

低 W 高速度鋼および低 W-Co 高速度鋼における 熱処理と炭化物の挙動について*

(電解分離による高速度鋼の炭化物に関する研究—1)

小柴定雄**・木村 伸***・原田英樹***

BEHAVIOR OF THE CARBIDES AND HEAT-TREATMENT IN LOW-W AND LOW W-Co HIGH SPEED STEELS

(Study on the Carbides in High Speed Steels by Electrolytic Isolation., 1)

Sadao Koshiba, Dr. Eng., Shin Kimura and Hideki Harada

Synopsis:

The report deals with a study on the behavior of carbides in low-W high-speed steel and low W-Co high speed steel.

The total amounts of carbides in the several heat-treated specimens of the high speed steels were determined by electrolytic isolation method.

Chemical compositions and crystalline structures of the isolated carbides were determined by chemical analysis and X-ray diffraction, and the shapes of the carbides were observed by electron microscope, and the following results were obtained.

(1) In annealed states, the amounts of carbides in these steels are about 20~22% wt%, and about 85~95% of the W and V in the steels are concentrated in the carbides, while the most portions of the Si, Mn and Co are dissolved in the matrix. The carbides precipitated in these annealed steels are M_6C , MC and $M_{23}C_6$.

(2) In quenched states, the insoluble carbides in the high speed steels are only M_6C , and it amounts to about 10 wt%, which is the same about 40% of the carbides in annealed state.

(3) The more rises the tempering temperature, the more precipitate the carbides from the austenite. And, especially, the concentration percentage of the special alloy elements in the carbides increases suddenly at the tempering of 575°C, and MC carbide appears in the steel by tempering at above 300°C.

I. 緒 言

鉄鋼中における炭化物の挙動は、その鋼の諸性質に本質的な影響をおよぼすものであることは周知の事柄で、近年電解分離法によつて、この炭化物を鋼中より単独に分離定量して、その挙動を究明する研究がおこなわれてきた。

高速度鋼における炭化物と諸性質との関係については古く Bain Grossmann¹⁾等がまた Kuo²⁾, Goldschmidt³⁾あるいは Cohen⁵⁾等は X線分析によつて高速度鋼中における炭化物の構造、その他を研究しており、わが国では佐藤教授等⁶⁾によつて高速度鋼のみならず他の実用特殊鋼についても詳細なる研究がなされているが、高速度鋼中の炭化物はきわめて複雑であり、その諸性質との関係を究明するためには、さらに多くの研究が必要

である。

本研究では各種の高速度鋼について、各種熱処理と炭化物の挙動を究明し、高速度鋼の諸性質と炭化物の種類形態、構造等との関連性を究明する目的で、低W高速度鋼および低 W-Co 高速度鋼について、各熱処理組織における炭化物を電解分離法によつて鋼中より単独に分離定量し、炭化物の量、化学組成を明かにし、X線回析によつて結晶構造を究明し、さらに電子顕微鏡によつて、その形状を観察した。以下にその詳細をのべる。

II. 実験試料および実験方法

実験に供した試料は2種類の高速度鋼で、その化学組

* 1958年4月本会講演大会(東京大会)にて発表

** 日立金属工業、冶金研究所長 工博

*** 日立金属工業、安来工場冶金研究所

Table 1. Chemical composition of specimens.

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Mo	V	Co
A	0.80	0.21	0.29	0.017	0.003	0.06	4.18	10.91	0.16	1.79	—
B	0.83	0.14	0.49	0.024	0.004	0.05	3.70	12.24	0.23	1.82	4.35

成をしめすと Table 1 のごとくである。

上記試料を 10φ×80mm に仕上げて熱処理した。その熱処理は実際使用にさいして採用されている熱処理条件をもととして、焼鈍は No. A 試料 (低W高速度鋼) では 860~870°C で、No. B 試料 (低 W-Co 高速度鋼) では 880~890°C に 4~5 h 保持しておく、この焼鈍試料を塩浴中で酸化を防止しつゝ 900°C×5mn 予備加熱をおこなったのち、同様に塩浴中にて No. A は 1270°C、No. B は 1280°C にて 2mn 浸漬保持後、油焼入をおこなった。さらに焼戻は両試料とも 300, 500, 575, 650°C および 750°C にて各 1 h 保持したものを電解試料とした。

