

寄稿論文

九州大学工学部材料工学科

教授

大城 桂作

Keisaku Ogi



耐アブレージョン摩耗用 高炭素ハイス系合金の凝固機構

Solidification Mechanisms of Abrasion-resistant
High Speed Steel Type High Carbon Alloys

要 旨

Fe-5%Cr-5%Mo-5%W-0%~11%V-1~4.4%C合金の状態図と凝固過程を明らかにした。本合金系では、初晶として δ 、 γ 、MC、M₃Cが晶出し、各初晶面の組成域をVとC濃度との関係で表すと、Fe-V-C系と類似している。M₂CやM₇C₃は状態図には現れなかったが、Mo、W、Crの凝固偏析により凝固の後期段階で共晶として晶出する。状態図と凝固における合金元素の分配挙動に関する本研究結果に基づいて炭化物の種類と量を制御できる。 γ -炭化物共晶セル間に少量の黒鉛を晶出させるための合金組成についても提案した。

Synopsis:

The phase diagram and the solidification processes are revealed for Fe-5% Cr-5% Mo-5% W-0~11% V-1~4.4% C alloys. δ , γ , MC and M₃C crystallize as primary phases in the ranges of C and V contents similar to those of Fe-V-C and Fe-5% Cr-V-C alloy systems. M₂C and M₇C₃ crystallize as eutectic because of segregation of Mo, W and Cr to residual liquid, though they don't appear in the diagram. The species and amount of carbides of this alloy system are estimated on the basis of the diagram and the analysis of redistribution of alloying elements during solidification. The chemical compositions are proposed to the alloy which should crystallize small amount of graphite among γ -carbide eutectic cells.

1 緒言

アブレージョン摩耗を受ける部材には高クロム鋳鉄が多く用されてきたが、最近になって鉄鋼の熱間圧延用ワーカロール用として、高速度鋼と類似の合金元素を含有し、炭素量を増やして耐摩耗性を向上させた材料が開発されている^{1)~4)}。本合金系では、とくにV添加量を増やして、高クロム鋳鉄に晶出するM₇C₃型炭化物よりも高硬度で細かいMC型炭化物および高速度鋼に特有のM₂C型炭化物を晶出させたことに特徴がある。さらに、本合金系ではMo、W、Vなどの作用により、熱処理後の基地硬度が高くなっている。しかし、本合金のような多元系合金に関する状態図がないため、適正な組織を得るために合金設計を行うのが困難な状況にあった。著者等は、5%Crおよび15%Cr含有のクロム鋳鉄にV、Nb、Wをそれぞれ単独で添加したFe-5/15%Cr-(V/Nb/W)4元系合金の凝固機構を研究し、液相面に関する状態図を擬3元系とみなしてC、V量との関係で表し、その凝固過程を明らかにすことができた^{5)~8)}。これら4元合金の状態図に及ぼすCr量の影響は比較的

小さかったので、高速度鋼系合金の場合も同様の取り扱いができると考え⁹⁾、JIS規格のSKH51~53に準じてCr、Mo、Wを5%で一定とし、C、V量を系統的に変化させた合金について、凝固直後に急冷した試料を作製し、晶出相を同定して液相面の状態図を描き、凝固組織との関連を調査した。しかし、本合金系では液相面の状態図に現れない共晶凝固反応も生じたので、代表的な組成の合金試料について、凝固の進行とともに残液の組成変化を調査して、凝固過程を解析した。また、耐クレージング性等の改善のため低クロム鋳鉄や高クロム鋳鉄に黒鉛を晶出させたものがあるので、本合金系についても黒鉛晶出の可能性について検討した。

2 実験方法

高純度の原材料を用いて、Table 1のようにCr、Mo、Wがそれぞれ5%で、C量を1~4.4%、V量を0~11%に変化させた試料を溶製した。これらの試料30gを、アルゴン雰囲気のシリコニット炉で再溶解後、10K/minの冷却速度で凝固させ、凝固終了直後に水中に急冷した。まず、着色腐食法、

