

Mo 高速度鋼ならびに Co 高速度鋼中の炭化物について*

(実用特殊鋼中の炭化物の電解分離による研究—IX)

佐藤知雄**・西沢泰二***・村井弘佑***

On Carbides in Mo- and Co- High Speed Steels.

(Study on carbides in commercial special steels by electrolytic isolation—IX)

Tomoo Sato, Taiji Nishizawa and Kousuke Murai

Synopsis:

The nature of carbides in Mo high speed steels (0-9-4-2, 6-5-4-2) and in Co high speed steel (18-4-1-20) were studied by electrolytic isolation method, with a view to clarify the role of Mo and Co in high speed steels. Carbides present in Mo high speed steels were M_6C , $M_{23}C_6$ and MC , likewise in the case of W high speed steels.

The density of the carbides in Mo high speed steels was smaller than that of the carbides in W high speed steels, and so the percentage of carbides by weight in the former was smaller than that in the latter. By austenitizing treatment, the carbides in Mo high speed steel were dissolved into matrix readily than the carbides in W high speed steel.

Co high speed steel contained only a kind of carbide, M_6C . This carbide was usually hard to be dissolved into austenite. But the addition of Co in high speed steel had the effect of enlarging the solubility limits of W, Cr, V and other carbide forming elements in austenite, and served to promote the dissolving of M_6C during austenitizing.

I. 緒 言

前報¹⁾において、W高速度鋼ならびに高V高速度鋼中の炭化物の挙動を電解分離法によつて研究した結果を報告したが、本研究では、さらに Mo 高速度鋼 (SKH 7, SKH 9) と Co 高速度鋼 (SKH 5) の焼鈍組織および焼入組織中に存在する炭化物について同様の実験を行ない、これら鋼中の炭化物の本性を究明するとともに高速度鋼に対する Mo および Co の添加の影響につき基礎的考察を行なつた。

II. Mo 高速度鋼中の炭化物

実験試料として Table 1 に示すごとき組成の 0-9-4-2 型高速度鋼 (SKH 7) ならびに 6-5-4-2 型高速度鋼 (SKH 9) を使用した。なお Table 1 に記した 18-

4-1 型高速度鋼は、前報¹⁾におけると同じ鋼で比較対照のために引用したものである。

(1) 焼鈍組織中の炭化物

Table 1 に示した 3 種の高速度鋼を 900°C に 3 時間加熱後、約 20°C/h の割合で冷却した焼鈍組織中に存在する炭化物の量 (重量%) と X 線分析および化学分析の結果を Table 2 に示す。

同表で明らかのように、Mo 高速度鋼の焼鈍組織中には Mo (W) を主体とする M_6C 型炭化物、Cr, Mo (W) を含む $M_{23}C_6$ 型炭化物、ならびに V を主体とする MC 型炭化物が存在しており、18-4-1 型高速度鋼における同様の炭化物を含有している²⁾。ただし、Mo 高速度鋼の含有する炭化物の量 (重量%) は 18-4-1 型高速度鋼に較べてかなり少ない。これは、Mo の原子量 (95.95) が W の原子量 (183.92) に比して約 1/2 でありながら、

Table 1. Chemical composition of Mo- and W-high speed steels.

Steel		C	Si	Mn	P	S	W	Mo	Cr	V (%)
W	18-4-1	•73	•20	•41	•026	•027	18.58	—	4.17	1.00
Mo	0-9-4-2	•90	•30	•36	•021	•027	—	9.55	4.55	2.19
W-Mo	6-5-4-2	•89	•26	•42	•030	•025	6.72	4.73	4.49	2.51

* 昭和 33 年 10 月本会講演大会にて発表 ** 名古屋工業大学学長, 東北大学工学部教授, 工博
*** 東北大学工学部金属工学科

Table 2. Metallographic analysis of carbides and ferrite in the annealed Mo-and W-high speed steels.

Steel	Carbide amount (wt %)	X-ray patterns of carbides	Composition of carbides (%)					Composition of ferrite(%)				
			<C>	<W>	<Mo>	<Cr>	<V>	[C]	[W]	[Mo]	[Cr]	[V]
W	18-4-1	27.0	$M_6C + M_{23}C_6 (+MC)^*$					—	2.1	—	3.1	0.1
Mo	0-9-4-2	17.8	$M_6C + M_{23}C_6 + MC$					—	—	3.4	3.2	0.2
W-Mo	6-5-4-2	21.4	$M_6C + M_{23}C_6 + MC$					—	0.9	1.5	2.2	0.2

* (MC) は少量のため X 線的には確認できなかった。

Table 3. Lattice dimension, density and hardness of carbides in W-and Mo-steels.