炭化物の電解分離法としては、電解液として中性のクエン酸ソーダ溶液を使用する。いわゆる P. Klinger, W. Koch の装置があるが、これは本来鉄鋼中の非金属介在物定量を主目的とした装置の応用であつて、鉄鋼中の酸化物、窒化物等も同時に定量できる利点があるが、分離後の炭化物の回収が厄介で、佐藤教授等はこの不便をのぞくため簡単な塩酸法による電解装置を作製され、遜色ない結果を得られている⁷⁾。本研究でもこれを参考としてほぼ同様な装置を用い、種々基礎実験の結果、信頼し得る確信をえたのでこれを応用した。すなわち前述の各熱処理試料の表面を研磨してベンゾールで洗浄したのち、表面積、重量を測定してつぎのごとき電解条件によつて炭化物を電解分離した。

電解条件 電流密度: 10mA/cm²

電解液: 0.2N HCl+5% クエン酸ソーダ溶液

試料寸法: 10mm φ×80mm

電解時間: 20~50 h

また分離した炭化物は、アルカリ処理をおこなつて、ゲル状となつて炭化物に混入するおそれのある珪酸塩などを除去し、アルコール洗浄したのち真空乾燥して以後の実験に供した。

III. 実験結果および考察

前述の実験方法にしたがい、2種類の高速度鋼の各熱処理試料から電解分離法によつて分離抽出した炭化物を化学分析, X線回折および電子顕微鏡によつて、その化

学組成, 結晶構造を究明し, 形状を観察した。

(1) 炭化物の化学分析結果

前述のごとく電解抽出によつて得た炭化物を化学分析によつて、その組成をもとめ、さらにこの化学組成および炭化物量から計算によつてもとめた基質の化学組成をしめすと Table 2 および Table 3 のごとくである。

また高速度鋼試料の硬度と炭化物量との関係を各熱処理状態において比較してみると Fig. 1 および Fig. 2 のごとくであり、各種高速度鋼中に含有される各特殊合金元素が炭化物に濃縮されている比率を炭化物への濃縮率⁸⁾とすれば、この濃縮率と各種熱処理との関係をしめすと Fig. 3 および Fig. 4 のごとくである。

これらの結果から Co を含有する場合と無い場合の鋼種間の差異はほとんどみとめられず、同様の傾向をしめしており

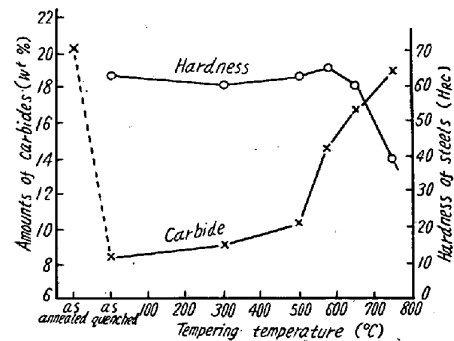


Fig. 1. Relation between tempering temperature and amounts of carbides in steels, hardness of steels. (Specimen No. A)

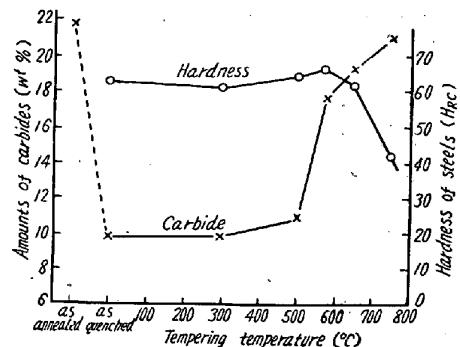


Fig. 2. Relation between tempering temperature and amounts of carbides in steels, hardness of steels. (Specimen No. B)

Table 2. Metallographic analysis of carbides and matrix (No. A)

