

圧延ロール用多合金系白鑄鉄における炭化物の解析

Analysis of Carbides in Multi-Component White Cast Iron for Rolling Mill Roll



山陽工場 工場長
橋本 光生
Mitsuo Hashimoto

要 旨

多合金系白鑄鉄は圧延用ロールとして開発された。その代表的な化学成分であるFe-2%C-5%Cr-5%V-5%Mo-5%W-5%Co(mass%)合金において、晶出及び熱処理による変態ならびに析出炭化物の形態と合金組成をX線回折、SEM、TEM及びEDSを用いて解析した。凝固時には面心立方晶(FCC)の粒状MC炭化物と六方晶の板状M₂C炭化物が晶出する。熱処理によりM₂C炭化物はオーステナイトと反応し、晶出時の形状を保ちながらM₆C(FCC)、M₇C₃(斜方晶)及びMC(FCC)炭化物に変態する。鑄放し時の基地にはMC、M₂C及びM₇C₃炭化物が存在する。焼なましではM₆C及びM₇C₃炭化物が析出し、調質後の基地にはMC、M₆C及びM₇C₃炭化物が存在する。MC炭化物は主としてVにより、M₇C₃炭化物は主にCrとFeにより形成される。M₂C炭化物はCr、V、Mo、Fe及びWを含有する。M₆C炭化物は約50atomic%のFeを含有し、33~45 atomic%(Mo+W)と残部の(Cr+V)からなる。

Synopsis

A multi-component white cast iron was developed for rolling mill rolls. The morphology and alloy concentration of carbides precipitated during solidification and transformed while heat-treating were investigated using X-ray diffraction, SEM, TEM and EDS analysis for the cast iron which contains 2%C, 5%Cr, 5%V, 5%Mo, 5%W and 5%Co (mass%). When the iron solidifies, the nodular MC carbide with face-centered cubic lattice (FCC) and plate-like M₂C carbide with hexagonal lattice are crystallized. During heat treatment, the eutectic M₂C carbide reacts with austenite and is transformed into the M₆C (FCC), M₇C₃ (orthorhombic) and MC (FCC) carbides, but the original shape of the carbide is unchanged. In as-cast state, the MC, M₂C and M₇C₃ carbides already exist in the matrix of cast iron. The M₆C and M₇C₃ carbides are precipitated during annealing, and the carbides existing in the matrix of hardened-tempered cast iron are the MC, M₆C and M₇C₃ type. The MC carbide mainly consists of V, and the M₇C₃ carbide is mainly formed from Cr and Fe. The M₂C carbide contains Cr, V, Mo, Fe and W. The M₆C carbide is composed of approximately 50 atomic % Fe, 33-45 atomic % (Mo+W) and (Cr+V) in the balance.

Keywords: white cast iron, rolling mill roll, alloyed carbide, carbide reaction.

1. 緒言

高速度鋼と類似した、Cr、V、Mo、W、Coなどの合金元素を含有し、炭素含有量が高い多合金系白鑄鉄が鉄鋼圧延用ロール材料として開発され、その優れた耐摩耗性により普及している^{1~3)}。本合金は極めて硬いMC、 M_7C_3 、 M_2C 及び M_6C 炭化物を晶析出させて利用することを特徴とする。本合金に晶析出する炭化物の形態及びその合金組成を知ることは、本合金の組織制御ひいては最適設計の研究のために重要であると考えらる。

本研究では、ロール用多合金系白鑄鉄の基本化学成分であるFe-2% C -5% Cr -5% V -5% Mo -5% W -5% Co （各々mass%）合金試料を作製し、晶出ならびに析出炭化物の形態と合金組成及びそれらに及ぼす熱処理の影響を調査した。従来、炭化物の同定はその形態、合金濃度及びX線回折等により行われているが、本研究では電子線回折により結晶構造を解析することができ、しかもより正確に識別できる透過型電子顕微鏡（TEM）による調査を中心に行った。本論は著者のこれまでの関連した研究を総括して述べる^{4~6)}。

2. 実験方法

実験試料はC含有量を2mass%とし、Cr、V、Mo、W、Coをそれぞれ5mass%含有した多合金系白鑄鉄を用いた。試料は中間合金、電解鉄及び各種合金鉄を原料

として高周波誘導炉により1873Kに大気溶解し、予熱 CO_2 鑄型（試験片寸法 $\phi 100 \times 300$ mm）に1843Kで注湯して作製した。試料の詳細な化学成分を表1に示す。円柱状試料は半割りし、一方の試料を実際のロールの製造と同様に、1153Kで54ks保持後室温まで炉中徐冷して焼なましした。さらに試料を半割りし、その一つを1273Kで54ks保持後室温まで冷却して焼入れし、引き続き798K \times 54ksで焼もどしを2回繰返した（以下調質と称す）。

それぞれの試料の下端から50mmの位置において、外周表面より10mmの位置から半径方向に $10 \times 10 \times 20$ mmの角棒試験片を切り出し、走査型電子顕微鏡（SEM）によりマイクロ組織を観察した。その後、X線回折及びTEM（日立製作所製H-800、加速電圧200kV）による炭化物の同定、さらにはEDS分析装置（堀場製作所製EMAX300、加速電圧200kVビーム20nm）を用いて炭化物の合金組成を調査した。TEM観察のためには、角棒試験片を0.5mm厚さに切り出し、厚さ $50 \mu m$ までエメリー紙により研磨して $\phi 3$ mmに打ち抜き、表面をアルミナ研磨して薄膜にした後SPEED法により腐食して抽出レプリカを作製した。

3. 実験結果

3.1 ミクロ組織

各試料のマイクロ組織をSEM像により図1に示す。

表1 試験材の化学成分

単位	C	Si	Mn	Ni	Cr	V	Mo	W	Co	Fe
mass%	2.01	0.62	0.52	0.03	5.05	5.10	5.10	5.05	5.07	Bal.
atomic%	9.08	1.20	0.52	0.03	5.27	5.43	2.89	1.49	4.67	Bal.

