

実用特殊鋼の炭化物の電解分離による研究 (IV)*

(低 W-Cr 切削用工具鋼の炭化物について)

佐藤 知雄**・西沢 泰二***・大橋 正昭****

STUDY ON CARBIDES IN COMMERCIAL STEELS BY ELECTROLYTIC ISOLATION (IV)

(On Carbides in Low W-Cr Cutting-Tool Steels)

Tomoo Sato, Dr. Eng., Taiji Nishizawa and Masaaki Ōhashi

Synopsis:

Carbides electrolytically isolated from low W-Cr cutting-tool steels were studied by X-ray and chemical analysis, and the following results were obtained.

(1) The principal carbide in annealed structure of low W-Cr tool steels was $M_{23}C_6$ (κ -carbide). Cementite containing W and Cr (θ -carbide) also appeared in the low-W grade steels.

(2) By tempering of these steels, hexagonal ϵ -carbide precipitated in the first stage, and θ -carbide in the third stage of tempering, and at last κ -carbide appeared by the tempering above 650°C.

(3) In the fourth stage of tempering, an enrichment of Cr and W into carbides occurred and was increasingly marked with the rise in tempering temperature. The rate of enrichment of W into carbides was exceedingly slow compared with that of Cr.

(4) In an chromium-free W steel, κ -carbide was decomposed by annealing, and by heating to quenching temperature, accompanied by the formation of WC and η -carbide. This tendency was reduced by the alloying of Cr, V and Mo, and was promoted by Ni, Co and Si.

I. 緒 言

工具鋼の切削能あるいは磨耗抵抗が、鋼中に存在している炭化物粒の量、形状およびその分布状況などによっていちじるしい影響をうけることは古くから知られたことである。本研究においては、低 W-Cr 切削用工具鋼 (Table 1) の炭化物の挙動を明らかにすることを目的として、電解により炭化物を分離し、炭化物の量、結晶構造ならびに組成の熱処理にともなう変化を究明した。

なお炭化物の電解分離操作は前報りにおけると同様であるが、この場合電解残渣として得られた炭化物には不溶性タングステン酸が附着しておるおそれがあるので、

10% NaOH 溶液に浸漬し、これを洗浄、乾燥して以後の実験に供した。

II. 実 験 結 果

(1) 焼鈍組織中の炭化物

各試料を 750°C にて 3 時間焼鈍した組織中より分離した炭化物の量と X 線分析結果、炭化物の C, Cr, W 濃度ならびにこれより推算した地鉄の C, Cr, W 濃度を Table 2 に示す。

同表において θ は W ならびに Cr を固溶したセメンタイト、すなわち $(Fe, W, Cr)_3C$ を意味し、 κ は $M_{23}C_6$ 型炭化物、すなわち $(Fe, W, Cr)_{23}C_6$ を表す、従来の

Table 1. Chemical analysis of specimens.

Steel designation	C	Si	Mn	P	S	Cr	W
SKS 1	1.38	.27	.36	.024	.021	.87	4.55
SKS 2	1.03	.24	.31	.019	.015	.91	1.43
SKS 3	0.96	.31	.91	.020	.017	.73	0.81
SKR 7	1.14	.26	.36	.023	.022	.42	2.42

* 1956 年 10 月本会講演大会 (広島大学) にて発表

*** 東北大学工学部金属学科

** 東北大学工学部, 教授, 工博

**** トヨタ自動車工業株式会社

Table 2. Metallographic analysis of carbides and ferrite in the annealed specimens (annealed at 750°C).