Heat treatment	Amount of carbides (wt %)	Composition of carbides (%)					Composition of matrix (%)					
		C	Cr	W	V	Fe	C	Cr	W	V	Co	
Annealed at 860~870°C	20.21	4.01	10.88	49.10	7.72	27.36	—	2.48	1.24	0.29	—	
Quenched at 1270°C	8.44	2.73	3.47	26.91	2.09	60.48	0.63	4.25	9.44	1.76	—	
Tempered at	300°C	9.13	4.60	3.95	38.54	2.51	46.75	0.42	4.20	8.13	1.72	—
	500°C	10.24	5.75	4.93	44.14	3.51	37.87	0.23	4.10	7.12	1.59	—
	575°C	14.46	4.64	8.79	46.05	6.38	30.42	0.15	3.40	4.97	1.02	—
	650°C	16.59	4.40	9.02	47.92	7.69	27.27	0.08	3.26	3.55	0.61	—
	750°C	18.80	4.10	10.56	49.53	7.60	26.77	0.04	2.70	1.97	0.44	—

Table 3. Metallographic analysis of carbides and matrix (No. B)

Heat treatment	Amount of carbides (wt %)	Composition of carbides (%)					Composition of matrix (%)					
		C	Cr	W	V	Fe	C	Cr	W	V	Co	
Annealed at 880~890°C	21.75	3.88	8.53	52.55	7.14	25.37	—	2.35	1.04	0.35	5.25	
Quenched at 1280°C	9.80	2.24	2.95	37.64	2.67	49.71	0.68	3.79	9.50	1.73	4.58	
Tempered at	300°C	9.86	4.78	3.13	42.57	2.98	40.61	0.40	3.77	8.93	1.70	4.59
	500°C	10.85	5.85	4.11	46.71	3.96	35.48	0.22	3.65	8.01	1.56	4.63
	575°C	17.54	4.13	7.26	48.30	5.87	27.75	0.13	2.95	4.57	0.96	5.00
	650°C	19.20	4.00	7.56	50.03	7.02	26.96	0.07	2.78	3.25	0.58	5.10
	750°C	21.04	3.87	8.01	51.40	7.09	25.78	0.03	2.55	1.81	0.42	5.21

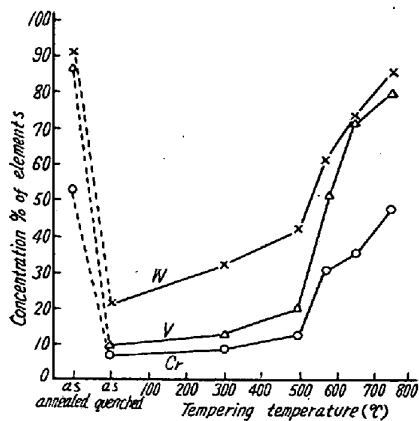


Fig. 3. Relation between tempering temperature and concentration % of elements in carbides. (Specimen No. A)

(i) 焼鈍状態においては、炭化物の組成は W, Fe が主であり、後述するごとくこれらの元素の複炭化物であることを意味し、W 約 50%, Fe 25~27%, Cr 8~11%, V 約 7%, C 約 4% の化学組成で、W, V はほとんど炭化物を形成しており、濃縮率 85~95% である。したがって W 量が若干多い B 試料 (低 W-Co 高速度鋼) が炭化物量も多く、炭化物量は W 量に比例するようである。

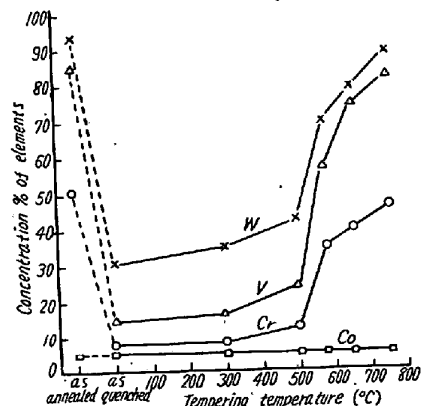


Fig. 4. Relation between tempering temperature and concentration % of elements in carbides. (Specimen No. B)