注：P及びSは0.22mass%以下

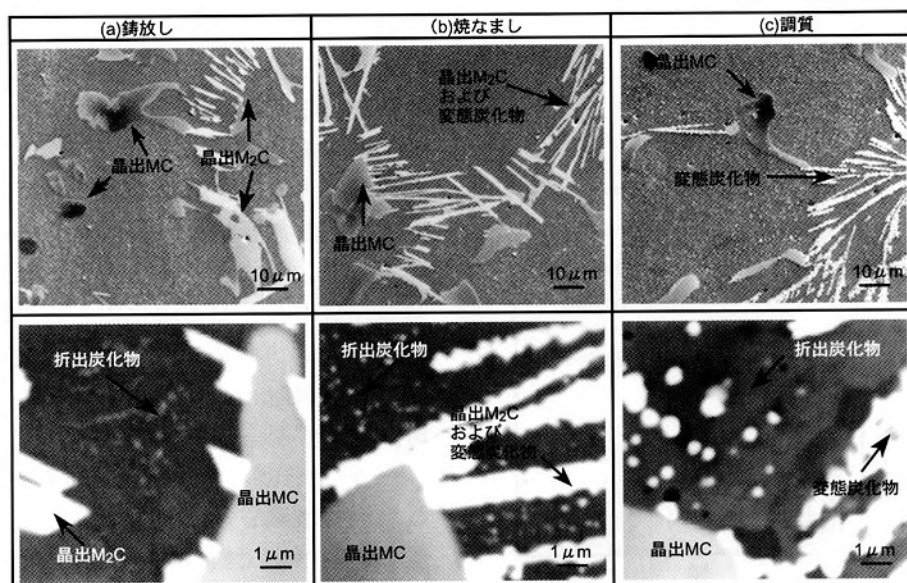


図1 Fe-2mass% C -5mass% Cr -5mass% V -5mass% Mo -5mass% W -5mass% Co 系多合金白鑄鉄の走査型電子顕微鏡（SEM）写真

いずれも初晶オーステナイトの粒界及び粒内に5~20 μm の粒状もしくは花弁状（以下粒状と称す）のMC炭化物が、また粒界に長さ10~50 μm の棒状もしくは板状（以下板状と称す）の M_2C 炭化物が晶出している。板状炭化物はいずれの試料においても外観上は同じ形状とみなせるが、鑄放し試料では白色の単一相である。これに対して、焼なまし試料では周囲に凹凸を伴い、さらに調質試料では全体が低倍率では小さな粒の集合体に見えるが、高倍率では白色と灰色の複合相を呈している。一方、基地組織にはいずれもサブミクロン・サイズの析出炭化物が認められる。

3.2 X線回折による炭化物の同定

各々の試料についてX線回折により炭化物の同定を行い、その結果を図2に示す。鑄放し試料では M_2C 及びMC炭化物の高いピークと M_7C_3 炭化物の弱いピークが認められる。焼なまし試料ではMC炭化物に加

え、 M_6C 炭化物と M_7C_3 炭化物のピークが認められ、 M_2C 炭化物は高いピークを示すものの鑄放し試料に比べては弱い。一方、調質試料では M_6C 炭化物とMC炭化物の高いピークが認められ、 M_7C_3 炭化物のピークも認められるものの、 M_2C 炭化物のピークは認められない。なお、MC炭化物は V_8C_7 のJCPDS Card(No.35-0786)にすべて合致し、他は W_2C (No.35-0076)、 Cr_7C_3 (No.36-1482)及び $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (No.27-1125)のJCPDS Cardを用いて同定した。この結果、MC炭化物はいずれの試料においても主要な炭化物として存在するが、鑄放し試料の主要な炭化物の一つである M_2C 炭化物は焼なましにより減じ、さらに調質試料ではほとんど消失し、これに代わり主として M_6C 炭化物が生成している。また、 M_7C_3 炭化物は鑄放し試料では極少量存在するのみであるが、焼なまし後は多量に存在し、調質では再び減少するものの残存する。

3.3 TEM観察による炭化物の形態と結晶構造

3.3.1 晶出及び変態炭化物

炭化物をそれぞれ個別にTEM観察して形態と結晶構造の同定を行った。炭化物は晶出と析出で大きさに明瞭な差異があるので、本論では2 μm 以上の長さもしくは直径を有する比較的大きな炭化物を晶出炭化物とみなして調査した。なお、調質試料では個々の炭化物は1 μm 程度の大きさであるが集合して（以下列状と称す）晶出炭化物とほぼ同じ輪郭を示す炭化物が観察されたので、それらは晶出炭化物が変態したものとみなした。図3(a)は焼なまし試料において晶出 M_2C 炭化物の近傍を同様にTEM観察した結果である。

図1(a)に示した鑄放し試料で観察された粒状の炭化物は、ミクロ組織の形態から識別されるように、それはMC炭化物であり、結晶構造は面心立方晶と同定された。この種の炭化物は、焼なまし試料や調質試料でも存続していることから、MC炭化物はいずれも全く同じ形態及び結晶構造であることが分かる。

次に、鑄放し試料（図1(a)）で白色板状の炭化物を調査した。このようなミクロ組織の炭化物は形状や合金組成から、 M_2C 炭化物といわれており、TEM調査結果も六方晶の M_2C 炭化物と同定された。同種の炭化物は焼なまし試料においても観察されたが、調質試料では観察されなかった。

一方、図1(c)に示した調質試料中の列状組織は鑄放し試料で観察された板状の炭化物と類似した輪郭を呈し、高倍率で観察すると塊状の小炭化物の集合体である。TEMによる解析結果から、それらは3種類の炭化物から構成されており、面心立方晶のMC炭化物、面心立方晶の M_6C 炭化物及び斜方晶の M_7C_3 炭化物と