Table 1 The chemical compositions of specimens

Sample number	Chemical composition(mass%)					Carbide
	C	Cr	V	W	Mo	
No.1	1.01	4.32	—	5.20	4.98	M ₆ C
No.2	1.29	4.57	—	5.18	4.95	M ₆ C+M ₇ C ₃
No.3	1.39	4.23	3.03	4.77	4.90	MC+M ₂ C
No.4	1.87	4.53	6.45	5.35	4.80	MC+M ₂ C
No.5	1.93	4.41	8.52	5.34	4.90	MC+M ₂ C
No.6	1.99	4.16	3.06	4.30	4.94	MC+M ₂ C
No.7	2.02	5.09	6.24	3.78	4.98	MC+M ₂ C
No.8	2.07	4.82	11.13	4.62	4.77	MC+M ₂ C
No.9	2.11	5.00	8.48	5.09	4.64	MC+M ₂ C
No.10	2.48	5.17	5.31	4.73	5.27	MC+M ₂ C+M ₇ C ₃
No.11	2.50	4.49	3.13	5.05	5.21	MC+M ₂ C+M ₇ C ₃
No.12	2.57	4.38	6.93	5.02	4.83	MC+M ₂ C
No.13	2.91	5.09	7.16	4.42	5.28	MC+M ₂ C
No.14	3.27	4.06	3.42	3.85	5.06	MC+M ₂ C+M ₇ C ₃
No.15	3.76	4.64	3.26	5.10	4.96	MC+M ₂ C+M ₇ C ₃
No.16	3.81	4.54	3.24	4.84	4.80	MC+M ₂ C+M ₇ C ₃
No.17	4.13	4.68	—	4.81	4.88	M ₃ C+M ₇ C ₃
No.18	4.16	4.69	3.44	5.02	4.50	MC+M ₂ C+M ₇ C ₃
No.19	4.16	4.61	3.77	4.64	4.82	MC+M ₂ C+M ₇ C ₃
No.20	4.31	4.57	—	4.77	4.90	M ₃ C+M ₇ C ₃
No.21	4.31	4.63	1.22	5.39	4.83	M ₃ C+M ₇ C ₃
No.22	4.35	4.62	3.40	5.60	4.83	MC+M ₂ C+M ₇ C ₃

X線回析法、EPMA分析法により晶出相を同定し、液相面の状態図を作成するとともに、本合金系で生じる凝固反応の種類を合金組成との関係で明らかにした。また、代表的な亜共晶組成合金を用いて、液相状態から10K/minで冷却し、凝固途中から急冷した試料を作製し、初晶オーステナイトに対する各合金元素の分配係数を求めるとともに、凝固とともに残液の組成変化と後続の凝固反応の種類との関連を調査した。なお、EPMA分析では各元素の特性X線の相対強度を測定し、ZAF法による補正を施して定量値とした。

次に、V、Nb、Cr等の炭化物生成元素量と黒鉛化助長元素のNi、Si量を系統的に変化させた試料を作製し、MC等の炭化物とともに少量の黒鉛を晶出させうる合金組成について調査した。

3 実験結果および考察

3.1 晶出相の同定法について

本合金系には、合金組成に応じて種々の形態の炭化物が晶出し、微細に少量晶出する炭化物もあるため、(1) 着色腐食法、(2) X線回析法、(3) EPMAによる炭化物の合金元素濃度分析を併用して、その同定を試みた。着色腐食法には、村上試薬とピクリン酸ソーダアルカリ溶液を用い、それぞれ333Kで180~300sおよび363Kで480s腐食した結果、MC型炭化物はいずれの試薬にも腐食されず白色を呈し、M₂CおよびM₇C₃型炭化物は村上試薬、M₃Cはピクリン酸ソーダアルカリ溶液に腐食されて褐色を呈する。また、Fe-Cr-W-C系合金に

晶出させたM₆Cは両試薬に腐食されて褐色を呈した。

X線回析法では、特性X線Co-K α (40kV, 40mA)を用いて分析した。実験試料は粉末状に粉碎し、一部はそのままでも、また残部は磷酸で基地部を溶解して炭化物を抽出し、X線回析することにより各合金に晶出した炭化物の種類を同定することができた。また、各炭化物をEPMA分析して、炭化物中に占める金属元素量の割合を求めた結果、MC炭化物はVの固溶量が多く、M₂CはMoとWをほぼ同量含み、M₆CはM₂CよりもFeが多く、M₇C₃はM₃Cに比較してCr量が多い特徴を有しており、H.F.Fischmeisterら¹⁰⁾による高速度鋼に晶出した炭化物のEPMA分析結果とよく対応する。

