

## 技術資料



## Technical Data

## SKD61 の粒界炭化物の来歴と衝撃特性におよぼす影響

河野正道\*

## History of Carbide at Grain Boundary and Its Influence on Impact Property of SKD61

Masamichi KAWANO

**Synopsis**

The carbide precipitation behavior of SKD61 during cooling from 1250 °C and its influence on impact property after quenching at 1030 °C were investigated. Carbide precipitates at the austenitic grain boundary below 950 °C with a cooling rate  $X$  of lower than 10 °C/min. Grain boundary carbide that precipitates during cooling from 1250 °C remains after quenching at 1030 °C. A large amount of grain boundary carbide under the condition of  $X$  equals 1 °C/min leads to low impact value with a very coarse fracture surface. On the other hand, the case of  $X$  equals 100 °C/min gave a high impact value with a fine fracture surface. In order to attain high impact property in actual dies and molds, it could be assumed that a cooling rate of over 10 °C/min is required below 950 °C in the cooling process after hot forming of materials.

**1. 緒言**

大割れによって早期寿命となった SKD61 のダイカスト金型を調査すると、炭化物が結晶粒界でネットワーク状に分布していることがある。このような粒界炭化物は亀裂の起点や伝播経路となるため、粒界炭化物が顕著な金型は衝撃値が低い、高衝撃値化による大割れ回避<sup>1)</sup>には、粒界炭化物を生じさせないことが必須となる。

一般には、粒界炭化物は焼入れの高温域で析出すると認識されている<sup>2)~5)</sup>。このため、金型の焼入れにおいては、高温域を急冷して粒界炭化物の析出ノーズを回避する方案が指向される。しかし、高温域の急冷には、高い熱応力が金型の焼入れ変形を増大させるという問題がある。金型の組織と形状とともに適正化するには、高温域の冷却が炭化物形態におよぼす影響を正しく理解した上で、焼入れ工程を設計する必要がある。

既に著者らは、焼入れの高温域が 1 °C/min の緩冷であっても炭化物が粒界でネットワーク状には析出せず、衝撃値も高いことを明らかにした<sup>6)</sup>。また、ダイカスト金型の焼入れでは高温域冷速が 3 °C/min 以上と見積もられる。これらのことから、焼入れの高温域で粒界炭化物は析出しないと結論付けられよう。粒界炭化物は焼入れ前の段階で既に存在しており、それが焼入れ後に残留した可能性が高い。粒界炭化物の析出過程を明確化し、析出が回避される条件を定量化することは、ダイカスト金型の寿命確保において重要である。

以上の経緯から、本報では粒界炭化物の析出挙動と衝撃特性への影響を 3 ステップで調査する。第 1 ステップでは金型用素材の熱間加工後の冷却に着目し、緩冷によって粒界炭化物が析出することを確認する。第 2 ステップでは金型の焼入れを想定し、焼入れ前の粒界炭化物を追跡する。第 3 ステップでは熱間加工を模擬した加熱後の冷速を変化させ、焼入れ後の衝撃値を評価する。

2018年9月18日 受付

\* 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

## 2. 実験方法

### 2. 1 供試材

Table 1 に示す成分の SKD61 を用いた。実験では金型の製造工程を想定し、熱間加工模擬-中間熱処理-球状化焼鈍(以下、SA という)-焼入れ、をおこなう。熱間加工は鋼塊のバナジウムカーバイド(以下、VC という)が完全に固溶する温度域でおこなわれる。VC 固溶温度には、炭素(以下、C という)、バナジウム、窒素、シリコンの影響が大きい。Thermo-Calc の計算では、Table 1 に示した鋼の VC 固溶温度は 1245 °C であった。そこで、熱間加工を模擬した加熱は 1250 °C とする。

Table 1. Chemical composition (mass%).

| Steel | C    | Si   | Mn   | Cr   | Mo   | V    | N     |
|-------|------|------|------|------|------|------|-------|
| SKD61 | 0.38 | 1.02 | 0.47 | 5.19 | 1.20 | 0.87 | 0.013 |

