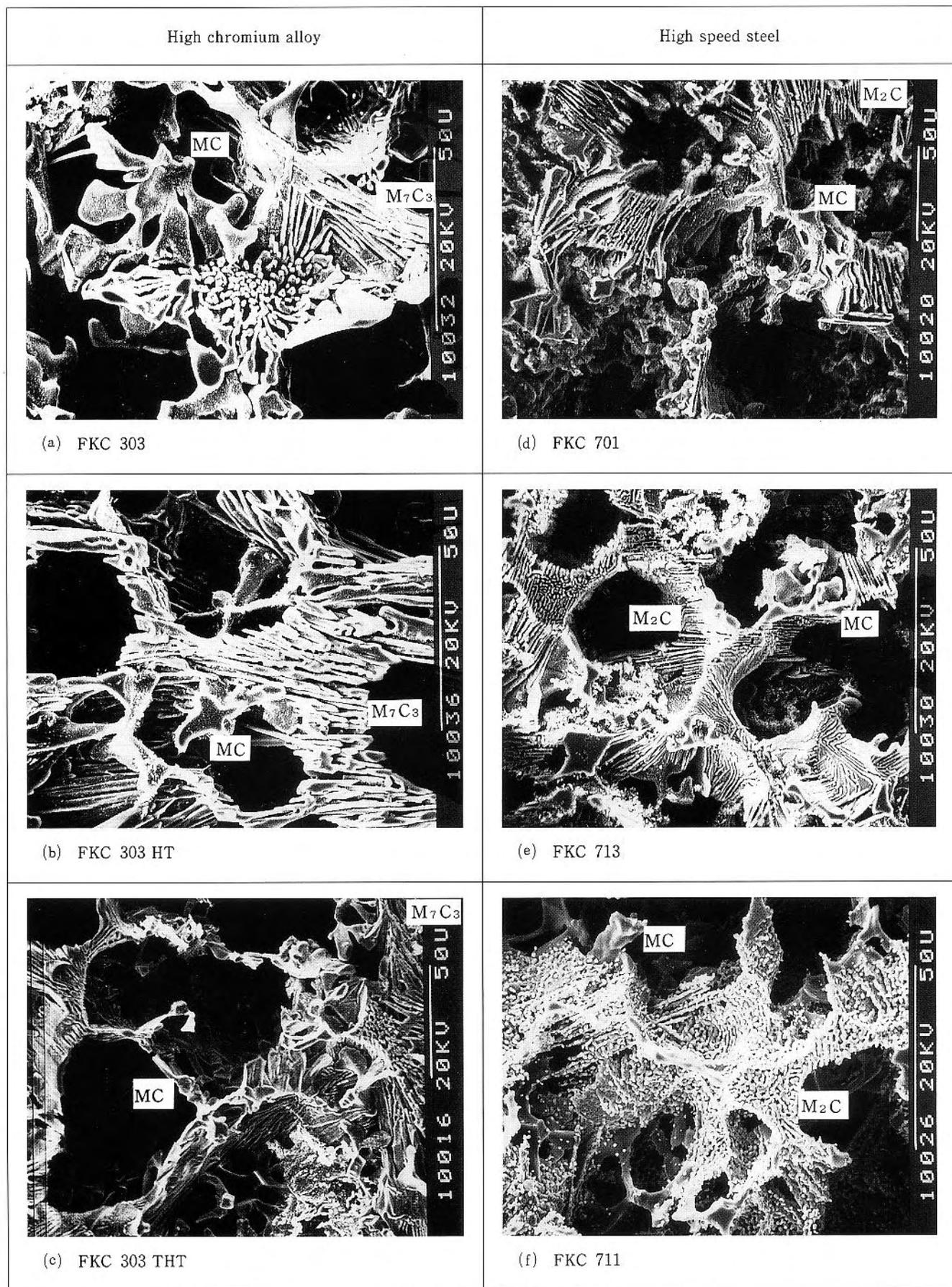


Fig. 3 Morphology of carbides

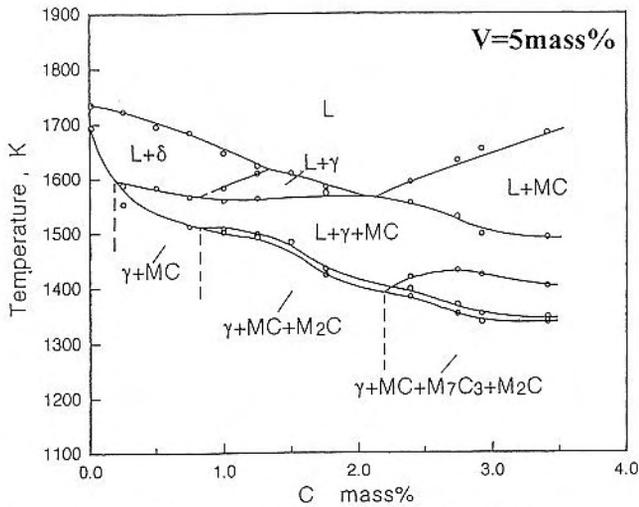


Fig. 4 Quasi-binary section phase diagrams of M-C system (M=Fe-5 Cr-5 V-5 Mo-5 W-5 Co)