Steel designation	Amount of carbides (wt%)	X-ray pattern of carbides	Composition of carbides (%)			Composition of ferrite (%)		
			<C>	<Cr>	<W>	[C]	[Cr]	[W]
SKS 1	27	κ	5.13	2.83	14.42	—	•14	•93
SKS 2	18	$\kappa + \theta$	5.72	4.44	5.51	—	•13	•54
SKS 3	15	$\theta + \kappa$	6.40	4.18	2.39	—	•12	•54
SKS 7	21	κ	5.41	1.61	9.02	—	•10	•67

Fe-W-C 系準安定平衡図²⁾によれば、W鋼中には θ 炭化物と η 炭化物 (M_6C) のみが存在するものとされたが、Krainger³⁾, Kuo⁴⁾ならびに筆者⁵⁾らの研究によつて、 $M_{23}C_6$ 型の強磁性復炭化物 (κ 炭化物) が広い組成範囲に涉つて出現することが確認された。

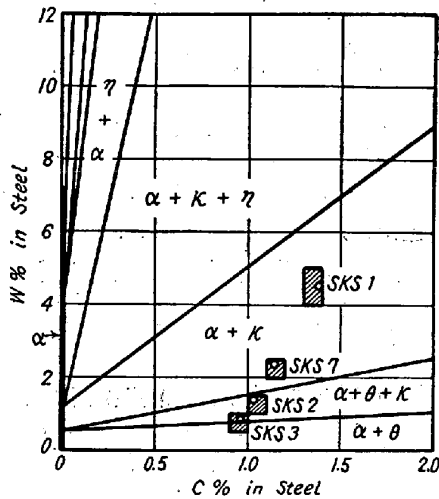


Fig. 1. Structural diagram of annealed tungsten steel. The composition ranges of commercial tungsten cutting-tool steels are shown.

Fig. 1 は各種の組成を有する W 鋼の焼鈍組織中より炭化物を電解分離して研究した結果得られた Fe-W-C 準安定組織図である⁵⁾。1% 以下の Cr の添加は Fe-W-C 準安定系にほとんど認むべき影響を与えないものと推察されるので、低 Cr の W 工具鋼の組織成分を検討する基準として Fig. 1 を採用することができる。同図中に SKS 1, 2, 3 ならびに 7 についてそれらの C と W の JIS 規格範囲 (1956) を記入したが、SKS 1, SKS 7 は κ 炭化物を、また SKS 2, SKS 3 は $\kappa + \theta$ 炭化物を含有する範囲に位置し、Table 2 に示した X 線による実験結果と一致する。

(2) 焼入組織中の炭化物

Fig. 2 は各試料を 750°C にて 3 時間焼鈍後 750~1000°C の各温度に 1 時間加熱して水焼入した場合の鋼の硬度 (上図) と、この焼入組織中より分離した炭化物

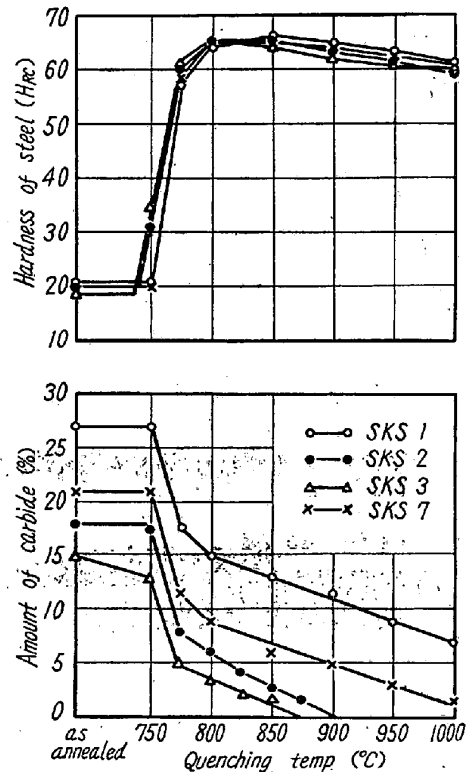


Fig. 2. Hardness of the quenched steels and the weight percentage of undissolved carbides in them.