### 2. 2 炭化物形態の変化と衝撃特性

#### (a) 粒界炭化物の析出条件

粒界炭化物が析出し始める冷速を調査するため、φ4 mm × 10 mm の試験片に Fig. 1(a) の履歴を与える。まず、熱間加工を模擬した 1250 °C から X = 1 ~ 300 °C/min の速度で 800 °C まで冷却する。そして、800 °C における炭化物形態を変化させないように、800 °C からは 300 °C/min の急冷でマルテンサイト化する。

また、粒界炭化物が析出し始める温度を調査するため Fig. 1(b) の実験もおこなう。すなわち、1250 °C から温度 T<sub>F</sub> (800 ~ 1150 °C) までを 1 °C/min で冷却後、T<sub>F</sub> における炭化物形態を変化させないように 300 °C/min の急冷でマルテンサイト化する。

炭化物が析出したかどうかの判定は、オーステナイト(以下、γ という)からの C 排出による硬さ低下とマルテンサイト変態点(以下、M<sub>s</sub> 点という)上昇、旧 γ 粒界の組織観察、によっておこなう。

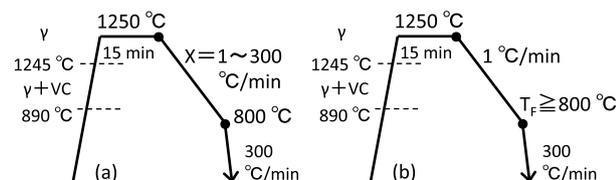


Fig. 1. Experimental conditions that simulate the cooling process after hot working of ingots. VC will precipitate at the austenitic grain boundary. The regions of (a) cooling rate and (b) temperature to precipitate could be evaluated.

#### (b) 焼入れ材への粒界炭化物の残留

10 mm × 10 mm × 20 mm のブロックに、Fig. 2 の温度履歴を与える。まず、熱間加工を模擬した 1250 °C 加熱後の冷却速度を 1 °C/min とし、多量の粒界炭化物を析出させる。次に、中間熱処理(焼ならし、焼戻し)を経て SA をおこなう。SA 材の粒界炭化物をビッカースの圧痕で囲むようにマーキングする。そして、真空焼入れ後にもマーキング部の組織を確認する。すなわち、焼入れの前後で同じ領域を観察し、焼入れによる粒界炭化物の変化を明らかにする。

Fig. 2 の実験では、焼ならしや焼入れの高温域冷却を 300 °C/min 程度の急冷とし、γ からの C 排出(未固溶炭化物の粗大化や新たな炭化物の析出)を防ぐ<sup>6)</sup>。

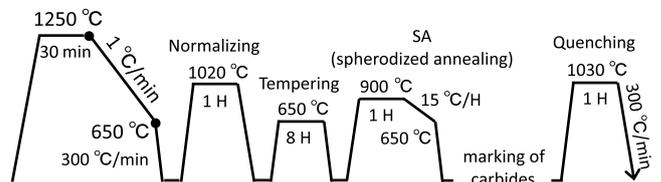


Fig. 2. Experimental condition to track grain boundary carbide. The same area is observed before and after quenching. The cooling rate in the high temperature region of quenching is approximately 300 °C/min to avoid new precipitation of carbide<sup>6)</sup>.

#### (c) 粒界炭化物と衝撃特性

11 mm × 11 mm × 195 mm の角棒に、Fig. 3 の温度履歴を与える。まず、熱間加工模擬の 1250 °C 加熱後は 650 °C まで X = 1 ~ 100 °C/min で冷却する。中間熱処理と SA の後は 1030 °C から焼入れる。焼入れ速度は、高温域を 300 °C/min 程度として γ からの C 排出を防ぎ<sup>6)</sup>、衝撃値に支配的な影響をおよぼす低温域<sup>7)</sup> は約 100 °C/min とした。焼入れ後は、600 °C 付近での焼戻しによって 45.7 HRC に調整する。この角棒から、10 mm × 10 mm × 55 mm の U ノッチ衝撃試験片を作成する。

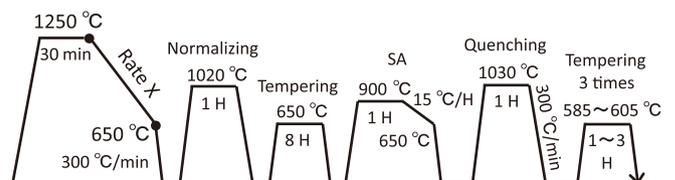


Fig. 3. Experimental condition to evaluate the influence of cooling rate X on impact properties. X is controlled from 1 °C/min up to 100 °C/min. Specimens are treated to 45.7 HRC through a long process with various X.

