

- /30) 81. 137 (英文).
- 4) 澤村 宏, 盛 利貞: 深瀬 徹, 山本俊二: 鐵と鋼, 38 (1952) 237. 6) 日本鐵鋼協會編: 鐵鋼要覽 (1948) 188. (昭和 27 年 12 月寄稿)
- 5) 澤 村宏, 盛 利貞: 京大工學部紀要, 14 (1952)

高速度鋼の Ms 點に及ぼす合金元素の影響に就いて

(昭和 27 年 11 月本會講演大會にて講演)

岡 本 正 三*・小 高 良 平**

INFLUENCE OF ALLOYING ELEMENTS ON THE Ms TEMPERATURE OF HIGH SPEED STEEL

Masazō Okamoto, Dr. Eng. and Ryōhei Odaka

Synopsis:

The Ms temperature due to additional elements of high speed steels having the base composition of 18-4-1 type was studied dilatometrically, and the relationship between the Ms temperature and the chemical composition of the austenite at the hardening temperature was discussed.

Ms temperature of the steel was lowered gradually as each content of carbon, tungsten, chromium or molybdenum was raised, and was almost independent from the content of aluminum, while with addition of vanadium, titanium or boron, Ms temperature is raised significantly, and was raised with cobalt content up to 6%, then lowered with more cobalt addition.

The effects of carbon, vanadium, chromium and titanium were presumed to be attributed to the variation in the amount of carbide $M_{23}C_6$, and these of tungsten and molybdenum were probably caused by the variation in the amount of carbide M_6C . The effect of cobalt was presumed to be related with the solubility change in the austenite of the other alloying elements which was caused by the cobalt addition.

I. 緒 言

熱處理論の進展に伴つて鋼の Ms 點は學問的意義と共にその實用的重要性も亦強調されて來た。特に近年提唱されている martempering なる熱處理法を利用するにはその鋼の Ms 點に關する知識が不可缺で、出來ればその化學組成及び熱處理條件から Ms 點を豫知し得ることが望ましく、低合金鋼に關してはその Ms 點と合金元素量との關係に就て既に幾つかの研究が報告されている。高速度鋼に於ても従來の熱浴焼入に代つてこの martempering を適用することが出來、むしろその適用が有利であると考えられるが測定上の困難の爲にその Ms 點に關する研究は極めて少く、且つそれも特定の鋼種のみを對象としている。併し高速度鋼は多種類且つ大量

の合金元素を含有するので、特定組成の鋼に就いてのみでなく、これら各種元素の Ms 點に及ぼす影響を系統的に調べることを望ましい。

著者等は熱浴焼入後膨脹計を利用する方法に依つて、18-4-1 型高速度鋼の Ms 點を測定して、C, W, V, Cr, Co その他の各種合金元素量の影響を調べ、併せて焼入温度に於けるオーステナイトの化學組成との相關性をも考究した。