の重量% (下図) を示す。いずれの試料も A_{c1} 変態は 750~800°C にて完了するから、この温度範囲において炭化物量は激減し、鋼の硬度は急増して居る。また 800°C 以上においては、焼入温度の上昇とともに炭化物がオーステナイトに徐々に固溶して、その C, W, Cr 量が増加する結果、残留オーステナイト量が増加し、鋼の硬度は若干減少の傾向が見られる。

焼入組織中の炭化物ならびに基質の組成と焼入温度との関係を SKS 2 鋼について図示すれば Fig. 3. のごとくである。SKS 2 鋼の焼鈍組織中には前述のごとく κ ならびに θ 炭化物が存在するが、750~850°C の焼入によつて θ 炭化物がオーステナイトに完全に固溶し、 θ に比して W 濃度の高い κ 炭化物のみが残留するによつて、

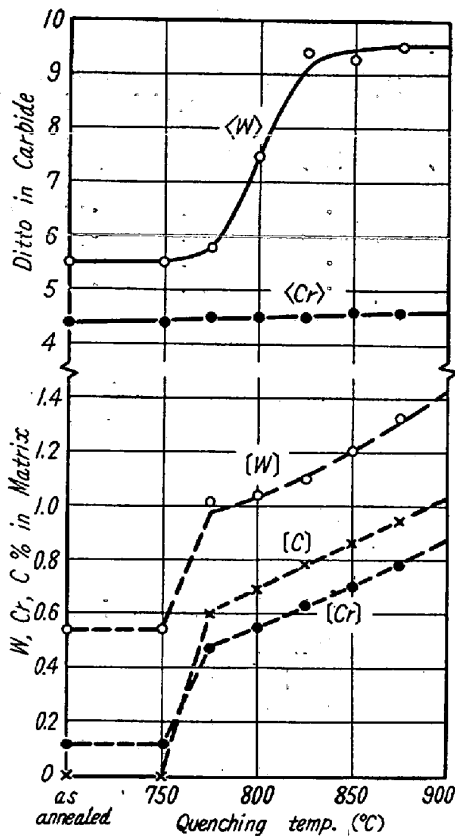


Fig. 3. W, Cr, C concentrations in carbides and matrix in the quenched SKS 2 steel.

この温度範囲において炭化物のW濃度はいちじるしく増加してある。これに対して、 θ および κ はほぼ同程度にCrを固溶しており、その濃度は焼入温度の上昇とともにわずかに増加の傾向がみられる。その理由は高温にてオーステナイトと平衡する炭化物のCr濃度が高いことによるためと考えられる。

Table 3 は各試料を 850°C (実用の焼入温度) より水焼入した焼入組織中の炭化物の量とそのX線分析結果、W, Cr 濃度の測定結果、ならびに基質の C, W, Cr 濃度の計算値を示す。

(3) 焼入組織中の炭化物

焼入に際して析出する炭化物を究明するために、SKS 2 鋼を 1100°C より水焼入することによって炭化物を完

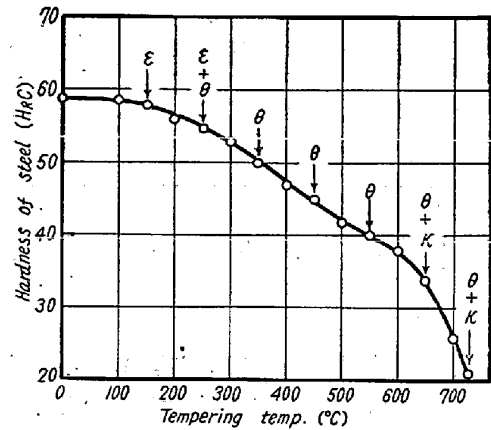


Fig. 4. Hardness of SKS 2 steel quenched from 1100°C and tempered at various temperatures for 1h. The kinds of carbides isolated from these steels are shown.

全に基質に固溶させた試料について実験を行った。試料の焼戻硬度曲線と、焼戻鋼中より分離した炭化物のX線分析結果は Fig. 4 に示すごとくであつて、200°C 以下の焼戻においては稠密六方晶の ϵ 炭化物⁶⁾、250~300°C においては $\epsilon + \theta$ 、350~600°C には θ 、650°C 以上にて $\theta + \kappa$ が出現しており、焼戻温度の上昇にともなつて $\epsilon \rightarrow \theta \rightarrow \kappa$ なる炭化物反応が進行しておることが知られた。