Carbides	Lattice dimension (Å)	Density	Hardness (V.P.N, 50 g)
M_6C	$(Fe, W)_6C$	11.04~11.08	10.9~11.6
	$(Fe, Mo)_6C$	11.04~11.08	7.9~8.3
$M_{23}C_6$	$(Fe, W)_{23}C_6$	10.53~10.55	7.6~8.0
	$(Fe, Mo)_{23}C_6$	10.52~10.54	7.1~7.4

Mo の原子直径 (3.10Å) は W の原子直径 (3.12Å) とほぼ同じであるために、両者の形成する炭化物、とくに M_6C の比重 (Table 3 参照) がいちじるしく異なることにもとづくのである。したがって、重量%による炭化物量はかなり相違しても、実際上顕微鏡によつて炭化物を観測すると、両鋼の含有する炭化物量 (容量%) には大差がない。また、炭化物の硬度を微小硬度計によつて測定した結果⁴⁾ (Table 3) によれば、Mo 高速度鋼中の M_6C は 18-4-1 型高速度鋼の場合とほぼ同等の硬度を有しておるものと推定される。

なお別報⁵⁾のごとく、Fe-Mo-C 準安定系には 5 種類の炭化物 (Fe_3C , $M_{23}C_6$, M_6C , Mo_2C ならびに ϵ 炭化物**) が存在することが確認されており、Mo 高速度鋼の Mo および C 含有量から判断して、この鋼の焼鈍組織中には ϵ 炭化物も存在することが予期されたのであるが、本研究および従来の研究⁶⁾⁷⁾の範囲では、焼鈍組織のみならず、焼入、焼戻処理を行なつた組織中にもこの炭化物は認められなかつた。この理由は、 ϵ 炭化物が純 Fe-Mo-C 系においても生成速度の極度に遅い炭化物であるから⁵⁾、Mo 高速度鋼のごとく Cr や V などを含有する鋼の場合には、その生成速度がさらに抑制されて、出現しないのであらうと推察される。

(2) 焼入組織中の炭化物

Mo 高速度鋼を 900~1300°C の各温度に 30 分加熱後、油焼入した組織中の未溶解炭化物の量 (重量%) と化学組成、ならびにこれらの値から算出した基質の化学

組成を Fig. 1~4 に示す。前述のごとく、Mo 高速度鋼の焼鈍組織中に存在する炭化物の重量%は 18-4-1 型高速度鋼に比して少ないのであるが、焼入組織中の炭化物の重量比は一層小となる。例えば 1250°C から焼入れた組織について比較すると、0-9-4-2 鋼は 18-4-1 鋼の 1/2 以下の炭化物を含有するに過ぎない。これは Mo 高速度鋼の含有する炭化物が 18-4-1 型高速度鋼の炭化物に比してオーステナイトに固溶し易いことを意味するものと解釈される。この事柄は基質に対する C の固溶曲線 (Fig. 4, 左図) にも看取されるのであつて、これらの実験結果は、従来高速度鋼の実用上の焼入温度 (1200~1250°C) が 18-4-1 型高速度鋼のそれ (1260~1300°C) よりも、若干低く規定されている事実を根拠づけ

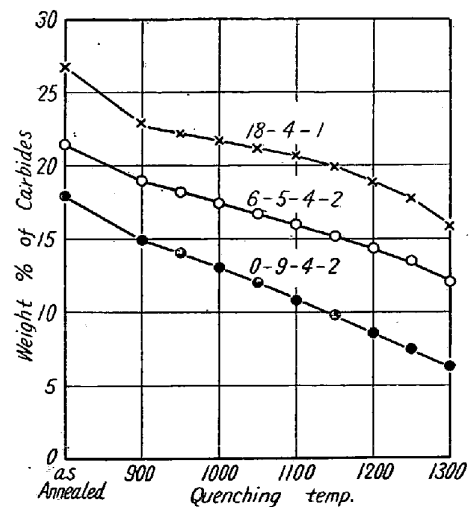


Fig. 1. Amount of undissolved carbides in quenched Mo high speed steels, compared with that of 18-4-1 steel.