また単独の三元鋼の場合では、炭化物への濃縮率が、90% 以上をしめす Cr, Mn⁹⁾ 等は、高速度鋼の場合には上記 W, V 等の影響をうけて Cr は 50%, Mn では逆に基質に多く固溶して炭化物への濃縮率は 15~20% にすぎない。なお Si はセメントに固溶しないといわれているが⁹⁾、佐藤氏等は磁気分析¹⁰⁾によつてもその存在をみとめ、本実験でもわずかではあるがみとめられる。これは一部炭化物に包含されたものか、アルカリ処

理不十分による混入のためか、その量等は不明である。また Co は炭化物を形成せず、ほとんど基質に固溶している。

(ii) 焼入によつて焼鈍時における炭化物の約 60% は基質に固溶し、約 40% が炭化物として残存している。また焼入状態では若干の遊離炭素が炭化物中に存在しているのが電子顕微鏡写真でみとめられるが、これは固溶炭素の一部が電解中に包含されたものと考えられ、基質の炭素量¹¹⁾は A 試料で 0.63%, B 試料では 0.68% となつており約 80% が基質に固溶している。すなわち B 試料がわずかに多く炭素を固溶しているが、これは Co の存在により基質への炭素の固溶度を高める結果で、高温強度、焼戻安定性、切削耐久力を高める一因であると従来より述べられている¹²⁾ことに一致する。

(iii) 300~500°C の低温焼戻では炭化物量およびその組成はほとんど変化しないが、C, W のみは焼戻温度の上昇とともに析出量がわずかに増加し、Fe は減少しており、低温においても W と Fe が置換し、より安定な複炭化物を析出する炭化物反応が進行していることを意味する。

(iv) 炭化物量は高速度鋼における二次硬化の最高値をしめす 575°C 付近より急増し、炭化物中の各種合金元素の含有量が増加し、したがつて濃縮率も急増する。とくに炭化物形成元素の一つである Cr, V の含有量が急増している。これはすでに析出している W を主体とする複炭化物にこれら元素の固溶量が急増するのか、あるいは特殊炭化物の析出によるためか、いずれにしてもこれは二次軟化現象の一因と思われる。佐藤¹³⁾、Kuo³⁾氏等も焼戻硬化を特殊炭化物の析出によるものとしている。

(v) さらに高温の焼戻においては、炭化物量は次第に増加して、炭化物中の各元素の含有量とともに焼鈍状態における平衡状態に近づく。しかし Co は熱処理によつてほとんど変化せず、また Mo についてもこれらの試料では含有量低いために焼戻温度との関係は明ら

かでない。

(2) 炭化物の X 線分析結果

前述のごとく 2 種類の高速度鋼の各熱処理試料から電解抽出した。粉末状の炭化物の X 線回折写真を撮影して X 線分析をおこなつた。(X 線回折写真は省略) その結果を Table 4 にしめす。

Table 4 の結果から化学分析の場合と同様 Co の有無による差異はみとめられない。焼入状態では Fe, W を主体とするみとめられる未溶解複炭化物 M_6C (六方晶) 型のみが存在し、Cr, V 等がこれに固溶していると考えられ、特殊炭化物はみとめられない。300°C 以上の焼戻では M_6C のほかに V_4C_3 の特殊炭化物の析出をみとめ温度上昇とともに析出量を増す。さらに 575°C 以上で W_2C , Mo_2C (六方晶) らしき回折線が写真から推察されたが明らかでない。高温において、高速度鋼の二次硬化の主因として、これら特殊炭化物の析出をみとめた文献²⁾もあり、前述化学分析結果から 575°C 付近より Cr, W, Mo, V 等炭化物形成元素の炭化物中の含有量が急増していることからその可能性はあるが断言できない。