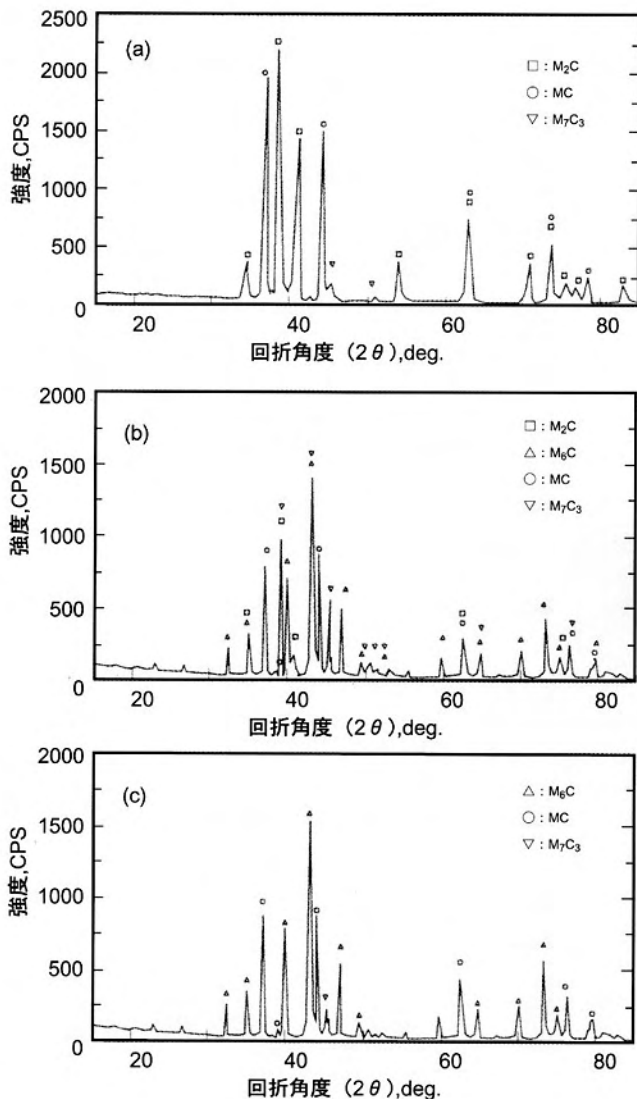


図2 多合金系白鑄鉄のX線回折像

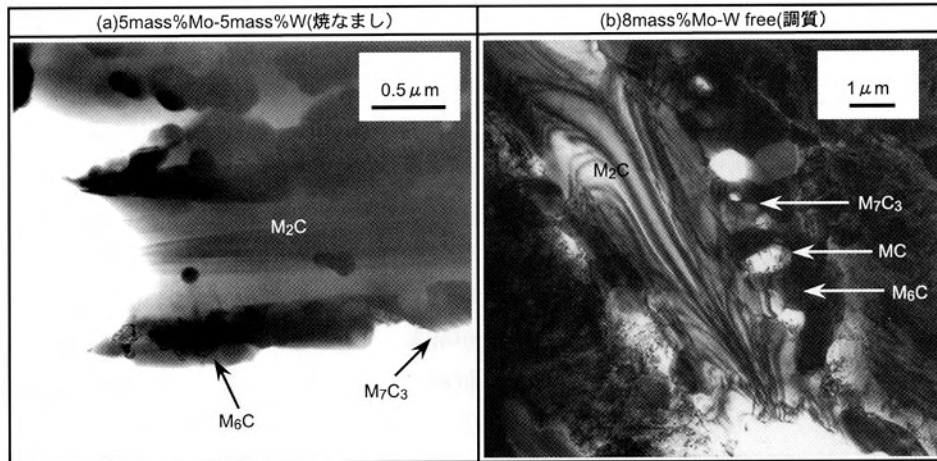


図3 Fe-2mass%C-5%massCr-5mass%V-Mo-W-5mass%Co 系多合金白鑄鉄における M_2C 及び変態炭化物の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真

同定された。

焼なまし試料のSEM観察 (図1(b)) では、鑄放し試料(a)で観察されたものと同じ板状 M_2C 炭化物の周囲に、変態したと考えられる明暗の相が認められた。変態相は面心立方晶の M_6C 炭化物及び斜方晶の M_7C_3 炭化物であることが確認された。

3.3.2 析出炭化物

析出炭化物は晶出炭化物と大きさが異なるので、 $1\mu m$ 程度以下の小さい炭化物を析出炭化物と見なし、各試料で数個TEM観察して形態と結晶構造の同定を行った。その結果の代表例として、各炭化物の

明視野像を図4に示す。

図4(a)、(b)はいずれも鑄放し試料の基地中に認められた炭化物の調査結果で、(a)の少し角張った形状のものは面心立方晶、ほぼ球状のものは六方晶でいずれもMC炭化物と同定された。MC炭化物は焼なまし試料では観察されないが、調質試料では図4(c)に示す面心立方晶のMC炭化物のみが観察された。

図4(d)は鑄放し試料に認められた変形六角形を呈した炭化物の調査結果であり、六方晶の M_2C 炭化物と同定された。この M_2C 炭化物は他の2つの試料では観察されなかった。一方、焼なまし試料及び調質試料

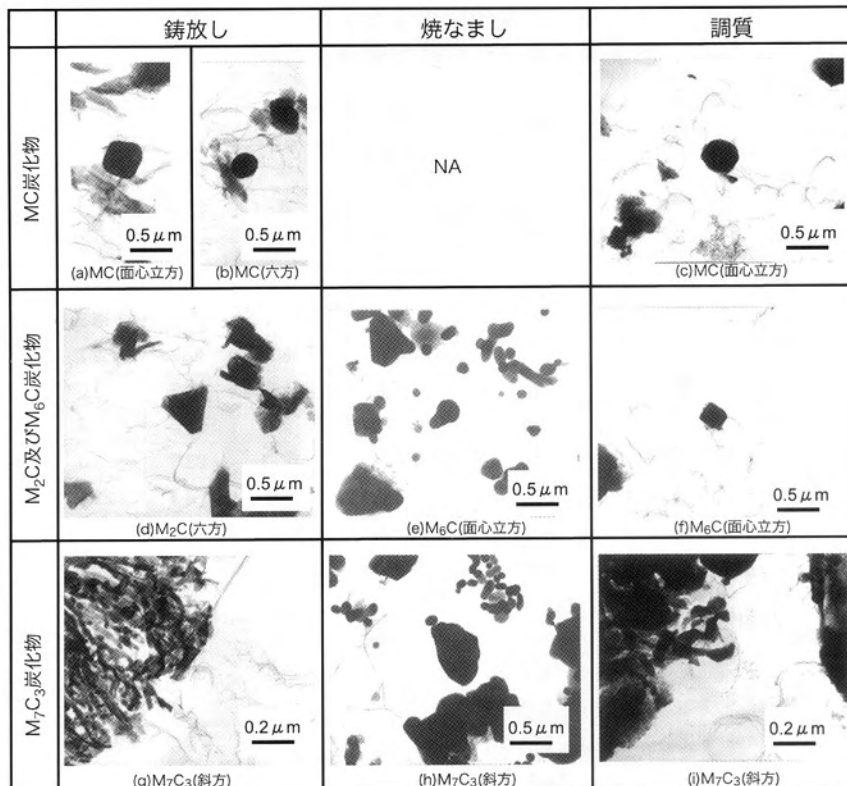


図4 多合金系白鑄鉄における析出炭化物の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真

に認められた図4(e)及び(f)に示す球状及び四角形の炭化物は面心立方晶のM₆C炭化物と同定された。

図4(g)、(i)は鑄放し及び調質試料に認められた微小なひも状炭化物が凝集したものであるが、それは斜方晶のM₇C₃炭化物と同定された。一方、焼なまし試料では図4(h)に示すような大きさは不揃いで形状が少し丸味を帯びた粒状炭化物が多数観察され、それらも斜方晶のM₇C₃炭化物と同定された。形状は異なるが、M₇C₃炭化物はいずれも斜方晶であることが分った。

3.4 炭化物の合金組成

炭化物中合金元素の定性分析パターン（EDSプロフィール）から定量化した合金組成を炭化物の形態、型、形状及び結晶構造と一緒に表2に示す。なお、本節では議論を簡単にするため合金濃度をatomic%（以下%と略す）で表わす。