一方、炭化物の化学組成が焼戻温度ならびに焼戻時間に依存して変化することは前報¹⁾⁷⁾⁸⁾までに報告したと同様である。すなわち、500°C 以下の焼戻においては、C 原子のみが移動し、W, Cr 原子はほとんど移動し得ないから、析出炭化物の W, Cr 濃度は鋼の W, Cr 濃度とほぼ同様であるに対し、500°C 以上の焼戻においては Cr, W が炭化物に濃集し始め、焼鈍組織 (平衡状態と見做すことができる) における Cr, W 濃度に漸近することが Fig. 5 によつて知られる。ただし、炭化物に対するWの濃集速度は Cr のそれに比していちじるしく遅いため、700°C の焼戻によつて炭化物中の Cr 濃度がほぼ平衡に近い値に到達しておるのに対して、W濃度はこの温度では鋼のW含有量よりわずかに増加したに過ぎ

Table 3. Metallographic analysis of carbides and matrix in the quenched specimens (quenched from 850°C).

Steel designation	Amount of carbides (wt%)	X-ray pattern of carbides	Composition of carbides (%)		Composition of matrix (%)		
			<Cr>	<W>	[C]	[Cr]	[W]
SKS 1	13	κ	3.50	16.76	.83	.48	2.73
SKS 2	3	κ	4.61	9.42	.87	.71	1.22
SKS 3	2	κ	4.33	5.20	.86	.65	0.71
SKS 7	6	κ	2.03	13.13	.86	.32	1.74

ない。

また、一定の温度 (700°C) にて長時間焼戻した場合の炭化物の組成変化は Fig. 6 のごとくであり、上記と同様の傾向が認められる。

なお、鋼中における C, Cr, W の易動度を比較検討するために、各元素の拡散係数と温度との関係を Seith⁹⁾ の著書に採録された実験値をもととして図示すれば Fig.

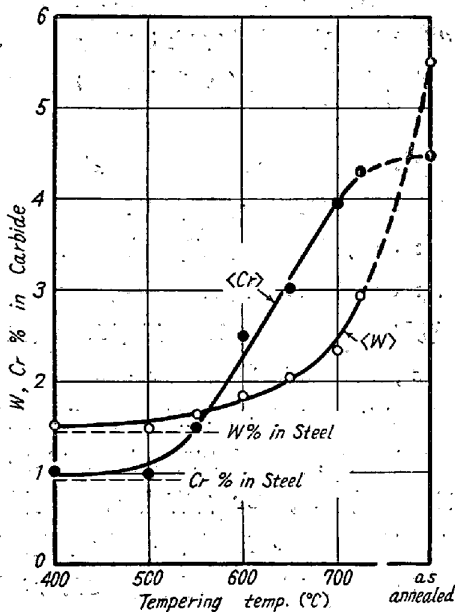


Fig. 5. W and Cr concentrations in carbides, isolated from SKS 2 steel, quenched from 1100°C and tempered at various temperatures for 1h.

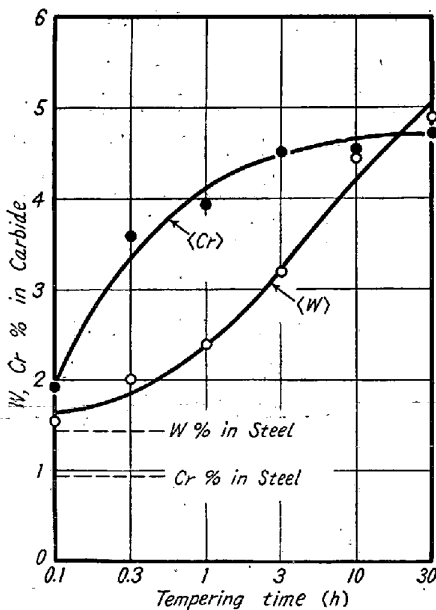


Fig. 6. W and Cr concentrations in carbides, isolated from SKS 2 steel, quenched from 1100°C and tempered at 700°C for various periods.