しかし焼入状態より 300°C, 500°C と焼戻温度の上昇によつて M_6C の粒度が大きくなり(写真において回折線の中が太くなる) 575°C よりまた粒度が小さくなるのが判明した。これは焼入状態における未溶解炭化物 η (M_6C) は焼鈍状態における η 相と組成を異にし、格子定数は減少しており、Fe, Cr あるいは W その他の炭化物形成元素を過飽和に含有しているもので、その結果焼戻のさいに炭化物内においても析出反応がおこつて内部歪をきたし、回折線が太くなるのであり、低温焼戻における炭化物と高温焼戻における析出炭化物とは同一結晶形であつても組成的に差異があつて、これが焼戻温度の上昇とともに安定化し、575°C 付近で安定な η 炭化物に移行して二次硬化の起因の一つとなることも考えられる⁴⁾。

さらに高温の焼戻によつて V_4C_3 の析出量が増加し、

Table 4. Results of X-ray diffraction of carbides.

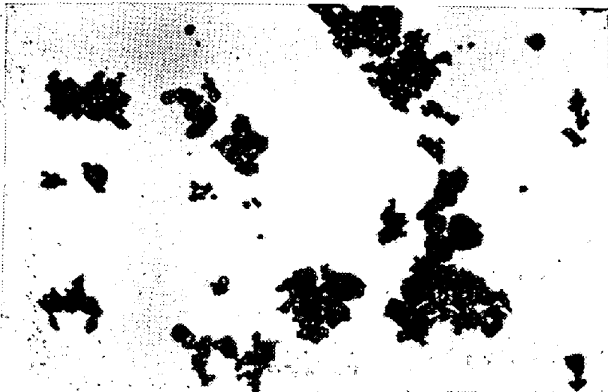
Specimen No.	Heat treatment Pattern of carbides	Annealed at 860~870°C (or 880~890°C)	Quenched at 1270°C (or 1280°C)	Tempered at				
				300°C	500°C	575°C	650°C	750°C
A	M_6C	82	100	95	95	94	94	94
	MC	6	—	5	5	6	6	6
	$M_{23}C_6$	12	—	—	—	—	—	—
B	M_6C	83	100	95	95	94	94	94
	MC	6	—	5	5	6	6	6
	$M_{23}C_6$	11	—	—	—	—	—	—

焼鈍においては、Cr を主体とする $M_{23}C_6$ 炭化物が析出する。すなわち高速度鋼における炭化物の主体をなすものは M_6C であり、焼鈍状態では $M_6C+MC+M_{23}C_6$ であり、焼入によつて未溶解炭化物は M_6C のみ（焼入温度が低いと MC も固溶しないで残存する⁹⁾）であり、焼戻によつて M_6C に MC その他の特殊炭化物が析出して来る。

(3) 電子顕微鏡による炭化物の観察

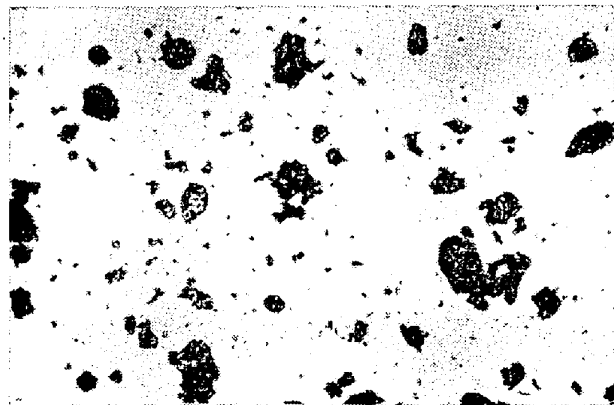
前述 2 種類の高速度鋼の各熱処理試料から電解分離してえた粉末状炭化物を電子顕微鏡によつて観察した。

A 試料（低W高速度鋼）の焼鈍、焼入および焼戻試料から分離した炭化物の電子顕微鏡写真を Photo. 1~5 にしめす。



×5000 (2/5)