(1) M₂C及びM₆C炭化物

鑄放し試料で粗大な板状を呈した晶出M₂C炭化物の合金濃度は、V、Moがそれぞれ25%前後、Cr、Feがいずれも約20%、Wが約12%であり、焼なまし後の組成もほぼ同程度である。しかし、焼なまし試料でM₂C炭化物の周囲に、また調質試料で列状に集合しているM₆C炭化物の合金濃度は、Feが約54%と圧倒的に多く、VとCrが4%と8%で鑄放し試料のM₂Cより著しく低い。Moが22%とわずかに低く、Wは12%で

変らない。

次に、析出炭化物について述べる。鑄放し試料で観察された六方晶の析出M₂C炭化物は、Crが37%、Feが6%、Vが12%、Moが33%、Wが12%の合金濃度を有する。また、焼なまし試料で認められた面心立方晶の析出M₆C炭化物は、Crが7%、Feが45%、Vが4%、Moが27%、Wが17%の合金濃度を有し、調質試料における面心立方晶の析出M₆C炭化物は、Crが10%、Feが48%、Vが5%、Moが24%、Wが14%で、焼なまし試料のそれと比べ、若干CrとFeが高く、Mo、Wが低い。

(2) MC炭化物

全試料で存在する晶出MC炭化物の合金濃度は、Vが61~68%と大部分を占め、残りはFeが約13%、Moが約10%、Crが約7%、Wが約6%である。各試料を比較しても、VとFeに多少の差異があるものの、合金濃度は基本的には変らないとみなされる。しかし、調質試料の列状炭化物中に観察されるMC炭化物の合金濃度は、最初から存在する晶出MC炭化物に比べV、Fe及びWがわずかに低く、Cr及びMoがわずかに高いが、これも基本的には変らないとみなすことができる。

析出MC炭化物について述べる。鑄放し試料中の面心立方晶は、Crが8%、Feが3%、Vが72%、Moが11%、Wが7%の合金濃度を有する、同じく鑄放し試料で認められた六方晶の合金濃度は、Crが10%、Feが2%、Vが65%、Moが15%、Wが9%で、面心立方晶と比べ、Vが低く、Mo、Cr及びWがやや高い。また、調質試

表2 鑄放し、焼なまし及び調質状態の多合金系白鑄鉄における各種炭化物の形態、形状、結晶構造及び化学成分組成

試料	形態	型	形状	結晶構造	化学成分組成 (atomic%)				
					Cr	V	Mo	W	Fe
鑄放し	晶出	MC	粒状	面心立方晶	6.4	62.7	10.1	6.3	14.5
		M ₂ C	板状	立方晶	19.2	24.2	24.6	11.6	20.4
	析出	MC	立方	面心立方晶	7.8	72.0	10.6	6.9	2.7
		MC	球状	六方晶	9.5	64.5	15.3	8.6	2.1
		M ₂ C	六方	六方晶	36.9	12.2	32.7	12.0	6.3
		M ₇ C ₃	ひも状	斜方晶	41.7	1.2	7.0	2.5	47.6
焼なまし	晶出	MC	粒状	面心立方晶	6.0	67.5	8.3	5.5	12.8
		M ₂ C	板状	六方晶	18.7	23.5	25.4	12.5	19.9
	変態	M ₆ C	塊状	面心立方晶	7.6	4.3	21.4	12.3	54.5
		M ₇ C ₃	塊状	斜方晶	47.0	7.9	1.8	0.5	42.8
	析出	M ₆ C	擬球状	面心立方晶	7.4	4.1	26.8	17.0	44.7
		M ₇ C ₃	楕円球	斜方晶	56.4	5.9	1.7	0.5	35.5
調質	晶出	MC	粒状	面心立方晶	7.5	61.8	10.5	6.3	13.9
		MC	列状 (集合体)	面心立方晶	10.2	59.2	14.6	3.9	12.1
	変態	M ₆ C	列状 (集合体)	面心立方晶	7.8	4.1	22.9	11.8	53.4
		M ₇ C ₃	列状 (集合体)	斜方晶	41.1	9.6	2.9	0.6	45.9
	析出	MC	球状	面心立方晶	7.5	73.0	11.4	6.6	1.5
		M ₆ C	立方	面心立方晶	10.5	4.6	24.0	13.6	47.5
	M ₇ C ₃	ひも状	斜方晶	20.4	1.0	2.7	0.9	74.6	

料の面心立方晶はCr、Fe、V、Mo及びWがそれぞれ8%、2%、73%、11%及び7%であり、鑄放し試料のそれとよく一致している。

(3) M_7C_3 炭化物

熱処理によってのみ生成する M_7C_3 炭化物の合金濃度はCr及びFeがいずれも約41~47%、Vが約9%、Moが約3%であり、Wが1%以下で極めて少ない。

析出 M_7C_3 炭化物に関しては、鑄放し試料中のひも状炭化物は、Crが42%、Feが48%、Vが1%、Moが7%、Wが3%の合金濃度を有する。焼なまし試料の粒状炭化物は、Crが56%、Feが36%、Vが6%、Moが2%、Wが1%以下の合金組成で、鑄放し試料と比べ、CrとVが高く、Feが低い。また、調質試料のひも状炭化物はCrが20%、Feが75%、残り4%がMo、V及びWで、Feが著しく高く、Crは低い。

4. 考察

本合金で凝固時に晶出する炭化物は粒状のMC炭化物と板状の M_2C 炭化物である。近年利用されるようになった熱力学計算ソフト「Thermo-calc」によれば、本合金系ではMC炭化物と M_6C 炭化物が共晶として晶出することになっている。しかし、著者らが作成した実用状態図を図5に示すが⁷⁾、C含有量が2mass%の本合金の凝固においては、初晶オーステナイト(γ)に続きMC炭化物が第一共晶として晶出し、その後第二(最終)共晶として M_2C 炭化物が晶出する。晶出したMC炭化物は焼なまし材及び調質材においても鑄放し材と同様に存在する。一方、晶出した M_2C 炭化物は調質材では存在せず、新たに M_6C 炭化物を主とし、 M_7C_3 及びMC炭化物によりほぼ M_2C 炭化物と同形状の炭化物の列状集合体が生じる。