以上のことから、上記の3つの方法を組み合わせることにより、炭化物の同定を高精度で行うことができる。

3.2 液相面に関する状態図と凝固過程

CとV量を系統的に変化させたTable 1の試料について、融点以上約100Kに再溶解後、10K/minで冷却し、凝固完了直後に急冷して、組織観察するとともに晶出相を同定した結果をTable 1中に示した。本合金系では、初晶としてデンドライト状のδとγ、Fig.1のようなデンドライト状のMCおよび粗大な板状M₃Cが晶出していたので、試料のCおよびV濃度と初晶の種類との関係をFig.2のようにFe-V-C擬3元状態図上にプロットした。図中の数字は試料番号を表して

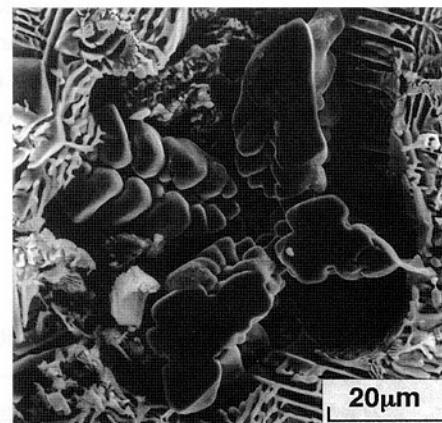


Fig.1 Morphology of primary MC

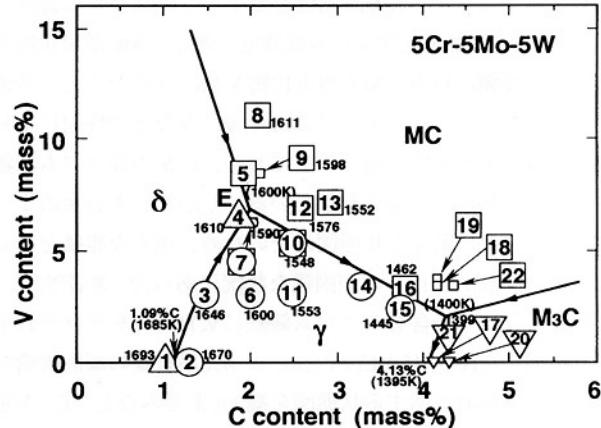


Fig.2 The diagram for liquidus surfaces of Fe-5%Cr-5%Mo-5%W-V-C alloy system

おり、△は δ 、○は γ 、□はMC、▽はM₃Cが初晶であることを表している。試料No.7と10にはデンドライト状の γ と少量のMCが共に認められ、共晶組成に近い亜共晶合金と考えられた。これら同定の結果と初晶の量を考慮して、各初晶の晶出する組成範囲を決定し、Fig.2中に実線で示した。この状態図は、Fig.3に示すように、Fe-V-C系3元合金¹¹⁾およびFe-5%Cr-V-C系4元合金¹²⁾の状態図と比較して γ の初晶面がやや小さいが、よく似た構成になっている。

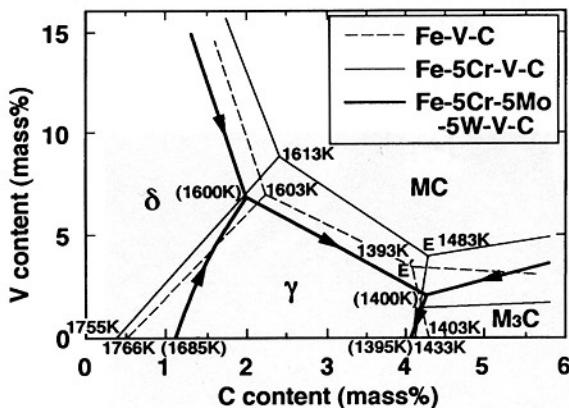


Fig.3 Influence of Cr, Mo and W on the diagram for liquidus surfaces of Fe-X-V-C alloys (X=Cr, Mo, W)