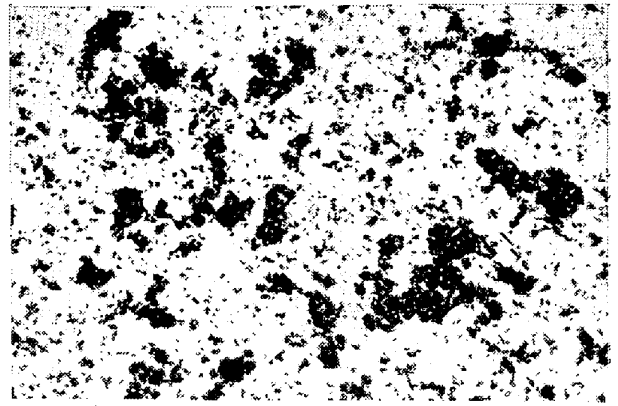
Photo. 1. Electron-micrograph of carbide isolated from annealed high-speed steel (specimen No. A) at 860~870°C



×5000 (2/5)

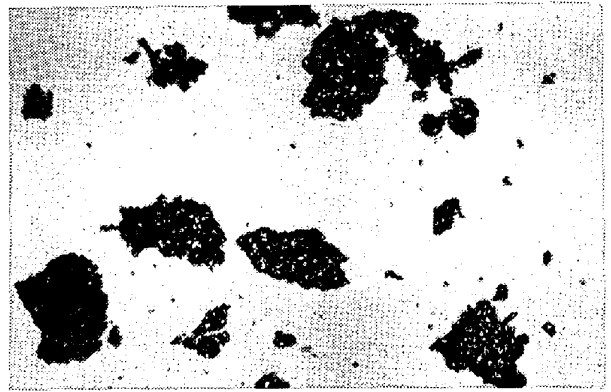
Photo. 2. Electron-micrograph of carbide isolated from quenched high-speed steel (specimen No. A) at 1270°C.

焼入状態における炭化物は、比較的粒度の大きい未溶解炭化物が多く残存しており、この未溶解炭化物が一部遊離炭素を包含した形状をなしているものもある。（完全球状のものが遊離炭素であると考えられ、この周囲を



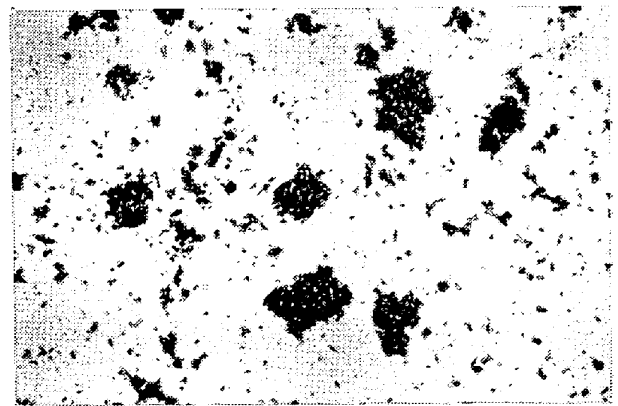
×5000 (2/5)

Photo. 3. Electron-micrograph of carbide isolated from tempered high-speed steel (specimen No. A) at 500°C x 1 h.



×5000 (2/5)

Photo. 4. Electron-micrograph of carbide isolated from tempered high-speed steel (specimen No. A) at 575°C x 1 h.



×5000 (2/5)

Photo. 5. Electron-micrograph of carbide isolated from tempered high-speed steel (specimen No. A) at 750°C x 1 h.

角ばつた薄片状の炭化物が包んでいるのがみられる。）

焼戻することによつて、低温の焼戻において微細な薄片状の炭化物が析出しており、焼戻温度の上昇にともなつて次第に析出量が増加し、これが凝集して、575°C 付

近で一部非常に粗大な炭化物を形成している。さらに焼戻温度が上昇して、650°Cあるいは750°C焼戻においては、ふたたび低温の焼戻において析出する炭化物とはことなつた形状の新しい微細な薄板状あるいは針状の炭化物が析出して、やはり一部凝集をおこなつている。

焼鈍においては、これらの炭化物の粒度が比較的均一となつて球状化していることが判明した。

IV. 結 言

以上低W高速度鋼および低 W-Co 高速度鋼の焼鈍、焼入および焼戻試料の炭化物を塩酸法によつて鋼中から単独に電解分離し、この分離した炭化物の化学分析、X線分析をおこない、その化学組成、構造を究明し、さらに電子顕微鏡によつて分離した炭化物を観察した結果