ここで、板状 M_2C 炭化物の M_6C 、MC及び M_7C_3 炭化物への変態について合金組成から考察する。

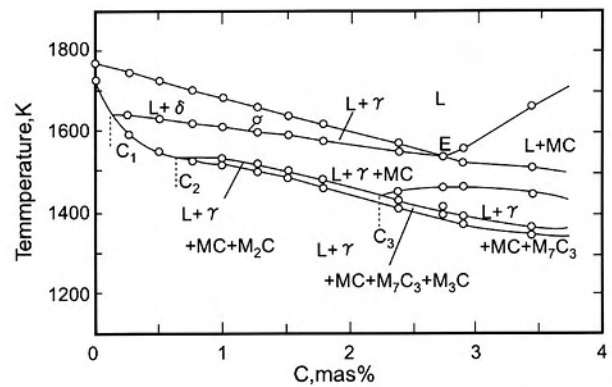
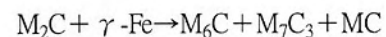


図5 Fe-5mass%Cr-5mass%V-5mass%Mo-5mass%W-5mass%Co-C系多合金白鑄鉄の擬二元状態図

H.Fredriksonら⁸⁾やM.Boccaliniら⁹⁾により、AISI-M2高速度鋼中の M_2C 炭化物は不安定なため、 $M_2C + \gamma\text{-Fe} \rightarrow M_6C + MC$ の炭化物反応によって M_6C 及びMC炭化物に変態することが報告されている。本合金においても、熱処理すると M_2C 炭化物と基地(γ -鉄)との境界での M_6C 及び M_7C_3 炭化物の生成が観察され、反応後は3種類の炭化物が集合した形態を呈することが確認されている。また、反応前後における炭化物中の合金濃度の整合性をみるために、炭化物反応における化学成分の試算結果をまとめて表3に示す。

ここで、Fredriksonらのいう $M_2C + \gamma\text{-Fe} \rightarrow M_6C + MC$ 反応が起こることには、Cr量に大きな差異が生じるので無理がある。そこで、次式の炭化物反応が起こると考えれば、反応で生成した3種の炭化物中合金元素における含有量の総和が、反応前の M_2C 炭化物中合金元素の含有量によく一致する。



したがって、 M_2C 炭化物は周囲の基地($\gamma\text{-Fe}$)よりFeを取り込み M_6C 炭化物に変態し、 M_2C 中のCr

表3 多合金系白鑄鉄の炭化物反応における化学成分組成の試算

炭化物		化学成分組成 (atomic%)					反応式
		Cr	V	Mo	W	Fe	
晶出	M_2C	19.2	24.2	24.6	11.6	20.4	
	M_6C	7.8	4.1	22.9	11.8	53.4	
	M_7C_3	41.4	9.6	2.9	0.6	45.9	
	MC	10.2	59.2	14.6	3.9	12.1	
0.86 M_6C +0.23 M_7C_3 +0.31MC (試算の誤差)		19.4 (+1%)	24.9 (+3%)	24.1 (-2%)	11.5 (-1%)	60.2	$M_2C+0.39 \gamma$
0.86 M_6C +0.35MC (試算の誤差)		10.3 (-46%)	24.8 (+2%)	24.2 (-2%)	11.5 (-1%)	50.2	$M_2C+0.30 \gamma$

は γ -Feとともに M_7C_3 炭化物を形成する。そして、両炭化物の形成により残された炭化物中にはVが富化されてMC炭化物に変態するとみるのが妥当と考える、図3(b)に本合金系においてW含有量を8mass%に増加させた合金における調質試料において観察された炭化物のTEM像を示す。晶出した M_2C 炭化物の右上側に変態により生じた M_6C 、 M_7C_3 及びMC炭化物の集合体が観察され、炭化物反応の状況がよく分かる。この変態は M_2C 炭化物より自由エネルギーの観点から安定な M_6C 、 M_7C_3 及びMC炭化物への移行であるが、原子拡散を伴うため、原子の移動が可能な十分高い温度に加熱することにより促進されると考えられる。1153Kに加熱保持する焼なまし試料ではこの変態がごく一部に限定して起こっているのに対して、調質試料のように、一旦高い γ 化温度(1273K)に加熱された場合は変態が完了してしまうのである。

そこで、鑄放し試料を 1.3×10^{-3} Pa以下の真空下で、 $1273K \times 0.3 \sim 52ks$ に加熱・保持した後、常温まで冷却した試料について、熱処理のままの表面を観察した。次にその表面を軽く研磨して観察することにより、同一炭化物の変化について調査した。その結果として、 $1273K \times 7.2ks$ に加熱・保持したものを代表例として

表面のSEM像、さらに加熱後の研磨状態でEPMAを用いて観察した、各化学成分の分布状況を図6に示す。加熱前後で晶出炭化物はほぼ同じ形状を示す。しかしながら、板状を呈した鑄放し時の M_2C 炭化物は、炭化物の全部あるいは周囲の一部が列状に変化していることが明瞭に観察された。左右中央の平面的な大きな炭化物は完全に列状炭化物に変態している。一方、中央で上下に伸びた炭化物では、周囲は列状に変態しているものの芯部には M_2C 炭化物が残存しているのが明瞭に観察される。各化学成分の分布状況からも、列状炭化物はCrとVで顕著で斑状を呈し、それぞれその含有量が異なる M_6C 、 M_7C_3 及びMC炭化物の集合であることが推測される。板状炭化物の内部に残存した M_2C 炭化物はFeの含有量が少ない均一な成分組成を示す。なお、左上部はVを主体としたMC炭化物である。このことから、前述したように高温に加熱されることにより、 M_2C 炭化物は周囲の γ 鉄と反応して各種炭化物が集合した列状炭化物に変態することが検証された。なお、本観察は試料の表面について行われたものであり、酸化などで元素の拡散が十分でなかった可能性があるかもしれないが、この結果からは炭化物の変態程度についての定量的な特定はできない。そこで、試料(直径3mm×長さ10mm)を二分割して内部を観察した。図7は共晶 M_2C 炭化物が1273Kにおいて加熱保持時間とともに変態が進む過程をマイクロ組織写真で示す。加熱時間が増加するにつれ、板状炭化物において白色単一相を呈する M_2C 炭化物は減少し、列状の集合炭化物は周囲からその面積を増加していき、最終的に全体が変る。まず板状炭化物のSEM像での列状組織により変態の面積率(Xarea)を計算する。つぎに変態率(X)は炭化物反応式での増加係数で補正して求める。図8にはその変態率を加熱時間との関係で示す。変態は時間の経過とともに進み、52ksの時間加熱保持した試料ではほぼ変態が完了している。