7 のごとくであり、一例として 1200°C における各元素の拡散係数を比較すれば、Cr は C の約 1/1000, W は Cr の約 1/100 であることが知られ、上述した焼戻にともなう炭化物の組成変化の説明と合致する。

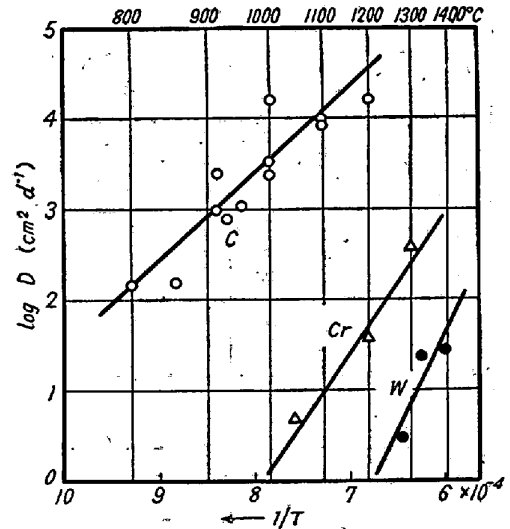


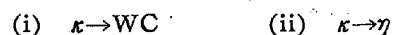
Fig. 7. Comparison of diffusion rate of C, Cr, and W in steel. (by W. Seith)

III. W鋼における WC の生成について

SKS 1, SKS 2, SKS 7 のごとく高炭素の W 鋼においては、しばしば正規の焼入温度から焼入しても充分硬化しないことがあり、このような鋼の顕微鏡組織中には白色角状の WC の結晶が認められ、また独特の研磨疵が見られることが広く知られておる。

この WC の生因については従来 η 炭化物 (M_6C) が過焼鈍により分解して WC となるものと考えられて来たのであるが、前節に述べたように焼鈍状態における SKS 1, 2, 7 などには η 炭化物は存在しないのであるから、WC の生成は η 炭化物に基くものではなく、 κ 炭化物の分解にその基因をもとめなければならない。

κ 炭化物の焼鈍による分解過程については別に詳述したので¹⁰⁾、こゝには重複をさけ、二、三の実験結果を附記するに止める。試料としては κ 炭化物が分解し易いように、Cr を含有しない 1.1% C, 2.39% W 鋼を使用した。Fig. 8 はこの鋼を 750~900°C より焼入した組織中から分離した炭化物の量と、W 濃度ならびに炭化物の X 線分析結果であるが、焼鈍状態における炭化物が κ 炭化物であるに対して、焼入組織中の炭化物は η , WC ならびに少量の κ 炭化物であり、加熱にともなつてつぎのごとき 2 つの炭化物反応が進行したことが推定される。



一般に、800°C 程度の焼入温度にてオーステナイトに

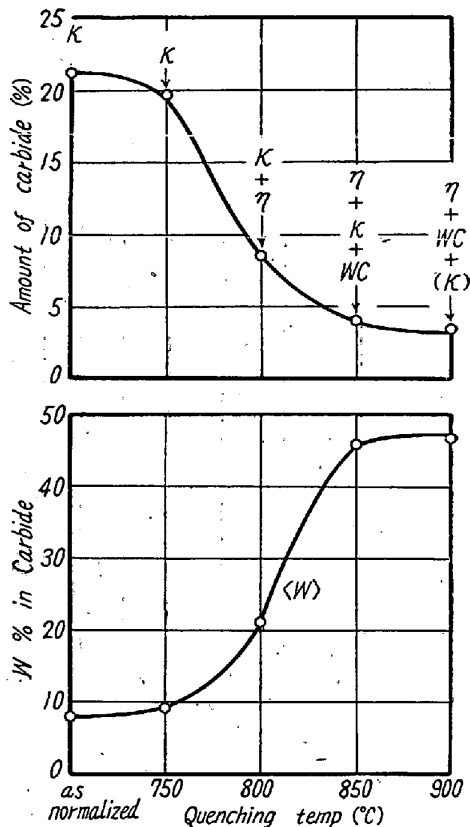


Fig. 8. Undissolved carbides in quenched 1.21%C, 2.39%W steel.