衝撃試験は室温でおこない、旧 JIS 規格に規定されていた衝撃値（吸収エネルギーを断面積で割った値）を評価する。この値は、現在でも工業的に重要な指標として用いられている。衝撃値と破面から、熱間加工模擬後に析出した粒界炭化物の影響を検証する。

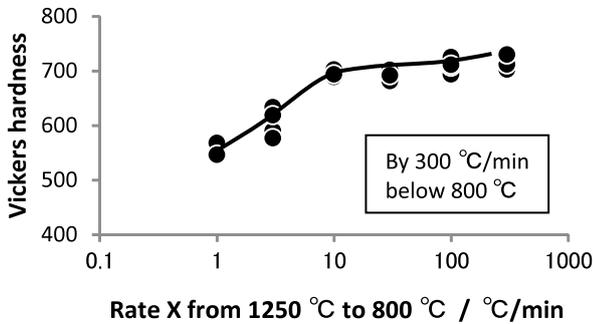


Fig. 4. Influence of cooling rate X on hardness.

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 粒界炭化物の析出

1250 °C から 800 °C への冷速 X が硬さにおよぼす影響を Fig. 4 に示す。800 °C 以下の冷速は 300 °C /min で共通である。硬さは、X = 300 °C /min から X = 10 °C /min にかけて緩やかに低下した後、X < 10 °C /min では急激に低下する。Fig. 5 は、1250 °C から 800 °C への冷速 X が Ms 点におよぼす影響を示す。Fig. 4 に対応し、Ms 点は X = 300 °C /min から X = 10 °C /min にかけて緩やかに上昇した後、X < 10 °C /min では急激に高くなる。マルテンサイト硬さの低下や Ms 点の上昇は、 $\gamma$  から C が炭化物として排出されたことによる。

Fig. 6 は組織におよぼす X の影響を示す。X = 300 °C /min では旧  $\gamma$  粒界に析出物は認められない。X = 30 ~ 10 °C /min では粒界炭化物がわずかに存在する。X  $\leq$  3 °C /min では粒界炭化物が目立つようになる。Fig. 4 ~ 6 より、粒界炭化物が顕著になる範囲は X < 10 °C /min であることが判明した。以下では、析出温度域を検証する。

Fig. 7 は、1250 °C から温度  $T_F$  までを 1 °C /min で冷却し、 $T_F$  から 300 °C /min で急冷した場合の硬さを示す。950 °C  $\leq T_F$  では硬さの変化は非常に小さく、 $T_F < 950$  °C で急激に硬さが低下する。Fig. 8 はこの時の Ms 点を示す。Ms 点は  $T_F < 1100$  °C で上昇し始め、 $T_F < 1000$  °C では著しく高くなる。

Fig. 9 は組織におよぼす  $T_F$  の影響を示す。 $T_F = 1150$  °C では旧  $\gamma$  粒界に析出物は認められない。 $T_F = 950 \sim 1000$  °C では粒界炭化物がわずかに存在する。 $T_F \leq 900$  °C になると粒界炭化物が目立つようになる。Fig. 7 ~ 9 より、X = 1 °C /min の場合に粒界炭化物の析出が顕在化する温度域は 950 °C 未満であることが判明した。

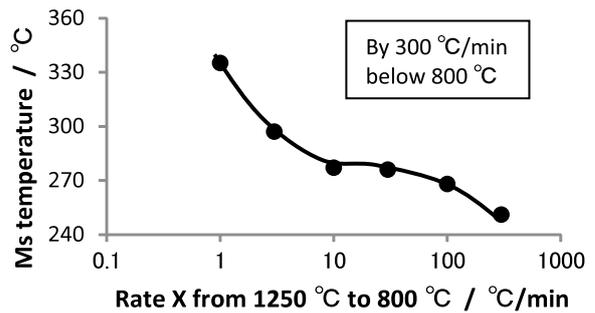


Fig. 5. Influence of cooling rate X on martensitic transformation temperature.