拡散が支配する相成長に対する速度論的方程式の一般形である $X=1-\exp(-(t/\tau)^m)$ に本実験データを適用してみた。その結果、面積での変化では変数 $m=1/2$ 、緩和時間(relaxation time) $\tau=4700sec$ が求められた。炭化物反応での炭化物の増加係数(式中の係数の総和1.4を採用)を考慮すると $\tau=7900sec$ であり、変態率は強い相関にて次式で表わされる。

$$X=1-\exp\left[-\left(\frac{t}{7900}\right)^{1/2}\right]$$

変数 m は変態の機構と相の形状によって異なる値を持つ。 $m=1/2$ のこの場合は単純な1方向拡散と理解

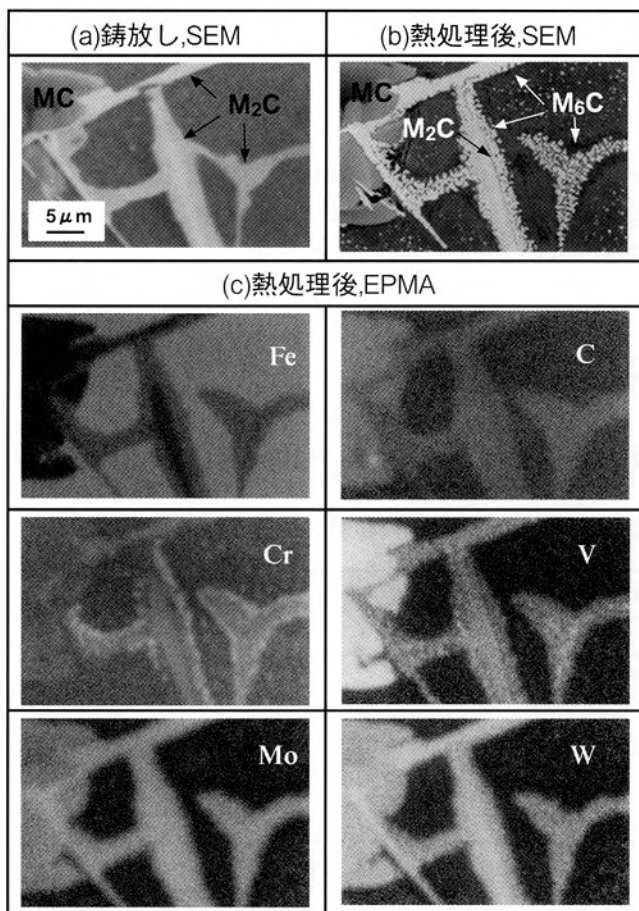


図6 多合金系白鑄鉄における熱処理前後での晶出炭化物のSEM及びEPMA写真; 10^{-3} Paの真空下で $1273K \times 7.2ks$ 加熱保持後焼入れ

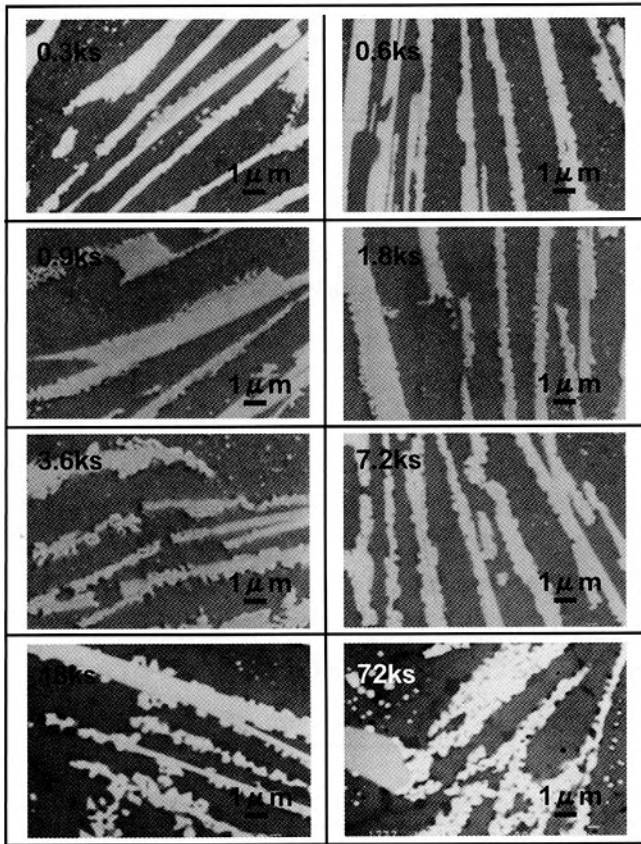


図7 多合金系白鑄鉄における1273Kでの加熱保持時間との関係での共晶炭化物の変態のSEM写真

でき、本炭化物反応の板状M₂C炭化物の表面から変態していく形態と一致する。

さて、析出炭化物の種類と形態は熱履歴に影響される。鑄放し状態では、晶出炭化物と同じMCならびにM₂C炭化物に加え、M₇C₃炭化物も析出し、MC炭化物は面心立方晶と六方晶の2種である。焼なましでは熱力学的に安定なM₇C₃及びM₆C炭化物が、調質ではMC、M₆C及びM₇C₃炭化物が存在する。なお、本実験においては、調質試料の析出炭化物の生成時期を正確に特定することはできないが、本合金の焼入れ時の基地組織はマルテンサイトもしくはベイナイトである

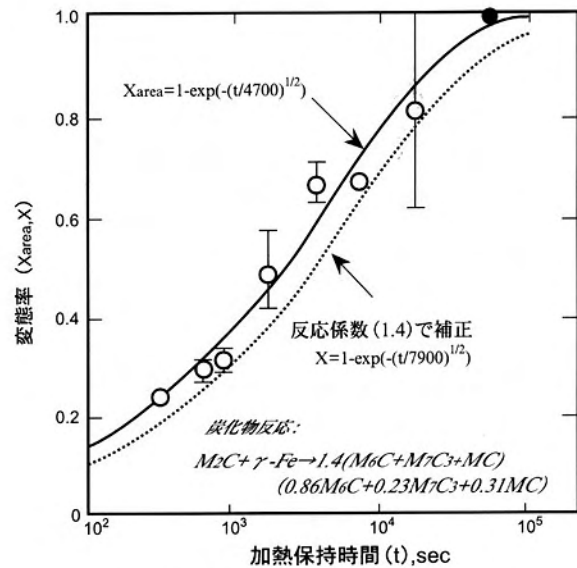


図8 多合金白鑄鉄における1273Kでの加熱保持時間とM₂C共晶炭化物の変態の関係

ことが分っており、析出炭化物が主に焼戻し過程において生成したと考えるのが妥当であろう。

これらの結果より、MC及びM₂C炭化物はオーステナイトからの冷却速度が極めて大きい条件下で形成され、とくにM₂C炭化物は凝固からの著しい非平衡状態で冷却される鑄放し時に限られると推定される。また、M₇C₃炭化物はいずれの試料にも析出し、M₆C炭化物は、加熱温度ならびに冷却速度は異なるが焼なまし及び調質時に析出すると考えられる。