** Mo 鋼に特有の複雑な炭化物で K. Kuo⁶⁾⁷⁾はこの炭化物を M_aC_b と記している。

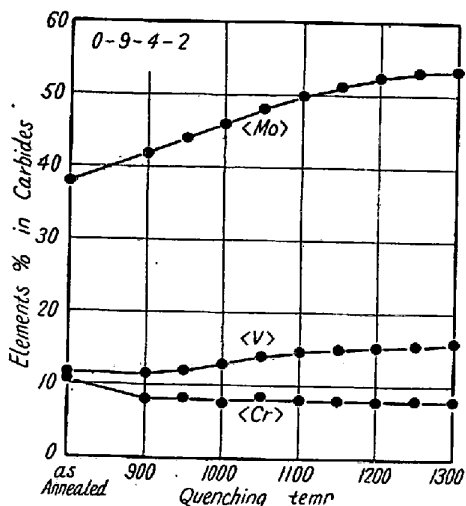


Fig. 2. Composition of carbides in quenched Mo high speed steel.

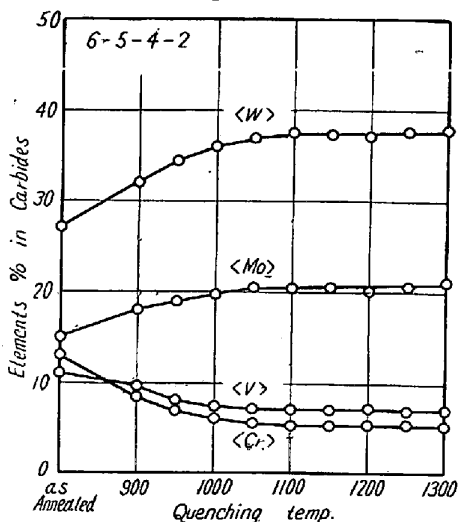


Fig. 3. Composition of carbides in quenched W-Mo high speed steel.

るものと考えられる。

Table 4. Metallographic analysis of carbides and matrix in the Mo-and W-high speed steels, quenched from 1250°C.

Steel	Carbide amount (wt %)	X-ray patterns of carbides	Composition of carbides(%)					Composition of matrix (%)					
			<C>	<W>	<Mo>	<Cr>	<V>	[C]	[W]	[Mo]	[Cr]	[V]	
W	18-4-1	16.9	M ₆ C	1.9	69.8	—	2.7	1.9	0.5	7.4	—	4.5	0.9
Mo	0-9-4-2	7.5	M ₆ C+MC	5.2	—	52.3	8.0	15.8	0.6	—	6.1	4.2	1.1
W-Mo	6-5-4-2	13.6	M ₆ C+MC	3.0	36.3	20.5	5.2	6.3	0.6	2.2	2.3	4.4	1.8

Table 5. Chemical composition of Co-high speed steel and low C 18-4-1 high speed steel.

Steel	C	Si	Mn	P	S	W	Cr	V	Co
Co high speed steel	.45	.22	.31	.025	.023	19.24	4.60	1.45	19.60
Low C 18-4-1	.47	.25	.33	.024	.021	18.02	4.21	1.20	—

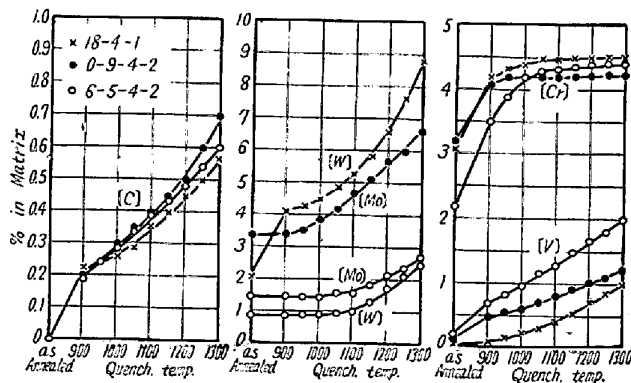


Fig. 4. Composition of matrix in quenched Mo high speed steels, compared with that of 18-4-1 steel.

焼入温度の上昇とともに炭化物および基質の Mo 濃度の変化の傾向は、W のそれと類似しており、また焼入とともにオーステナイトへの各炭化物の固溶状況も、18-4-1 鋼の場合と同様であつて、M₂₃C₆ は優先的にオーステナイトに固溶するが、M₆C および MC はオーステナイトに固溶し難く、その一部は焼入組織中の未溶解炭化物として残存する。Table 4 に 1250°C から焼入れた組織中の炭化物の重量%，X線分析および化学分析の結果、ならびに基質の化学組成の計算結果を表示した。

III. Co 高速度鋼中の炭化物

高速度鋼に対する Co 添加の影響を明らかにするために、Table 5 に示すごとく組成の 18-4-1-20 型 Co 高速度鋼 (SKH 5) およびこれとほぼ同等の C, W, Cr, V 濃度を有し、かつ Co を含有しない低炭素 18-4-1 型高速度鋼について、焼鈍および焼入組織中の炭化物の研究を行なつた。

Table 6. Metallographic analysis of carbides and ferrite in Co-high speed steel and low-C 18-4-1 steel, as annealed.