II. 試料及び實驗方法

C 0.8%, W 18%, Cr 4% 及び V 1% の標準的

* 東京工業大學金屬工學教室, 工博

** 東京工業大學金屬工學教室, 工博

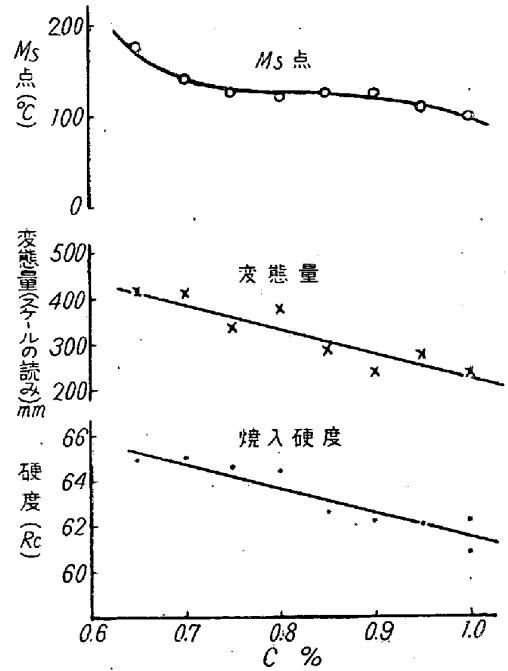
18-4-1 型組成を中心として、C, W, Cr, V, Mo, Co 及び更に Al, Ti, B 等の含有量を異にする多くの試料を熔製して Ms 點を測定し、これらの元素それぞれの影響を調べた。各試料は 0.91% C の炭素鋼(Sup. 4), 4.81% C のフェロカーボン、電解鐵、フェロタンゲステン、金屬 Cr、フェロヴァナジウム等を主原料とし、必要に応じてフェロモリブデン、金屬 Al、金屬 Co、フェロチタン(20% Ti, デルミット製)、フェロボロン(10% B, テルミット製)等を添加 40gr ブタンタン爐にて熔製し 0.1% Si にて脱酸した後 5mmφ の金型に鑄造し、1000°C 1hr の真空焼鈍を施し 4mmφ × 70mm の丸棒に仕上げて測定に供した。試料の化學分析は行なかつたので、以後各試料の合金元素量は配合組成を以て示す。オーステナイト化處理は、B を添加した場合の一部を除いて、1280°C 3分に一定し、タンマン爐中に熔融せる BaCl₂ 浴に浸漬し加熱した。斯かる鑄造材を用いて得た結果の信頼性に就いては尙疑問無しとしないが、焼鈍及び焼入加熱時間を充分長く採つた爲、試料の焼入組織は稍々粗大化したものもあるが、極めて均一で偏析は認められなかつた。従つて、Ms 點に對する各元素の影響を知るには充分であると考えらる。

Ms 點の測定には熱浴焼入後示差熱膨脹計を利用する方法に據つた。即ち 1280°C より一旦 600°C の鉛浴中に焼入し、同温度の膨脹計に取りつけて空冷し、マルテンサイト變態に伴う異常膨脹を測定して Ms 點を決定した。空冷に際して試片の温度と熱電對の温度とのずれを極力避ける爲、石英管製の保持器を用い、且つ熱電對は中性體と同じ Baro's metal (Ni-Cr 10%) の 4mmφ × 45mm の丸棒の一端に 2.5mmφ × 5mm の孔を穿ちその中に挿入して、この丸棒ごと石英管製保持器中に装置した。

III. 實驗結果

(1) C の影響

高C型高速度鋼に於けるCは、オーステナイト化に際して素地中に固溶し鋼に焼入硬化性を與えと共に、一部は各種合金元素と結合して炭化物を形成し、工具鋼としての性能に最も重要な役割を演じている。W, Cr 及びVを前記の如くそれぞれ 18-4-1 に一定しCを0.65~1.00%まで變えて Ms 點を測定したが、第1圖はC量と Ms 點並びに Ms~20°C の變態膨脹量、焼入硬度の關係を示す。Ms 點はC量の増すと共に多少の緩急はあるが、概して次第に降下して行く。0.8% C の場合の Ms 點は約 120°C である。而して變態に伴う膨脹量及び焼



第1圖 C の影響
オーステナイト化處理 1280°C—3分

入硬度も Ms 點の變化に對應してC%と共に次第に減少している。即ちC含有量が増加すると Ms 點は降下し、それに伴つて常温に於けるマルテンサイト量は減少して逆に残留するオーステナイト量が増加することを示すものと考えられる。