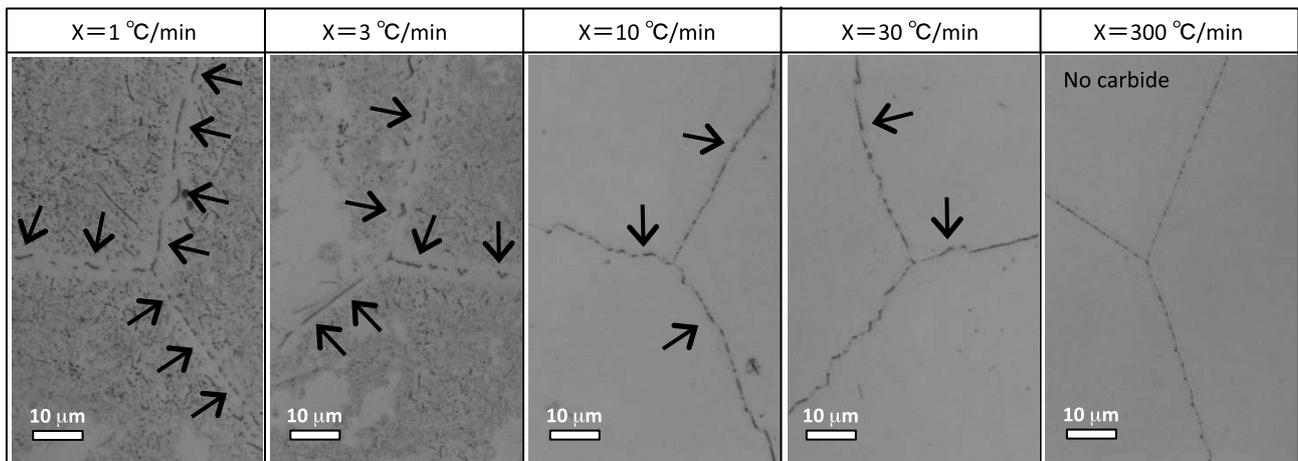


Fig. 6. Influence of X on microstructure. Arrows indicate carbide along the austenitic grain boundary at 1250 °C. A large amount of carbide precipitates under the condition of a cooling rate lower than 10 °C/min.

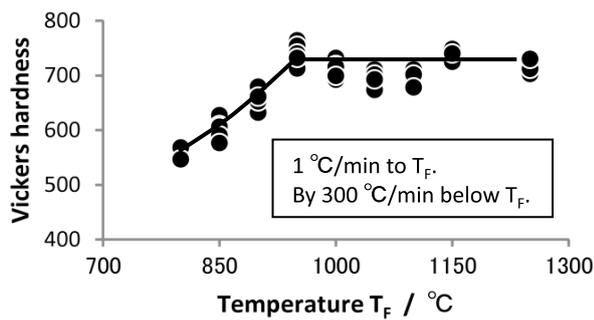


Fig. 7. Influence of  $T_F$  on hardness.

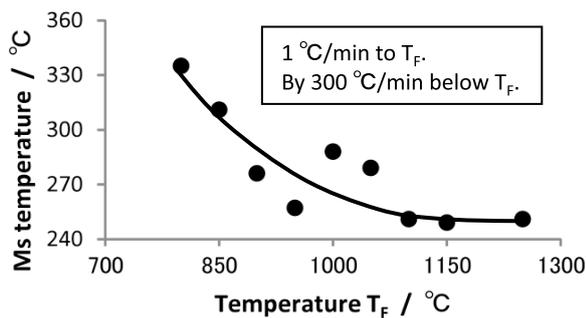


Fig. 8. Influence of  $T_F$  on martensitic transformation temperature.