δ とMC、 γ とMC、 γ とM₃Cの境界線は擬2元共晶線であり、これらの線上の組成の合金では、それぞれL \rightarrow δ +MC、L \rightarrow γ +MC、L \rightarrow γ +M₃Cの共晶反応によって凝固が開始する。また、 δ と γ の境界線はL+ δ \rightarrow γ の包晶線である。

Fig.2から、合金組成が決まれば初晶の種類が明らかになり、その後の凝固過程についてもある程度の推定が可能である。例えば、高強度鋳造材としては γ の液相面上の組成の亜共晶合金が選ばれるので、約3~4%Vを含有し、C量が1.4~3.3%の試料No.3、6、11、14について、初晶 γ の晶出にともなう残液のVとCの濃度変化の評価を試みた。まず、これらの試料の初晶デンドライト芯部の合金濃度をEPMA分析し、試料の平均濃度との比(k_M)を求めた結果、Fig.4のようにV、

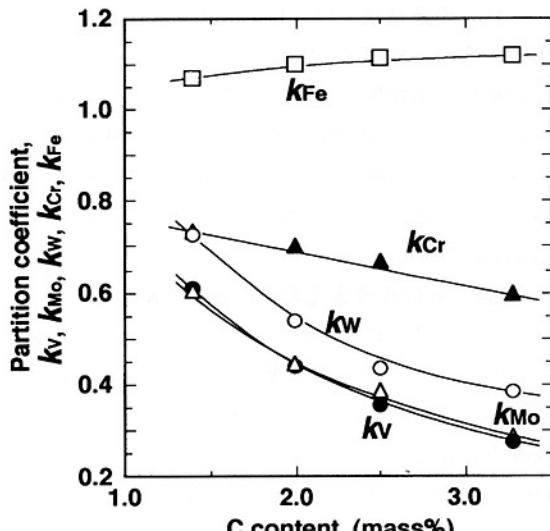


Fig.4 Partition coefficients of alloying elements to primary γ vs. C content

Cr、Mo、Wのk_Mはいずれも試料のC濃度の増加とともに減少し、Fe-C-Cr-M (M=V、Mo、Mn、Ni、Si等) 4元合金で得られた炭化物生成元素の初晶 γ に対する平衡分配係数(ke)と類似している¹²⁾。ke<1の元素では、k_Mはkeよりやや大きくなるが、その差は小さいので、Vの分配係数としてはFig.4のデータを用いた。初晶 γ に対するCの分配係数については、本実験試料では求めなかったが、Fe-Cr-C系の広い組成範囲の合金について測定した結果¹³⁾から判断して、0.35で一定とした。Cは拡散速度が大きいので平衡凝固の場合と同様に均質化し、置換型に固溶するVは固相内拡散が生じないとみなしても誤差は小さいので、Fe-Cr-C系合金の場合¹⁴⁾と同様に凝固割合0.005毎に γ と残液の濃度およびk_Mを求め、残液の組成が γ +MC共晶線に達するまで計算した結果をFig.5に示した。残液の組成は矢印の方向に向かって変化し、 γ +MC共晶線に達するとL \rightarrow γ +MCの反応が開始するので、合金組成から共晶線までの距離が長いほど初晶 γ 量が多い。また、Fe-C-V系やFe-C-Cr-V系ではL \rightarrow γ +MCの反応は高炭素側のE点に向かって進行し、E点以降はM₃CやM₇C₃が生成するので、共晶MC量を多くするには、L \rightarrow γ +MC共晶線に沿った凝固が長くなるように、低C濃度での共晶凝固を開始させる方が良いことが判っている⁷⁾。本合金系

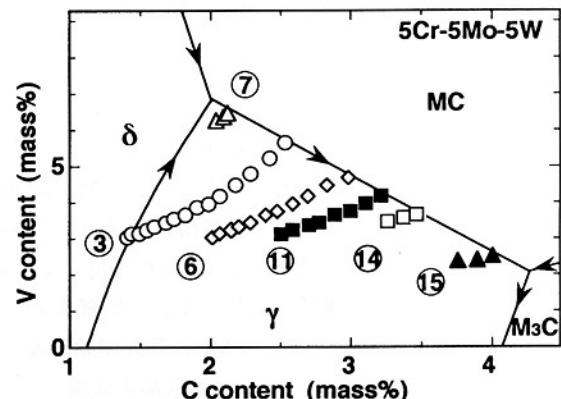


Fig.5 The changes in V and C contents of residual liquid during the solidification of primary γ