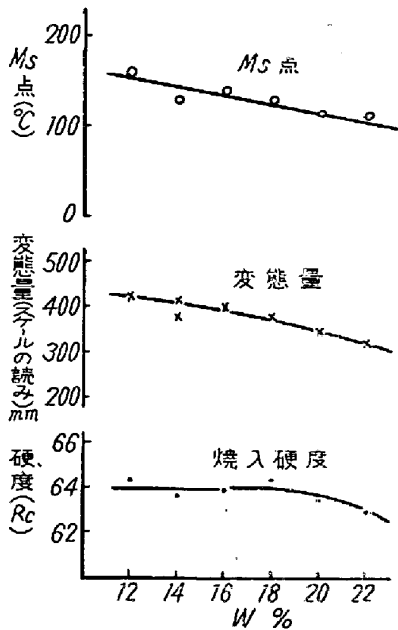
(2) W の影響

W はオーステナイト化に際し、その約半量は素地中に固溶して鋼に焼入軟化抵抗をもたらずと共に、他は (Fe, W)₆C なる複炭化物として残留し、切削性能の向上に寄與する。低 W 型高速度鋼の實用性をも考慮して、12~22% の範圍で W の効果を調べた結果を第2圖に示す。W量の増加と共に Ms 點は徐々に降下し、變態量、焼入硬度共に Ms 點の變化に對應して減少して居り、Cの場合と同様に残留オーステナイト量の増加を示すものと考えられる。

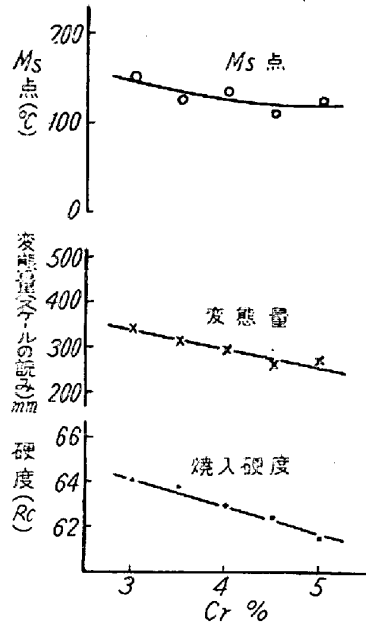
(3) V の影響

V はオーステナイト中にも相當量固溶するが、殘部は非常に硬い炭化物を形成して粒の粗大化を妨げると共に鋼に磨耗抵抗を與える。0~3% のVを添加したところ、第3圖の如く Ms 點は急激に上昇し、3% V では200°C を越えて居り、變態量、焼入硬度共に著しく増加して残留オーステナイトの減少を示している。而してV量の少いところで變態量が著しく少く、焼入硬度亦著しく低いことは注目に値する。