表4に、X線回折による炭化物の同定結果とTEMによる晶出及び析出炭化物の同定結果をまとめて示す。TEMによる炭化物の同定結果は、X線回折による炭化物の同定結果と完全に一致する。すなわち、鑄放し試料においては主にMC及びM₂C炭化物が晶析出し、M₇C₃炭化物が少量析出する。焼きなまし試料ではM₆C及びM₇C₃が変態及び析出する。調質試料では晶出したMC炭化物に加え、MC、M₆C及びM₇C₃炭化物がM₂C炭化物から変態し、さらに基地に析出する。

表4 多合金系白鑄鉄におけるTEM及びX線回折による炭化物の解析結果

試料	形態	炭化物の型と結晶構造			
		MC	M ₂ C	M ₆ C	M ₇ C ₃
鑄放し	晶出	面心立方晶	六方晶	—	—
	析出	面心立方晶・六方晶	六方晶	—	斜方晶
	X線回折	***	****	—	*
焼なまし	晶出	面心立方晶	六方晶	—	—
	変態	面心立方晶	—	面心立方晶	斜方晶
	析出	—	—	面心立方晶	斜方晶
	X線回折	***	**	****	***
調質	晶出	面心立方晶	—	—	—
	変態	面心立方晶	—	面心立方晶	斜方晶
	析出	面心立方晶	—	面心立方晶	斜方晶
	X線回折	***	—	****	**

注) X線回折の記号: ****: 主, ***: 多, **: 少, *: 微量

次に、各炭化物の合金組成について考察する。図9にMC炭化物の合金組成の割合を模式的に示す。析出MC炭化物は晶出及び変態MC炭化物と同様に、Vが約60%以上と大部分を占め、残りはMo、Cr、W、Feを少量ずつ含有量する。この結果は、VのみMC炭化物を生成するとGoldschmitの提案¹⁰⁾により容易に理解され、いくつかの報告^{11),12)}とも一致する。ただし、数値的には析出MC炭化物は晶出炭化物に比べVがより高く、Feが低い。鑄放し試料にのみ析出炭化物として観察された六方晶のMC炭化物に関しては、析出の理由を本実験からのみ特定することはできないが、Vが70%以上の面心立方晶のMC炭化物に比べVが65%と低く、Cr、Mo、Wがそれぞれわずかに高い。

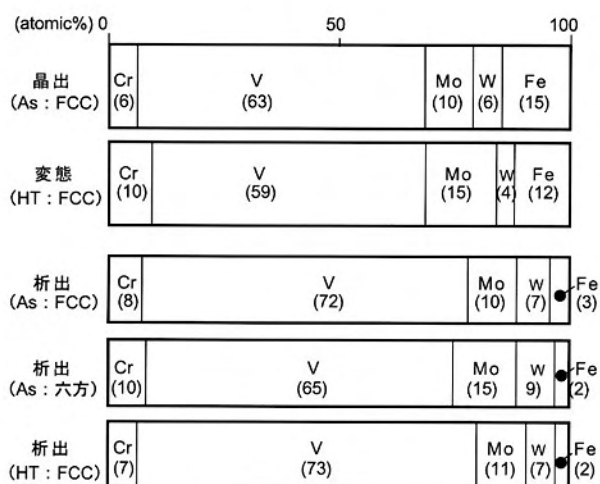


図9 多合金白鑄鉄における各種MC炭化物の合金組成; As:鑄放し、HT:調質、FCC:面心立方晶

M₂C炭化物の合金組成の割合を図10に示す。鑄造時に生成されたM₂C炭化物の組成は、Crが37%、Moが33%、V及びWが各々12%、そしてFeが6%である。単独ではMo、WがM₂C炭化物を生成するとされるが¹⁰⁾、両元素に加えCr、V、Feが合計で55%程度と多量に固溶されてもM₂Cの結晶構造は変わらない。V、Mo、Cr、Feがそれぞれ20~25%、Wが12%であった晶出M₂C炭化物に比べ、析出M₂C炭化物はCr、Moが多く、V、Feが少ない。Vは晶出MC炭化物の形成にその多くを費やすために基地中への固溶が少なく、また炭化物の析出が鉄基中からの単独析出、もしくは共析として生成するときは、VならびにFeの含有量が少ないことは容易に推測される。一方、Crは相対的に基地へ多く固溶し、MoはM₂C炭化物を優先的に生成することより含有量が多いと理解できる。なお、Moと同様にWも優先的にM₂C炭化物を形成するが、M₂C中のW含有量は12%に留まり、その含有量が固溶の上限であると推定できる¹³⁾。

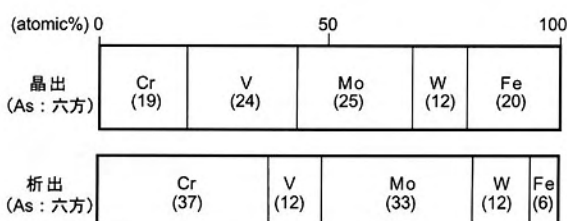


図10 多合金白鑄鉄における各種M₂C炭化物の合金組成; As:鑄放し

図11にM₆C炭化物の合金組成の割合を模式的に示す。焼なまし及び調質により析出したM₆C炭化物は、Feが45~46%、Moが24~27%、Wが13~17%、Crが8~11%、Vが4~5%である。晶出M₂C炭化物から変態したM₆C炭化物はMoとWの総和が35%でありη₂型(M₁₄M₂C)と推定されたが、その組成に比べて析出炭化物はFeが少なくMo、W及びCrが多い。とくに焼なましにより析出したM₆C炭化物のMoとWの総和は44%と高いので、η₁型(M₁₃M₂C)と考えられる。

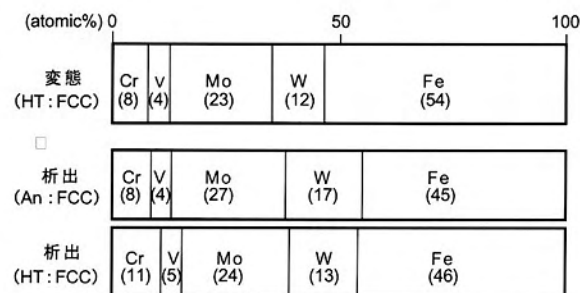


図11 多合金白鑄鉄における各種M₆C炭化物の合金組成; As:鑄放し、HT:調質、FCC:面心立方晶

本合金においてM₇C₃炭化物は晶出しないが、析出ならびにM₂C炭化物からの反応生成物として認められる。Crは他の炭化物形成元素に比べ基地中への固溶が大きく、したがってCrがその生成に主要な役割を果たすM₇C₃炭化物の析出を促進しているものと考えられる。しかし、前述のとおり鑄放し及び調質試料と焼なまし試料ではその形状が異なる。これは、前者は凝固時の過冷状態から析出したために斜方晶のある特定の方に優先的に成長してひも状となり、後者は比較的高温で長時間かけて析出し、その形状は界面エネルギーが小さく安定な球状もしくは擬球状に成長したものと推定される。M₇C₃炭化物の合金組成の割合を図12に示す。主な合金組成はいずれもCr、Feであり、その合計は85~95%に達し、残りは少量のV、Mo、Wとなる。炭化物の型及び詳細な合金組成は生成の過程で若干異なっても、結晶構造は変わらずいずれも斜方晶である。鑄放し状態で析出しているM₇C₃炭化物はCrが42%、Feが48%とほぼ変態した炭化物と近いが、焼なまし時に析出したものはCrが56%と多く、一方調質時のものは逆にFeが75%と著