の場合も、 γ +MC共晶組成近くでC量を変化させた試料の組織から同様に考えることができると判断される。

一方、初晶VCが晶出する過共晶組成の合金では、MCの晶出とともにV、C量が減少するため、残液の組成は γ +MC共晶線に向かって変化し、 γ +MC共晶反応が開始することになる。

しかし、初晶および共晶凝固中にCr、Mo、W濃度も変化するため、各液相面の組成範囲はFig.2からずれたものとなり、新たな凝固反応も生じることになる。そこで、Fig.5中に示した3~4%V含有の試料について熱分析し、凝固過程を調査した。各試料について得られた凝固反応の種類と反応開始および完了温度を、Fe-C擬2元系状態図としてFig.6に示した。図中には、H.F.FischmeisterらがFe-4%Cr-5%Mo-6%W-2%V-0~1.4%C合金について測定した結果¹⁰⁾も示したが、本実験試料の方がC量が多いためL+ α \rightarrow γ の包

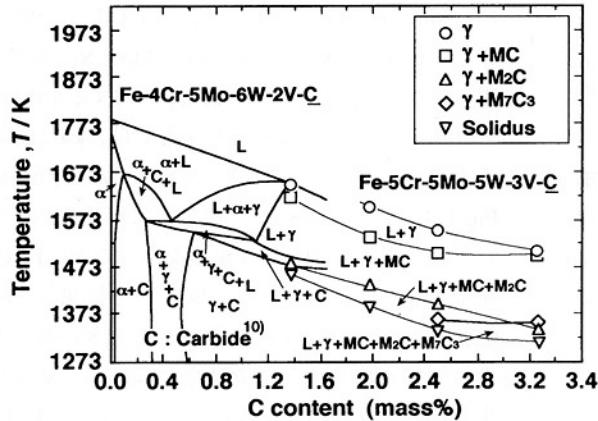


Fig.6 Phase diagram for Fe-5% Cr-5% Mo-5% W-3~4% V-C alloy system

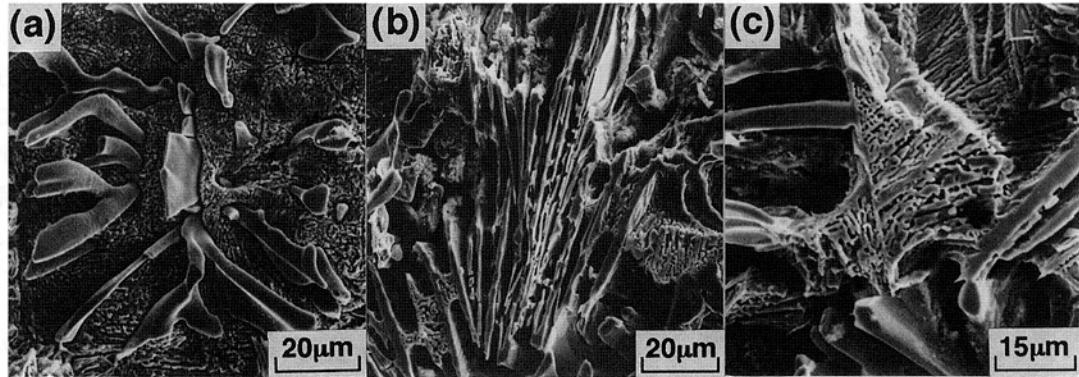


Fig.7 Morphologies of eutectic MC (a), M₂C (b), and M₇C₃ (c)

晶反応は生じず、またV量が多いため初晶 γ の晶出後、L \rightarrow γ +MCの反応が明瞭に生じ、その後にL \rightarrow γ +M₂CおよびL \rightarrow γ +M₇C₃が生じている。Fig.7に示すように、共晶VCは棒状または板状で、共晶M₂Cは板状を呈し、共晶M₇C₃は通常の高クロム鉄にみられるよりも複雑構造に凝固している。