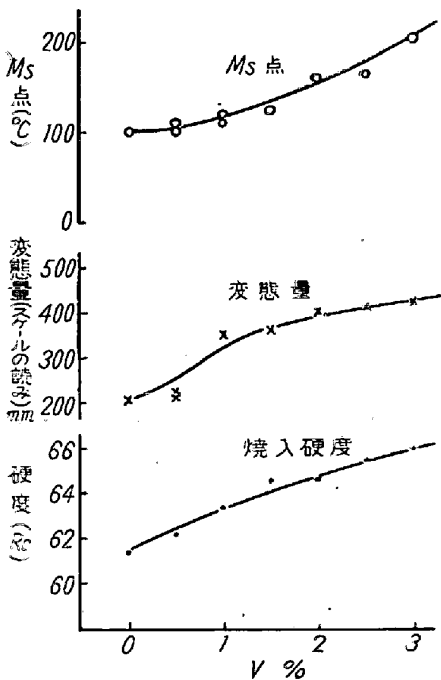
(4) Cr の影響



第2圖 W の影響
オーステナイト化處理 1280°C—3 分



第4圖 Cr の影響
オーステナイト化處理 1280°C—3 分



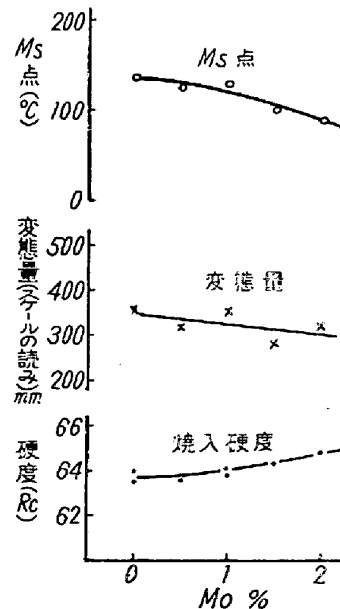
第3圖 V の影響
オーステナイト化處理 1280°C—3 分

後述する如く、Cr は $Cr_{23}C_6$ なる炭化物を形成するが、オーステナイト化すると殆ど完全に素地中に固溶し高速度鋼の優れた自硬性はこの炭化物の溶解に依つて素地に供給されるC及びCrに負う所最も大であるとされている⁹⁾。3~5%のCrの影響を調べた結果は第4圖の如く、Crの増加と共にMs點は僅かに降下し、變態量、焼入硬度共に減少して殘留オーステナイトが増加す

るものと考えられる。

(5) Mo の影響

Mo は W と良く似た効果を持つと云われて居るが、0~2%のMoを添加したところ第4圖の如くやはり僅かにMs點は降下し變態量もこれに對應して若干減少する傾向を示しているが、焼入硬度は逆にMo量と共に僅かながら高くなつて居る。

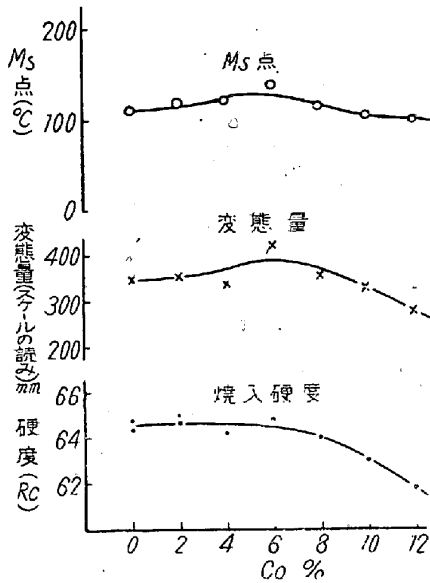


第5圖 Mo の影響
オーステナイト化處理 1280°C—3 分

(6) Co の影響

Co は切削性能を向上する上に有効な元素で、主とし

て素地中に固溶し焼入に際してはオーステナイトを多量に残留せしめる傾向のあることはよく知られている。著者等も多量の Co を含む高級高速度鋼の實用性を考慮して、0~12% の Co を添加して Ms 點を測定したが、その結果を第6圖に示す。Ms 點は 6% 附近で稍々高くなつて居り、變態量もこれに對應しているがそれ以上では若干 Ms 點は降下し、變態量、硬度とも減少して高 Co 型の特徴を示している。



第6圖 Co の影響
オーステナイト化處理 1280°C—3 分

(7) Al の影響

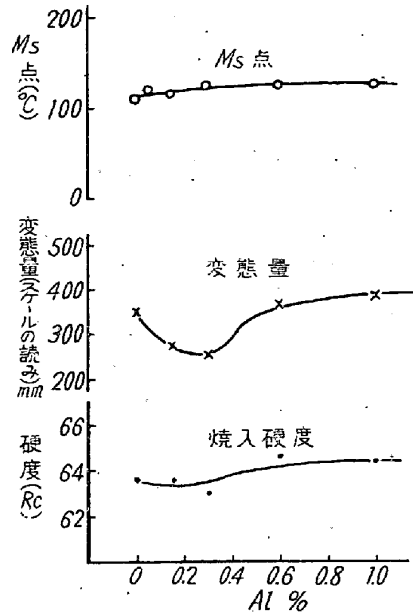
著者の一人は先に含 Al 低 W 高速度鋼に關する研究を報告したが、高速度鋼に Al を添加した場合その効果に就ては殆ど知られていない。第7圖は 0~1% の Al の影響を示したもので、Ms 點は Al 量に殆ど無關係に約 110~120°C にあるが、變態量は 0.3% Al 附近で最小となりそれ以上では再び増加して Ms 點との對應性を欠いている。焼入硬度も變態量と似た傾向を示すが餘り顯著ではない。