一方、粒界析出の下限温度は 630 °C 程度と考えられる。630 °C 以下では、C の拡散速度が低下してパーライト変態は著しく遅延する。同様に、粒界炭化物の析出も 630 °C 以下では起こりにくいであろう。

なお、1030 °C 焼入れの場合<sup>6)</sup>と同様に、 $\gamma$  から C が排出されるタイミングを試験片の寸法変化から判断することはできなかった。Fig. 10 は 1250 °C から冷却中の寸法変化を示す。粒界炭化物の析出が顕在化する 950 °C 未満の温度域で、冷却線に膨張や収縮は認められない。

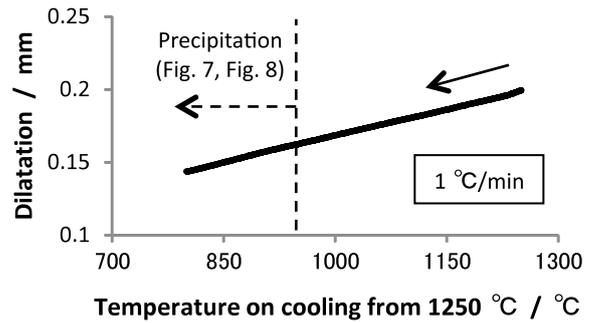


Fig. 10. Dimensional change of specimen.

### 3. 2 粒化炭化物の焼入れ後への残留

焼入れ前後での粒界炭化物の比較を Fig. 11 に示す。SA 材の粒界炭化物をビッカース圧痕で囲んでマーキングし、1030 °C から高温域 300 °C /min 程度で真空焼入れした後に同じ領域を観察した。この冷速では  $\gamma$  から C が排出されない<sup>6)</sup> ため、Fig. 11 の焼入れでは冷却中に炭化物の粗大化や析出は起こらない。焼入れ前後で粒界炭化物の状態は同じである。SA 材の粒界炭化物はそのままの状態焼入れ後に残留することが判明した。

SA 材の粒界炭化物は、熱間加工模擬後の 1 °C/min 冷却中に析出したものである (Fig. 2, Fig. 7~9)。このため、粗大な  $\gamma$  結晶粒の痕跡を示すネットワーク状に粒界炭化物は分布する。

先述の通り、供試材の VC 固溶温度は 1245 °C である。したがって、熱間加工を模擬した工程で析出した粒界炭化物は、以降の 1245 °C 未満で実施される熱処理 (1020 °C 焼ならし、900 °C SA、1030 °C 焼入れ) では消失しなかったと判断される。