また、C量が2%で、V量が3~11%の試料を用いて、擬2元系状態図として凝固過程に及ぼすV量の影響を表すとFig.8のようになる。初晶 γ およびMCの凝固開始温度は共晶組成に向かって緩やかに低下し、亜共晶組成域ではV量の増加とともにL \rightarrow γ +MCおよびL \rightarrow γ +M₂C共晶開始温度が高くなる。合金のC、V量によって各共晶が開始するときの融液の組成が変化し、共晶温度は各合金元素によって影響されるため、単純ではないが、L \rightarrow γ +MCの開始温度

が上昇するのは、V量の増加によりこの反応がより低い炭素濃度で開始するためであろう。なお、V量の増加とともに初晶 γ が減少して、 γ +MC共晶量が増し、過共晶域ではデンダライト状MCの晶出量が増して、 γ +M₂C量が減少する。

鉄鋼の熱間圧延ロールのようにアブレージョンを受ける部材としては、耐摩耗性向上の面からMC炭化物の晶出量を増やした合金が良い。しかし、Vに富むMC型炭化物は密度が母液より小さいため（VCの密度は約5.6g/cm³）、冷却速度の小さい铸造、凝固法では浮上しやすく、また遠心铸造法では内面側に移動して不均質に分布する。したがって、これらの铸造法では、L \rightarrow γ +MC共晶線以下の亜共晶組成とするか、Nb等を添加して（Nb、V）Cとして融液と同等の密度の炭化物として晶出させるように配慮する必要がある。一方、肉盛溶接法やアトマイズ・HIP法によりロール等を作製する場合には、急速凝固により極めて微細な組織になるため、初晶のMC炭化物が多量に晶出する高V過共晶合金を利用することができる。

3.3 凝固における合金元素の挙動と共晶反応

Fig.6より、試料のC量が増加すると共晶反応の種類が増しているので、その原因を調査するため、2.48% C-5.31% Vを含有し、共晶組成に近い試料No.10を用いて、凝固過程と残液の組成変化との関連を調査した。

Fig.9は、試料No.10を再溶解後、10K/minで冷却したときの冷却曲線であり、クニックの上下の温度から急冷した試料の組織観察結果から、初晶 γ が1548Kで晶出し始め、

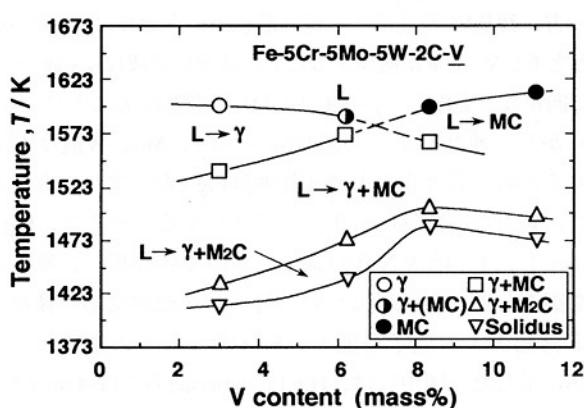


Fig.8 Influence of V content on crystallization temperatures of primary and eutectic phases

1492Kから γ +MC共晶反応が始まり、さらに1388Kで γ +M₇C₃共晶反応が開始し、1365Kで凝固が完了したと判断された。各凝固反応により生成した相の量比を急冷試料の組織写真から測定した結果、初晶 γ の量比は0.25、 γ +MC共晶は0.52、 γ +M₂Cが0.17、 γ +M₇C₃が0.06であった。