(8) Ti の影響

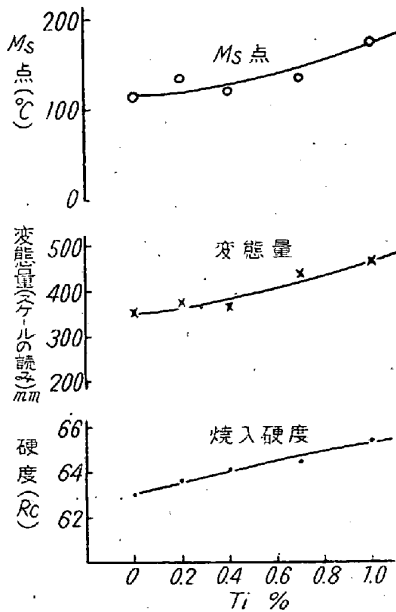
Ti は強い炭化物形成元素であり V と類似の効果を持つのではないかと考えられるが、第8圖の如く 0~1% の Ti の添加は明かに Ms 點を上昇させ、又變態量、焼入硬度の何れをも若干増加させ恰も V と同様の影響を示している。

(9) B の影響

近年低合金鋼に對して B を添加することは焼入性を増し、合金元素を節約する上に極めて有効であることが見出され、次第に實用化されつゝある。高速度鋼に對する



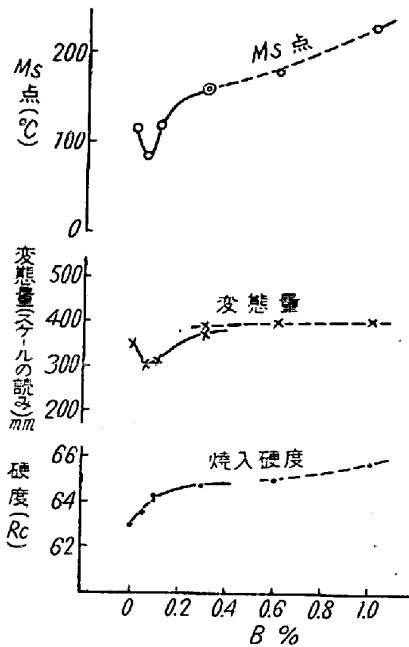
第7圖 Al の影響
オーステナイト化處理 1280°C—3 分



第8圖 Ti の影響
オーステナイト化處理 1280°C—3 分

B の効果に就ては餘り報告を見ないが、Gill 等⁵⁾に依れば高速度鋼中の C の一部をこの B で置換することが出来るけれども、B が 0.25% 以上に達すると著しく脆性を増して鍛造困難になると述べている。著者等は 0~1% B を添加して Ms 點を測定し焼入硬度、顯微鏡組織等の變化を調べた。B を添加すると合金の熔融點が急激に降下するので 0.3% B 以上ではオーステナイト化處理を 1200°C 3 分に下げた。併し、尙 0.6% 及び 1.0% B の試料中には若干の共晶組織が現われて居た。測定の結果

は第9圖に示す如く Ms 點は 0.05%B 以上で著しく上昇し、變態量及び硬度は顯著ではないが概ね Ms 點に對應して増加している。尙、高Bの試片を 550~600°C に焼戻すと極めて脆くなり、ロックウェル硬度を測定する際その履歴の周圍に網狀の龜裂が認められた。