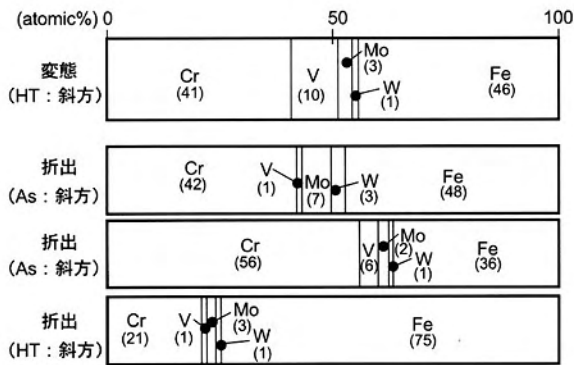


図12 多合金白鑄鉄における各種 M_7C_3 炭化物の合金組成；As:鑄放し、An:焼なまし、HT:調質

しく増加し、 M_7C_3 炭化物は生成した条件でCrとFeの比率が大きく変化することが判明した。このことは高クロム鑄鉄における共晶 M_7C_3 炭化物中のFeとCrの割合が含有するCr量にほぼ比例して大幅に変化することとよく対応する。

また、本合金には約5mass%のCoが含有されているが、いずれの炭化物にも含有されておらず、ほとんどが基地中に分配されたことより晶出及び析出炭化物に影響しないと考えている。

5. 結言

Fe-2%C-5%Cr-5%V-5%Mo-5%W-5%Co (各々mass%)の多合金系白鑄鉄の炭化物の形態と合金組成について、鑄造時および熱処理による変化を調査し、次の結果が得られた。

- (1) 凝固時は面心立方晶の粒状MC炭化物と六方晶の板状 M_2C 炭化物が晶出する。
- (2) 晶出したMC炭化物はその後の熱処理によっても変化しない。一方、晶出 M_2C 炭化物は熱処理において基地の γ -Feと反応し、晶出時の形状をほぼ保ちながら面心立方晶の M_6C 、斜方晶の M_7C_3 及び面心立方晶のMC炭化物に変化する。この変化は加熱時間の経過とともに進み、原子移動が容易な高温に加熱することにより促進される。
- (3) 鑄放し時にはMC、 M_2C 及び M_7C_3 炭化物、焼なましでは M_6C 及び M_7C_3 炭化物、そして調質ではMC、 M_6C 及び M_7C_3 が析出する。
- (4) 晶出したMC炭化物の合金組成はVが約60atomic% (%)と主体をなし、残りをFe、Mo、Cr、Wの順で含有する。変態したMC炭化物の成分組成もVを中心である。析出したMC炭化物は主に面心立方晶であり、一部鑄放し時には六方晶が加わる。いずれの成分組成もVを中心とし、晶出及び変態したMC炭化物とも基本的に同じである。なお、面心立方晶の析出炭化物はVが多く、Feが少ない。

- (5) 晶出 M_2C 炭化物の合金組成はV、Mo、Cr、Feをそれぞれ20~25%、Wを約12%含有する。鑄放し時に析出する六方晶の M_2C 炭化物はCr、Moが各35%程度と多く、V、Wが各12%にFeを少量含有する。
- (6) M_2C 炭化物より変化した M_6C 炭化物はMo、Wを合計で約33%、Feを約50%含有し、残り11%がCrとVであり、 η_2 型(M_4M_2C)型の複炭化物であると考えられる。焼なまし時及び調質時に析出する面心立方晶の M_6C 炭化物は、晶出炭化物と類似した組成を示すが、Feが45%、MoとWの総和が44%であり、 η_1 型(M_3M_2C)と推定される。
- (7) 変態で生成した M_7C_3 炭化物はCr、Feが合計で90%近く含有する。析出した M_7C_3 炭化物は鑄放し及び調質試料ではひも状、焼なまし試料では粒状と異なる形状を呈し、Cr、Feを中心にその含有比率を変えるが、結晶構造はいずれも斜方晶である。
本稿は2005年8月14日~17日にブラジルSão Paulo市で開催された国際会議「Abrasion2005」における講演内容を和訳し、加筆したものである。

参考文献

- 1) Y.Sano, T.Hattori, M.Haga: ISIJ International, 32-11(1992), p1194-1201.
- 2) M.Hashimoto, S.Otomo, K.Yoshida, K.kimura, R.Kurahashi, T.Kawakami, T.Kouga: ISIJ International, 32-11(1992), p1202-1210.
- 3) 橋本光生, 川上保, 小田高士, 倉橋隆朗, 保木本勝利: 新日鉄技報, 356(1995), p76-83.
- 4) 橋本光生, 久保修, 笹栗信也, 松原安宏: 鑄造工学, 75-5(2003), p317-324.
- 5) 橋本光生, 久保修, 笹栗信也, 松原安宏: 鑄造工学, 76-3(2004), p205-211.
- 6) M.Hashimoto, O.Kubo, Y.Matsubara: ISIJ International, 44-2(2004), p372-380.
- 7) 武宏強, 笹栗信也, 橋本光生, 松原安宏: 69-11(1997), p917-923.
- 8) H.Fredrikson, M.Hillert, M.Nica: Scandinavian Journal of Metallurgy, 8(1997), p115-122.
- 9) M.Boccalini Jr., V.T.Z.Maziero, A.V.O.Correa: Proc. of Abrasion 2002, JFS-Kyushu Br., Fukuoka, (2002), p217-228.
- 10) H.J.Goldschmit: Interstitial alloys, Butterworths & Co., London, (1967), p88-114.
- 11) 松原安宏, 笹栗信也, 本多善興, 武宏強, 橋本光生: 鑄造工学, 66-11(1994), p815-821.
- 12) 山本郁, 古吟孝, 原川俊郎, 村井典子, 桑野正司, 大城桂作: 鑄造工学, 72-2(2000), p90-95.
- 13) 橋本光生, 久保修, 笹栗信也, 松原安宏: 鑄造工学, 75-7(2003), p479-486.