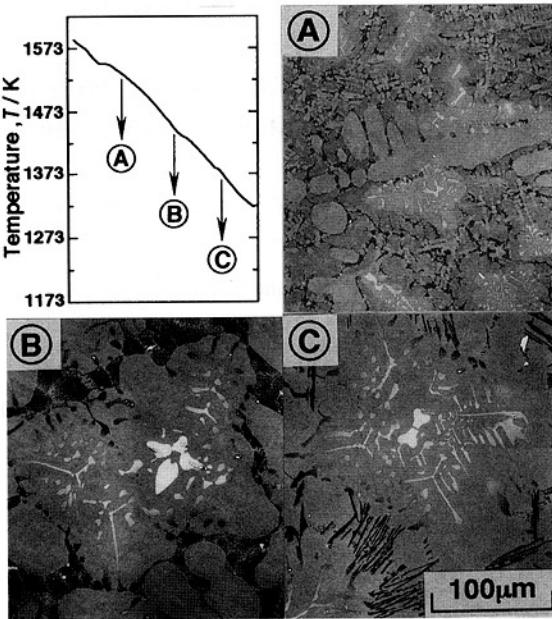


Fig.9 Solidification sequences of Fe-5.2% Cr-5.3% Mo-4.7% W-5.3% V-2.48% C alloy

各晶出相への合金元素の分配状態を調査するため、Fig.9のA～Cの位置から水中に急冷した試料の組織も示した。融点直上から急冷すると、急速凝固した微細な初晶 γ とMC、 γ +MC共晶および γ +M₂C共晶が認められたが、Aでは、急冷前にデンドライト状に大きく成長した初晶 γ が認められ、Bでは γ +MC共晶量が著しく増加しており、Cでは新たに凝固した γ +M₂C共晶と微量の γ +M₇C₃共晶が認められた。これら急冷試料の組織写真より各共晶中に占める γ と炭化物の面積割合を測定した結果、MCは22%、M₂Cは41%、M₇C₃は37%であった。ただし、共晶の γ とM₇C₃の割合は本実験試料では測定困難であったため、その晶出量の多い試料No.16で測定した。これから明らかに共晶中に占めるMCの割合は小さく、しかも、Fig.7のようにMCは棒状ないし小板状を呈することからM₂CやM₇C₃より分散性に富むことがわかる。

一方、試料A、Bの急冷前に融液であった領域および試料Cの γ +M₇C₃領域の平均組成をEPMA面分析法により測定した結果を、凝固割合との関係でFig.10に示した。共晶凝固における各元素の分配挙動を調査するため、急冷直前に晶出したと判断される共晶セル外周部の γ およびMCの合金濃度、およびこれと先に示した共晶中 γ とMCの構成比から算出した共晶平均組成と残液の組成の比として分配係数を求めた結果をTable 2に示した。表中には、同様にして求めた γ +M₂C共晶凝固における分配係数も示した。これら共晶に対する分配係数とFig.4の初晶 γ に対する分配係数からFig.10の融液の組成変化と凝固反応は次のように考えられる。

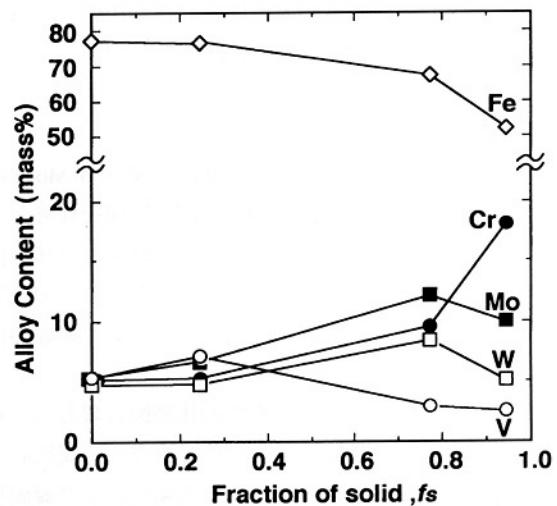


Fig.10 The changes in alloying elements in residual liquid during solidification of Fe-5.2% Cr-5.3% Mo-4.7% W-5.3% V-2.48% C alloy

Table 2 Partition coefficients of alloying elements to eutectic phases

γ + MC eutectic				
	k_V	k_{Cr}	k_{Mo}	k_W
γ	0.26	0.52	0.22	0.32
MC	11.03	0.67	1.70	2.68
γ + MC	2.65	0.56	0.55	0.84

γ + M ₂ C eutectic				
	k_V	k_{Cr}	k_{Mo}	k_W
γ	0.17	0.31	0.23	0.43
M ₂ C	3.66	0.83	3.52	5.84
γ + M ₂ C	1.59	0.52	1.57	2.63