第9圖 B の影響

オーステナイト化處理 {實線部分, 1280°C-3 分
點線部分, 1200°C-3 分

IV. 考 察

以上の實驗結果に現われた各種元素の影響を本質的に説明することは、現在の段階に於ては極めて困難である。併し、低合金鋼の Ms 點と合金元素量との關係に就いては、近年幾つかの研究が公けにされ、Ms 點はオーステナイト相の化學組成に依つて殆ど支配的に影響されること及びオーステナイト中に固溶せる C, Ni, Cr, Mn, W 等の諸元素は何れも Ms 點を降下させ、就中 C は最も顯著且つ重要な影響を持つてゐること、Si 及び Mo の添加は殆んど Ms 點に影響無く、Al 及び Co は逆に Ms 點を上昇せしめること等の事實が明かにされている。この様な諸元素の効果がそのまま高速度鋼の如き複雑な高合金鋼に當てはまるか否かは尙疑問であるが、マルテンサイト變態なる現象の一般性から各元素のオーステナイト相中に固溶せるものに関する限り、低合金鋼に於けると類似の効果を有するだろうことは推察出来る。併しながら高速度鋼に於ては C その他の元素に飽和しているオーステナイト相と數種の複雑な炭化物とが共存し、或る一つの合金元素量が變化すると炭化物の種

類、量及び組成が變化すると共に必然的にこれと平衡するオーステナイト相の化學組成も變化する。而してオーステナイト相中の C その他の濃度變化の効果が複雑に總合されて Ms 點を上下せしめ、前述の實驗結果の如き影響を招來するのである。

即ち鋼の Ms 點に對する合金元素の影響は、その元素量の變化に伴うオーステナイト相の化學組成の變化と結びつけて考えなければならない。

1950 年 Cohen 及びその共同研究者等⁵⁾は所謂 6-5-4-2 型、即ち、6%W, 5%Mo, 4%Cr 及び 2%V を含む高速度鋼を中心としてその組織に及ぼす C 及び V の影響を詳細且つ定量的に調べ、極めて興味ある事實並に考察を報告している。Mo は種々な點で W と良く類似した効果を示し、互換性のあることは周知の通りで原子量の關係で重量にして W の約半量で良いから、この 6-5-4-2 型に関する結果は 18-4-1 型に就いても充分参考とするに足るものと考えられる。従つて、こゝで彼等の報告に就いて簡単に觸れて見たい。

6-5-4-2 型附近の組成の高速度鋼中に含まれる炭化物としては 3 種類あり、即ち M_6C (Fe_4W_2C , 又は Fe_4Mo_2C を主體とする), $M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$ を主體とする) 及び MC (VC 又は V_4C_3 を主體とする) で、(M は金屬元素の總和を示す) この中、 MC はオーステナイト化溫度を高くしても比較的僅かしか固溶せず、 M_6C はその約半量が固溶し得るが、 $M_{23}C_6$ は最もオーステナイトに固溶し易く、1100°C 以下で完全に消失し、それに伴つてオーステナイトに供給される C 並に Cr がオーステナイトの焼入性に最も大きな影響を持つ。(この様な Cr の効果は Gill 氏等⁶⁾に依つても指摘されている。)而して鋼中の V 及び C 含有量の變化に伴う $Cr_{23}C_6$ 炭化物の量の増減は他の二炭化物のそれに比して最も著しい。即ち、V の増す程、又 C の減少する程、焼鈍状態に於ける $M_{23}C_6$ の量は減少し、爲にオーステナイト化に際して $M_{23}C_6$ の固溶により供給される C 及び Cr 量が少く、オーステナイトの安定度が低くなり、その結果残留するオーステナイト量は少くなることを實證している。換言すれば Ms 點は V 量の増加と共に、又 C 量の減少すると共に上昇するものと考えられ、本實驗に於ける結果と良く符號する。(第1圖及び第3圖)。

次に Cr 含有量の増減に依つて高速度鋼の組織成分がどう影響されるかに就ては、Cohen 等⁶⁾は殆ど觸れて居らず、系統的な研究に俟たねばならないと述べている。併しながら、Cr 量が増加すれば $M_{23}C_6$ の量も多くなるであろうことは推測に難くない。従つて V の効果とは逆

に Cr 量の増加はオーステナイトを安定にし、Ms 點を降下させると考えられ、第4圖の結果を説明することが出来る。

又 W 及び Mo の増加はそれらを主體とする M_6C の量を増すであろうが⁵⁾ この炭化物もオーステナイト温度の高くなるにつれて約半量がオーステナイト中に固溶して、C 及び W 或は Mo を供給することになり、やはりオーステナイトを安定にすると考えられる。従つて第2圖及び第5圖に於て W 或は Mo の増加と共に Ms 點を下降する事實を説明し得る。