溶解して、Cならびに特殊元素をこれに賦与する炭化物は heat-treatable carbide と称せられており、セメントタイトや κ 炭化物がこれに属する。これに対して、オーステナイトに溶解し難く、1000°C 以上の温度においてわずかに溶解するが、大部分は未溶解炭化物となるような炭化物は non-heat-treatable carbide と称せられており、 η 炭化物や WC がこれに属する。したがって、もしも heat-treatable な κ 炭化物が分解して non-heat-treatable な WC あるいは η 炭化物となつた場合には鋼の焼入に際して炭化物がオーステナイトに溶解し難くなるのであり、これが W 鋼の過焼鈍による焼入性劣化の主原因であろうと考えられる。

なお、 κ 炭化物は Cr, V, Mo などの炭化物安定化元素を固溶することによつて分解し難くなり、反対に Ni, Co, Si などの不安定化元素を微量に固溶することによつて分解が促進される¹⁰⁾。本研究の範囲内においては、SKS 1, 2, 3, 7 に WC を検出し得なかつたが、これはこれ等の鋼が Cr を含有しておるために、 κ 炭化物がある程度安定化されたことによるものと思われる。

IV. 総 括

低 W-Cr 切削用工具鋼 (SKS 1, 2, 3, 7) の炭化

物につき電解分離法によつて研究を行い、つぎの結果をえた。

(1) 焼鈍組織中の炭化物は、鋼の W 含有量が比較的高い SKS 1, SKS 7 においては κ , W 含有量の比較的低い SKS 2, SKS 3 においては $\kappa + \theta$ である。ここに θ 炭化物は $(Fe, W, Cr)_3C$, κ は $(Fe, W, Cr)_{23}C_6$ を意味する。

(2) 焼入温度では θ がまずオーステナイトに溶解し κ 炭化物の一部が未溶解炭化物として残留する。

850°C より水焼入した場合の基質の組成はつぎのごとくである。

SKS 1: 0.8% C, 2.7% W, 0.5% Cr

SKS 2: 0.9% C, 1.2% W, 0.7% Cr

SKS 3: 0.9% C, 0.7% W, 0.7% Cr

SKS 7: 0.9% C, 1.7% W, 0.3% Cr

(3) 焼戻に際しては、200°C 以下の焼戻によつて稠密六方晶の ϵ , 250~300°C にて $\epsilon + \theta$, 350~600°C にて θ , 650°C 以上にて $\theta + \kappa$ が析出する。炭化物の W ならびに Cr 濃度は、500°C 以下の焼戻においては焼入状態における基質の W, Cr 含有量とほぼ同様であるが 550°C 以上の焼戻によつて炭化物の Cr 濃度は増加しはじめ、700°C の焼戻によつて焼鈍状態における炭化物の Cr 濃度に近い値となる。一方、W は鋼中における易動度が小さいために炭化物に対する濃集速度もきわめて遅く、700°C の焼戻においてわずかに増加しておるに過ぎない。

(4) 高 C の W 鋼を過焼鈍した場合に見られる WC の形成現象について一考察を行つた。

終りに臨み、本研究遂行に際して御援助を載いた特殊製鋼株式会社研究所長、山中直道博士に感謝する。

なお本研究は文部省科学研究費による総合研究の一部である。(昭和 32 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) 佐藤, 西沢, 本田: 鉄と鋼, **41** (1955) 1188
- 2) 武田: 金属の研究, **6** (1929), 455, 509
- 3) H. Krainer, Arch. Eisenhüttenw., **21** (1950), 33, 39
- 4) K. Kuo, J.I.S.I., **174** (1953), 223
- 5) 佐藤, 西沢, 大橋: 日本金属学会誌, **21** (1957), 662
- 6) 佐藤, 西沢: 日本金属学会誌, **21** (1957), 418
- 7) 佐藤, 本田, 西沢: 鉄と鋼, **42** (1956), 239
- 8) 佐藤, 西沢, 大橋: 鉄と鋼, **43** (1957), 485
- 9) W. Seith, Diffusion in Metallen, (1939)
- 10) 佐藤, 西沢, 大橋: 日本金属学会誌に投稿中