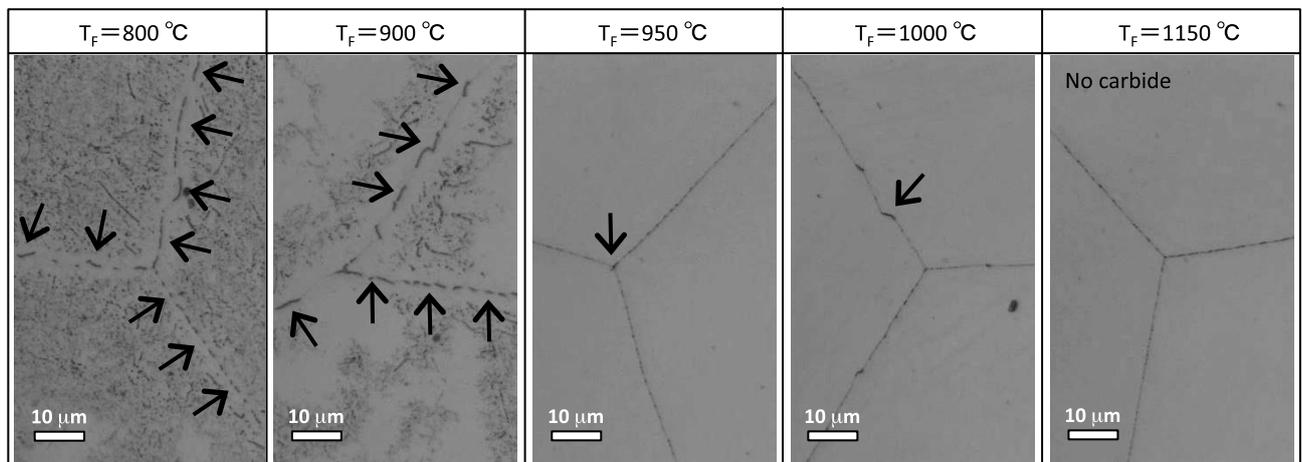


Fig. 9. Influence of  $T_F$  on microstructure. Cooling rate from 1250 °C to 650 °C is 1 °C/min. Arrows indicate carbide. A large amount of carbide precipitates below 950 °C.

Fig. 11 における焼入れ後の組織を金型の破壊調査で見た場合、「粒界炭化物は焼入れの高温域で析出<sup>2)~5)</sup>した」と誤認する可能性が極めて高い。実生産では焼入れ前後で同じ領域を観察しないためなおさらである。本報では、粒界炭化物の来歴が「焼入れ時の析出ではなく<sup>6)</sup>、SA 材からの残留物である」ことを明らかにした。

以下では、焼入れ後に残留した粒界炭化物（熱間加工模擬後の緩冷中に析出したもの）が衝撃特性におよぼす影響を検証する。

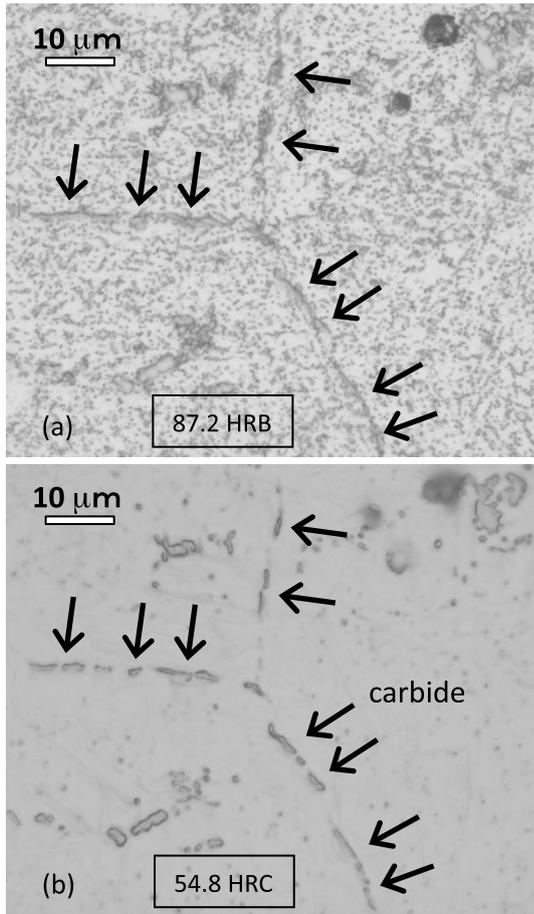


Fig. 11. Carbide morphology in same area (a) before and (b) after 1030 °C quenching. Quenching rate at high temperature region is approximately 300 °C/min.

### 3. 3 粒界炭化物と衝撃特性

Fig. 12 は 45.7 HRC 調質材の衝撃値におよぼす X の影響を示す。X は熱間加工を模擬した 1250 °C 加熱後の 650 °C までの冷速である。650 °C 以下は 300 °C /min の急冷である。以降、試験片は中間熱処理と SA を経て

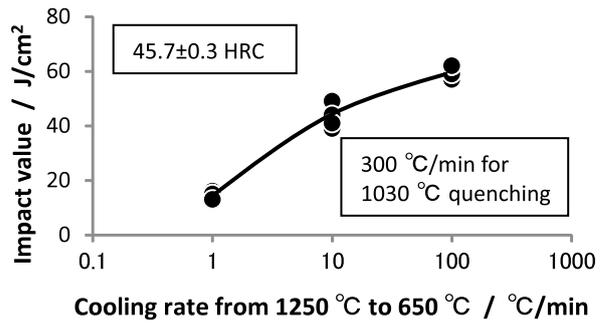


Fig. 12. Influence of cooling rate from 1250 °C to 650 °C on impact value.