Ti は V と同程度に強力な炭化物形成元素であり、且つこの炭化物はオーステナイト化に際して、餘り固溶しない⁹⁾ 點でも V と似て居るから、Ms 點を上昇させることも V の場合と同様に考えて良いであろう。

Co を含む高速度鋼が焼入に際し多量のオーステナイトを残存することは古くから云われて來た。Houdremont 及び Schrader¹⁰⁾ は磁氣測定から残留オーステナイト量を求め、Co 0% では約 22% のオーステナイトが残留するが、Co% と共に次第に増加し 24% Co ではその量は 67% に達すると報告して居る。前述の如く低合金鋼では Co の添加は却つて Ms 點を上昇せしめると云う事實に鑑みて、上の残留オーステナイト量に對する Co の影響は、Co の合金化の直接的結果と考える¹¹⁾ より寧ろ Gudtsov 及び Gelfand¹²⁾ の報告せる如く、Co がオーステナイトに對する炭化物の固溶度を増し、特にオーステナイト中に於ける W の濃度を増すことに基因してオーステナイトが安定になるのであろう。併し乍らこれに對應すべき Ms 點の降下は著者等の實驗に於ては、6% Co 以上に於て現われて居り、0~6% Co の範圍では寧ろ Ms 點が上昇していることに就いては、Co の合金化に依る効果が上の如き他元素の效果に打勝つ爲ではないかと考えられるが、組織成分の化學分析に俟たねば結論を下すことは出来ない。

Al 及び B が高速度鋼のオーステナイト組成に及ぼす効果に就いては全く報告を見ない。第7圖或は9圖に示した如きこれらの元素の影響は、或は脱酸、脱窒などの現象と関係があるのかも知れないが Ms 點の變化がオーステナイト中の C の濃度に依つて支配的影響を受けるとすれば Al はオーステナイト中の C の濃度を左程變化せず、B の増加はこれを急激に減少せしめるのではないかと考えられる。

V. 總 括

高速度鋼に就いて、0.8% C-18-4-1 型の組成を中心

として、C, 0.65~1.00%, W, 12~22%, V, 0~3%, Cr, 3~5%, Mo, 0~2%, Co, 0~12%, Al, Ti 及び B は何れも 0~1% の範圍に於て合金元素量と Ms 點との關係を調べ、併せて焼入温度に於けるオーステナイトの化學組成との相關性をも考究した。主なる結果を要約すれば、

(1) C, W, Cr, Mo の諸元素は何れもその含有量の増加と共に Ms 點を徐々に降下させ、残留オーステナイトも増加し、これらと對應して焼入硬度は Mo の場合を除いて何れも減少する。

(2) Al は Ms 點に殆ど影響無く V, Ti 及び B は Ms 點を著しく上昇せしめる。變態量は Al では約 0.2%, B では約 0.05% 附近で極小を示すが V 及び Ti は著しく變態量を増加せしめ、焼入硬度も概ねこれと平行して高くなる。

(3) Co を添加すると僅かに Ms は上昇し 6% 位で最高となりそれ以上では逆に降下し、それと共に變態量焼入硬度も減少して高 Co 型の特徴を示す。

(4) これら合金元素の效果はそれらの合金化に伴うオーステナイト相の化學組成の變化に基づくものであるが、特にオーステナイト化に際して完全に固溶する炭化物 $M_{23}C_6$ (Cr を主體とする炭化物) の量と密接な關係がある。即ち $M_{23}C_6$ の量が増加すれば、その固溶に依つて供給される C 及び Cr の爲にオーステナイトは安定になり、Ms 點は降下する。C, V, Cr 及び Ti の影響はこれに依つて説明され得る。

(5) W 及び Mo の效果は M_6C (Fe 及び W 又は Mo を主體とする炭化物) の量及びそのオーステナイトに對する固溶度の増加に基因するものと考えられる。