まず初晶 γ が25%晶出する間に、 γ への分配係数が1より小さいCr、Mo、W、Vが残液に排出され、C量も増加して γ +MC共晶が晶出するようになる。 γ +MC共晶の凝固の進行にともない、Table 2の分配係数に応じて残液のV量は減少し、MoとW量が増加して、固相率(fs)=0.77ではW当量(W+2Mo)が約32.5%と高くなり、 γ +M₂C共晶が凝固し始める。 γ +M₂C共晶凝固が進行すると残液のMo、W量は減少し、Cr量は増加して、fs=0.94での濃度は10.3%Mo、5.4%W、19.3%Crであり、このCrに富む融液から γ +M₇C₃共晶が晶出することになる。合金のC量が増すと、 γ +M₇C₃共晶は、Mo、Wが十分に濃縮しない段階で生成できるようになり、3.3%C合金（試料No.14）では γ +M₂C共晶に先行して凝固した。

Vは溶鉄中の炭素の活量を低下させて黒鉛の生成を抑制する作用が大きいため、本合金系に黒鉛を晶出させるには、V量を低減する必要がある。NbはVと同様にMC型炭化物を形成し、 γ +MC共晶への分配係数がVよりも大きく、この共晶の晶出によって融液中のNbとV量が減少するので、黒鉛晶出抑制効果が小さくなる。したがって、Vの一部または全部をNbで置き換え、さらに、黒鉛化助長元素のNi、Si添加量を増やすことによって、 γ +MC共晶や γ +M₇C₃または γ +M₂C共晶に続いて γ +黒鉛共晶を晶出させることができ

できる。例えば、Fe-3% Cr-2% V-2% Nb-5% Mo-6% Ni-3% Si合金では約4.8vol.%の片状黒鉛が晶出した¹⁵⁾。

4 結言

C量が1.4~4.4%、V量0~11%のFe-5% Cr-5% Mo-5% W-V-C系合金について、液相面に関する状態図を作成し、これがFe-V-C系合金およびFe-5% Cr-V-C系合金の状態図と類似の構成になっていることを明らかにした。この状態から、分散性に優れた共晶VCを多量に晶出する組成の決定などが可能になった。

しかし、凝固組織には、液相面の状態図に現れない相も晶出してきていたので、凝固過程について調査し、凝固時における合金元素の分配挙動、残液の組成変化および凝固反応の関連について明らかにした。また、Vの代わりにNbを用い、NiとSiを添加し、接種することにより、MC等の炭化物と共に数vol.%の黒鉛を分布させることができた。

以上の結果から、合金組成と凝固組織との関連が明瞭になり、目的とする組織を得るための合金設計が可能となった。

参考文献

- 1) K.Goto, Y.Matsuda, K.Sakamoto and Y.Sugimoto : ISIJ Int., 32(1992), p.1184
- 2) Y.Sano, T.Hattori and H.Haga : ISIJ Int., 32(1992), p.1194
- 3) M.Hashimoto, S.Otomo, K.Yoshida, R.Kurahashi, T.Kawakami and T.Kouga : ISIJ Int., 32(1992), p.1202
- 4) 木原淳二：鉄と鋼, 80(1994), p.N386
- 5) 沢本 章, 大城桂作, 松田公扶：鑄物, 54(1982), p.726
- 6) 沢本 章, 大城桂作, 松田公扶：日本金属学会誌, 49(1985), p.475
- 7) 沢本 章, 大城桂作, 松田公扶：鑄物, 57(1985), p.180
- 8) A.Sawamoto, K.Ogi and K.Matsuda : AFS Trans., 94(1986), p.403
- 9) 浜田貴成, 周 宏, 村井典子, 小野幸徳, 大城桂作：材料とプロセス, 6(1993), p.1367
- 10) H.F.Fischmeister, R.Riedl and S.Karagoz : Metal. Trans. A, 20A(1989), p.2135
- 11) 大屋正吉：金属の研究, 2(1930), p.615
- 12) Y.Ono, N.Murai and K.Ogi : ISIJ Int., 32(1992), p.1150
- 13) 小野幸徳, 武智 勉, 村井典子, 大城桂作：日本金属学会誌, 56(1992), p.802
- 14) 小野幸徳, 武智 勉, 大城桂作：日本金属学会誌, 57(1997), p.432
- 15) 久保田剛, 隈 金水, 村井典子, 大城桂作：日本铸造学会第127回全国講演大会講演概要集, (1995), 68