3. 2 炭化物の合金含有量

供試材の各炭化物毎の合金含有量をV、Cr、Fe、Mo、Wについて分析した結果をFig. 5に示す。この結果から、次のことが明らかになった。

(1) 高クロム鋼鉄材

MC中のV含有量が80%以上、 M_7C_3 中のCr含有量が50%以上であり、とくにMC中のVは極めて高い値を示した。また、これらの値は、C量によって大きな差がないことが特徴である。(ただし、これらの材料は、実用成分系であるため、CとVのバランスを考慮して成分設定を行なっていることも、上述の要因である)。

(2) 高炭素ハイス材

MC中のVは、50%と高い値を示し、Mo、Wを相当量固溶している。この傾向は、C量によって大差ないことが注目される。

一方、 M_2C においては、各材質とも、ほぼ一定量のMo、Wを固溶しているが、Cが減少するに従い、Vは減少し、Feは増大する傾向がある。

これらの状況は、Fig. 4の状態図の中で、①凝固時、 $L \rightarrow \gamma + MC$ の過程でMCが優先して晶出するため、C量によってMC晶出量は変化しても、MC中の合金含有量はほぼ一定になる。②一方、 M_2C は、最後に晶出するため、その合金元素量は、残留融液中の合金濃度に影響されるためである。

(3) 炭化物制御のための合金元素

各炭化物の組織を制御するためには、

$MC \cdots \cdots V$

$M_7C_3 \cdots \cdots Cr$

$M_2C \cdots \cdots Mo, W$ およびC

の制御が重要であることが判明した。炭化物の量および形態には前述のごとく、C量が大きく影響することから、これら合金元素量とC量の量的割合を適正にすることが極めて重要になる。

(a) High Chromium Alloy

| Carbide mass % Material | MC | | | | M_7C_3 | | | |
|----------------------------|------|----|----|------|----------|----|----|------|
| | 20 | 40 | 60 | 80 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| FKC 303 | 12.4 | | | 84.9 | 20.0 | | | 44.2 |
| | 2.7 | | | | | | | 35.7 |
| FKC 303 HCr | 12.9 | | | 84.8 | 18.1 | | | 52.7 |
| | 2.4 | | | | | | | 29.2 |
| FKC 303 HT | 12.6 | | | 85.0 | 20.6 | | | 54.9 |
| | 2.4 | | | | | | | 24.5 |
| FKC 303 THT | 12.5 | | | 77.3 | 20.4 | | | 51.4 |
| | 2.6 | | | | | | | 28.2 |

(b) High Speed Steel

| Carbide mass % Material | MC | | | | $M_2C (M_6C)$ | | | |
|----------------------------|------|----|----|------|---------------|----|----|------|
| | 20 | 40 | 60 | 80 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| FKC 701 | 3.5 | | | 48.2 | 15.3 | | | 6.5 |
| | 7.6 | | | | | | | 11.8 |
| | 17.3 | | | | | | | 30.9 |
| | 23.5 | | | | | | | 35.5 |
| FKC 713 | 5.5 | | | 54.1 | 18.3 | | | 9.6 |
| | 4.9 | | | | | | | 7.9 |
| | 12.0 | | | | | | | 29.4 |
| | 23.5 | | | | | | | 34.8 |
| FKC 712 | 9.9 | | | 54.3 | 15.1 | | | 7.5 |
| | 2.3 | | | | | | | 26.2 |
| | 11.7 | | | | | | | 14.6 |
| | 21.8 | | | | | | | 36.6 |
| FKC 711 | 5.5 | | | 52.1 | 9.5 | | | 6.7 |
| | 5.5 | | | | | | | 27.7 |
| | 13.6 | | | | | | | 24.1 |
| | 23.3 | | | | | | | 32.0 |

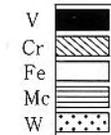


Fig. 5 Alloy concentrations of carbides

4 結論

高クロム系鋼鉄材 (13Cr-V系) および高炭素ハイス材 (5M系) について、新たに開発した深腐食法による炭化物モーフロジーを調査し、分析した結果、次の各項が判明した。

- (1) 高クロム系鋼鉄材はMC+ M_7C_3 、高炭素ハイスはMC+ M_2C (熱処理により、 M_6C に変化) が晶出する。
- (2) 晶出したMCは、立体的に弯曲した片状の連続体を形成している。
- (3) M_7C_3 および M_2C は、MCに連結する形で共晶空間を埋めて生成している。
- (4) MCおよび M_7C_3 の合金含有量はC量にかかわらず、ほぼ一定組成である。一方、 M_2C はC量が減少するに伴い、Vが減少し、Feが増加する。

以上の結果、C. P. Cプロセスによるロール、ローラを製造する場合、MCおよび M_7C_3 または M_2C の量、形態の

制御が、材質特性にとって極めて重要であることが明らかになった。

参考文献

- 1) 坂本眞一、玉川進、津田篤信、森高靖彦：フジコー技報1 (1993) p. 9
- 2) 武宏強、笹栗信也、本田義興、松原安宏：鑄物協会第122回全国講演大会講演概要集 (1993. 5) p.51
- 3) Yasuhiro MATSUBARA, Nobuya SASAGURI, Hongqiang WU, Yoshioki HONDA, Mitsuo HASHIMOTO: 1st International Symposium on Tribology (Oct.19—23, 1993, Beijing)vol.1 p.501
- 4) 北島誠治、高田史郎：久留米工業高等専門学校卒業論文 (1994. 3)