(6) Co の效果はそれ自身の合金化と他元素の固溶度變化との總合結果と考えられるが B 及び Al の効果と共に、今後の研究に俟たねばならない。

(昭和 27 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) Metals Handbook, (1948) 611, A. S. M.
- 2) I. I. Boratski, Metallurg., 14 (1639) No. 3, 56
- 3) P. Payson, and E. J. Klein, T. A. S. M., 31 (1943), 218
- 4) 大和 久, 學位論文 (1947)
- 5) J. P. Gill, G. A. Roberts, H. G. Jhonstin, and Burns George, Tool Steels, (1946), 494. A.S.M.
- 6) D. J. Blickwede, M. Cohen and G. A. Roberts, T. A. S. M., 42 (1950), 1161
- 7) 岡本, 永倉: 日本金屬學會誌, 13 (1949), No. 4,

37. Monatshefte, 13 (1932), 1
- 8) F. Kayser, and M. Cohen, Metal Prog., 61 (1952) No. 6, 79
- 9) K. A. Osipov, Stal [N. S.] 4 (1944), 223., Chem. Abst. 39 (1945) 4848
- 10) E. Houdremont, H. Schrader, Kruppsche
- 11) 佐藤: 工具鋼の熱處理, (1949) 日本金屬學會
- 12) N. T. Guptsov, K. M. Gelfand, Bull. acad. sci., U. S. S. R., Classe. sci. tech. (1947), 93 (Chem. Abst., 41 (1947) 583^d).

鐵鋼中水素分析法の改善

(第39回本會講演大會にて講演)

安 田 洋 一*

IMPROVEMENT IN ANALYTICAL METHOD OF HYDROGEN IN IRON AND STEEL

Yoichi Yasuda

Synopsis:

Analytical method of hydrogen in iron and steel was accomplished in chiefly by Gakushin-Process, but in particulars it have to be improved. The authors studied the method of sampling from molten steel as well as treatment and analysis of the cast samples and concluded as follows.

- 1) Hydrogen contained in molten steel was very diffusible. Therefore, the cast sample must be analysed immediately after sampling or with the gas which captured in the glass-bell by mercury at room temperature
- 2) Scales of the cast sample combined with hydrogen in steels when analysing, and then the analytical value was decreased. So the scales of sample must be grounded off.
- 3) As hydrogen in steel was extracted in the form of methane, it must be analysed. For this purpose, it was convinient and exact that the volume of the residual oxygene was determined by addition of electrolytic hydrogen and then by its explosion.

I. 緒 言

鐵鋼中の水素分析については特殊鋼材の製造に重大な關係があるので、戦前より戦時中にかけて盛に研究され學振第19小委員會に於て各方面の協力によつて、その標準方法として真空加熱抽出法が決定せられその頃の研究によつて大綱は殆ど解決されたのであるが、細部に至つては尙研究改善を要する點がある。學振法決定以後水素分析に關して本邦で行われた主な研究を拾つて見ると末尾の文献の1)~7)に示す如くである。此等の研究を通して見られる事は水素が極めて動き易いガスである爲に分析される迄に次の三段階に分つて試料から分離されるので、此れをそれぞれに於て如何に正確に把握するかと

いう點にある。熔鋼の凝固に際して放出されるガス…第1次遊離ガス²⁾、常溫に於て試料から放出されるガス…第2次遊離ガス³⁾、高温真空中で抽出されるガス…第3次遊離ガス。

第1次遊離ガスに關しては小林⁴⁾小池氏⁵⁾の研究があるが、小林氏の測定では出鋼前に於て4.5cc/100gr、小池氏の測定では0.05~0.3cc/100gr、となつて數値的にはかなり相違するが、此れは壓力の相違 Al 鎮靜の有無等によるもので、小林氏の場合は完全測定と Al 鎮靜後の測定結果の一致する事が示されて居り、小池氏のデータでも極めて著しい差をあたえるものではないので、水素

* 新理研工業株式會社