(1) 炭化物量はW量に比例するものと考えられ、W量の若干多いB試料(低 W-Co 高速度鋼)がわずかに多く、Coを含有するB試料では基質に固溶するCoの影響により焼入時の基質のC量がわずかに高いほかCo含有の有無による鋼種の差異はほとんどない。いずれも形成される炭化物は M_6C 、MCおよび $M_{23}C_6$ の三種類よりなり、 M_6C が主体をなしている。またCoはほとんど基質に固溶されて炭化物を形成せず、熱処理によつても変化しない。

(2) 焼入によつて焼鈍状態における炭化物量の約40%が未溶解炭化物として残存している。これは M_6C のみで、W、Feが組成の主体をなす複炭化物であり、Cr、V等がこれに固溶している。形状も比較的粒度の大きいものが多い。

(3) 焼戻によつて、300°Cから M_6C のほかにMC(V_4C_3)炭化物の析出がみとめられ、低温の焼戻においても炭化物反応は除々に進行し、炭化物中のC、W量が増加しFe量が減じWとFeの置換、析出が行われている。この析出炭化物は微細な薄片状をなしており、焼鈍時における η (M_6C)型複炭化物と同型であるが、組成を若干異にし、Cr、W、V等を過飽和に含有する不安定な炭化物で格子常数が減少していることがX線的に認められた。

(4) 焼戻温度の上昇とともに、この不安定な η 炭化物が安定化し、高速度鋼の二次硬化の最高値をしめす575°C付近から炭化物の析出量が急増し、炭化物中の各元素含有量も増加する。しかしW、Mo等の特殊炭化物

が新しく析出することは確認できなかつた。また析出炭化物の凝集により、いちじるしく粗大な炭化物もみられた。

さらに高温の焼戻によつて析出する炭化物の量を増加し、その化学組成とともに次第に焼鈍時における状態に近くなり、低温焼戻における析出炭化物とはことなつた新しい微細な薄板状あるいは針状の炭化物を析出することが観察された。

(5) 焼鈍状態では、炭化物量20~22%で、W量わずかに高いB試料が炭化物量多く、いずれも M_6C 、MCのほかに新しく $M_{23}C_6$ の析出をみとめた。その組成比は M_6C が大部分で、両鋼種とも80%程度であり、MC6%、 $M_{23}C_6$ 11~12%である。また焼鈍状態における各元素の炭化物への濃縮率はCr50~55%、W90~95%、V85~90%でW、Vはほとんど炭化物を形成しており、Si、Mn、Co等はほとんど基質に固溶している。なお炭化物の形状も球状化しており、粒度も比較的均一になつている。

終りに本研究遂行にあたり、化学分析、電顕写真撮影等に協力された冶金研究所、高堂、守谷両氏に、その労を感謝する。(昭.33—4月寄稿)

文 献

- 1) Bain: Trans. Amer. Soc. Steel Treat., 8 (1925) 14
- 2) K. Kuo: J.I.S.I. 173 (1953) 363
- 3) K. Kuo: J.I.S.I. 174 (1953) 223
- 4) H. J. Goldschmidt: J.I.S.I. 170 (1952) 189
- 5) F. Kayser, M. Cohen: Metal Progr. 61 (1952) 79
- 6) 佐藤, 西沢: 鉄と鋼, 43 (1957) 1069
- 7) 佐藤, 金子, 西沢: 日本金属学会誌, 19 (1955) 336, 385
- 8) 試料中の含有量に対する炭化物中に濃縮される元素の含有量の百分比で表わした濃縮係数と異なる。
- 9) Owen: J.I.S.I. 167 (1951) 117
- 10) 佐藤, 西沢: 日本金属学会誌, 20 (1956) 340
- 11) 実際には遊離炭素あるいは C_mH_n が発生するがこれらの分析は行っていない。
- 12) 小柴: 特殊鋼, 日立評論社 (1952) 153
- 13) 佐藤, 西沢: 鉄と鋼, 43 (1957) 405