1030 °C から約 300 °C /min で急速焼入れされた（低温域も 100 °C /min 程度の急冷）。X の減少につれて衝撃値は低下し、X = 1 °C /min では金型の大割れ回避に必要<sup>1)</sup>とされる 20 J/cm<sup>2</sup> 以上を確保できない。

Fig. 13 は破面の外観を示す。低衝撃値であった X = 1 °C /min は、粗大な結晶粒が脱落したような非常に粗い破面を呈している。一方、衝撃値が約 60 J/cm<sup>2</sup> と高かった X = 100 °C /min は、破面が微細であることから理想的な衝撃特性と言える。X = 10 °C /min は衝撃値こそ 40 J/cm<sup>2</sup> 程度とかなり高いが、やや破面が粗い。特に、亀裂の起点に相当するノッチ底付近では、X = 1 °C /min に類似した状態になっている。X = 10 °C /min の衝撃特性は十分に高いとはいいがたい。良好な衝撃特性を確保するには 10 °C /min < X が必要と考えられる。

Fig. 14 は破面に近い部位の組織である。粒界炭化物は X が小さいほど顕著であり、X = 1 °C /min では Fig. 11 と同等の状態であった。X = 100 °C /min でも、点列状に炭化物の存在する箇所がわずかではあるが確認された。Fig. 13 と Fig. 14 から、粒界炭化物が目立つほど破面は粗くなるのが分かる。

粒界炭化物に起因する粗い破面がダイカスト金型で発生すると、「粒界析出を回避するため、焼入れの高温域を急冷する」対策が指向される。これによって、金型内部でも高温域冷速を 30 °C /min 程度までは大きくできる。しかし Fig. 13 では、焼入れの高温域が 300 °C /min 程度と「実際の金型では達成困難な急冷」であるにもかかわらず、破面が粗い低衝撃値の水準は発生した。

本報の結果から判断すれば、粗い破面への対策を講じるべき工程は「熱間加工された金型用素材の冷却過程」である。具体的には、熱間加工後に 950 ~ 650 °C の温度域を 10 °C /min を超える速度で冷却すれば衝撃特性が高位安定化すると考えられる。

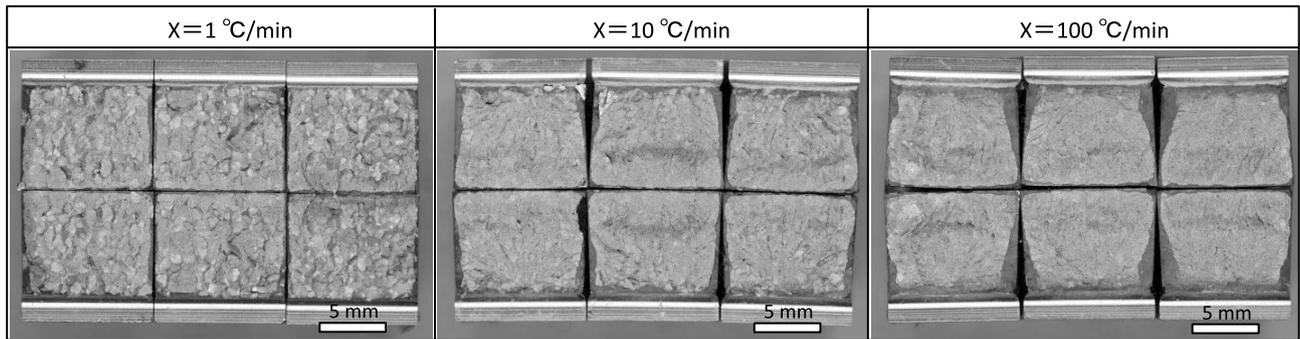


Fig. 13. Appearance of fracture surface on impact test. Reference back to Fig.3, specimens were cooled by X from 1250 °C to 650 °C. Then quenching was performed at 1030 °C with rapid cooling.

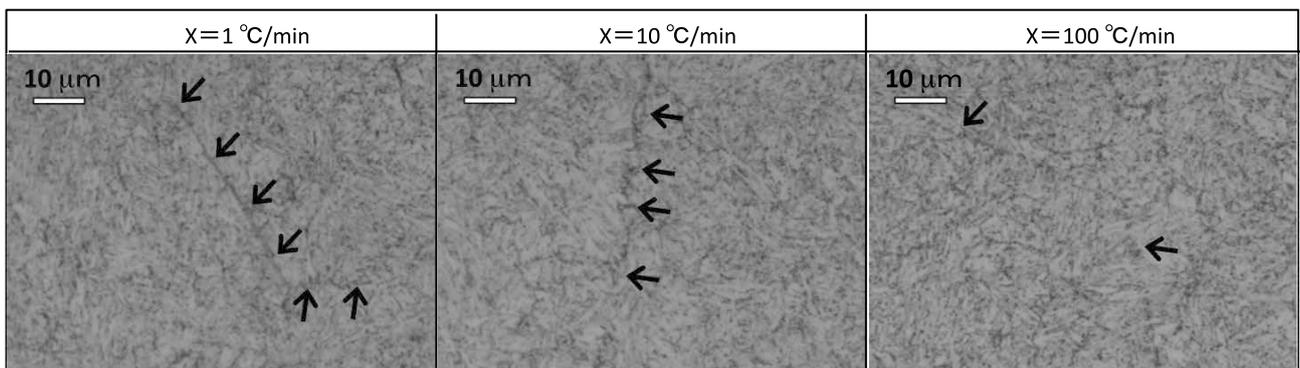


Fig. 14. Microstructure of specimens shown in Fig. 13. Arrows indicate carbide along the austenitic grain boundary at 1250 °C.

## 4. 結 言

SKD61の焼入れ材に観察される粒界炭化物の来歴、粒界炭化物の析出を回避して衝撃特性を高位安定化する条件、の2点を検証し、以下の知見を得た。

1. SA材の粒界炭化物は、その状態を保ったまま1030 °C焼入れ後に残留する。焼入れ後の組織だけを見ると、粒界炭化物は焼入れの高温域で析出したと誤認しやすい。
2. SA材の粒界炭化物は、熱間加工を模擬した1250 °C加熱後の冷却中に析出したものである。
3. 1250 °Cからの冷却中、950 °C未満の温度域を10 °C/min未満で冷却すると粒界炭化物の析出が顕在化する。
4. 1250 °Cから650 °Cの冷速Xが1 °C/minであると、粒界炭化物が顕著になる。この結果、1030 °C焼入れ後は衝撃値が20 J/cm<sup>2</sup>未満と低く、非常に粗い破面を呈する。X=100 °C/minの場合、約60 J/cm<sup>2</sup>の高衝撃値で破面は微細である。X=10 °C/minでは衝撃値は40 J/cm<sup>2</sup>程度と良好であるが、破面はやや粗い。
5. 得られた知見を金型の製造工程に当てはめれば、衝撃特性を高位安定化するには、金型用素材の熱間加工後の冷却を適正化する必要がある。具体的には、

950～650 °Cの温度域を10 °C/minを超える速度で冷却すれば良いと考えられる。

(文 献)

- 1) 井上幸一郎, 大藤孝, 市岡雄二, 荒木利彦: 電気製鋼, 76(2005), 4, 287.
- 2) 西田純一: 素形材, 55(2014), 2, 29.
- 3) 田部博輔: 型技術, 19(2004), 7, 92.
- 4) 横井大円, 清水敬介, 春名靖志: 山陽特殊製鋼技報, 15(2008), 1, 53.
- 5) 日原政彦: ダイカスト用金型の寿命対策, 日刊工業新聞社(2003), 74.
- 6) 河野正道, 渡辺憲一: 電気製鋼, 88(2017), 1, 45.
- 7) 渡辺憲一, 北川利博, 河野正道, 大藤孝: 2011型技術者会議講演論文集(2011), 200.



河野正道