Steel	Carbide amount (wt %)	X-ray patterns of carbides	Composition of carbides(%)					Composition of ferrite(%)				
			<C>	<W>	<Cr>	<V>	<Co>	[C]	[W]	[Cr]	[V]	[Co]
Co high speed steel	26.7	M ₆ C	1.7	64.9	5.1	2.8	8.4	--	2.5	4.3	0.9	23.7
Low-C 18-4-1	20.2	M ₆ C	2.3	69.2	5.3	2.6	—	—	5.0	4.1	0.8	

なお、Co 高速度鋼の焼戻過程における炭化物の挙動を究明することも興味ある問題であるが、これについては別報¹⁰⁾の予定である。

(1) 焼鈍組織中の炭化物

900°C に 3 時間加熱後、20°C/h の割合で冷却した焼鈍組織中に存在する炭化物の重量%、X 線分析ならびに化学分析の結果を Table 6 に示す。

ここに注意すべきことは両鋼ともに C 含有量が低く、鋼中の C 原子は W と結合して M₆C 型炭化物を形成することにほとんど全部費されるので、M₂₃C₆ および MC 型炭化物の存在は X 線的に認められない。

高速度鋼に添加された Co は大部分が基質中に存在するが、炭化物にも約 8% 固溶しておることが知られた。その固溶状態は M₆C (基本化学式は Fe₄W₂C) の結晶格子中の Fe と置換固溶しておるものと推定される。

(2) 焼入組織中の炭化物

Fig. 5 は Co 高速度鋼、18-4-1 ならびに低炭素 18-4-1 高速度鋼の焼入硬度を比較したものである。Co を含有しない低炭素 18-4-1 鋼は変態温度が 900~980°C であり、通常の 18-4-1 鋼に比して焼入硬度がきわめて低い。これは同鋼が上記のごとく M₆C のみを含有しており、この炭化物はオーステナイトに固溶し難いこ

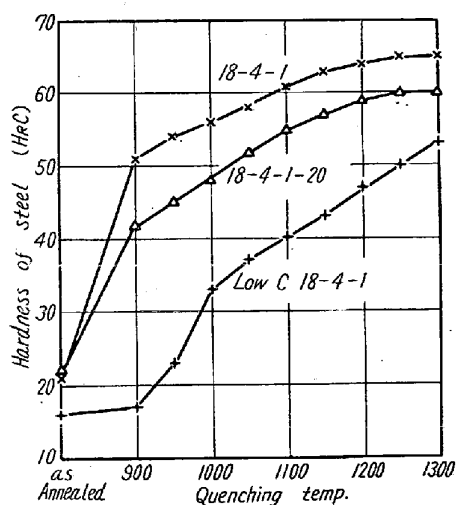


Fig. 5. Hardness of quenched Co high speed steel, compared with those of 18-4-1 and low-C 18-4-1 steel.

と¹²⁾から考えて当然の結果である。しかるに一方、Co 高速度鋼の場合は、低炭素でしかも M₆C のみを含有しているにもかかわらず、焼入温度が変態温度 (820~880°C) を越えると、かなり高い焼入硬度を示す。この現象は、Co 高速度鋼中に存在する M₆C がオーステナイトに固溶し易いことを意味するものであつて、その理由についてはつぎのごとく考察される。すなわち、高速度鋼における主部な合金元素の W, Mo, V などは、いずれも面心立方晶 Fe (オーステナイト) に対して固溶度が少なく、γループを作る元素であるが、一方、これらの元素は面心立方晶 Co に対しては高濃度まで固溶する。(Table 7 参照)

Table 7. Solubility limit of Cr, W, Mo and V for F.C.C.-Fe and F.C.C.-Co at 1200°C¹¹⁾.

Solute metal	Cr (wt%)	W (wt%)	Mo (wt%)	V (wt%)
Basic metal				
F.C.C.-Fe	10	3	3	1.5
F.C.C.-Co	37	32	25	32

したがつて、高速度鋼に Co を添加すると、オーステナイトに対する W, Mo, V の固溶限が拡大され、この結果、W などを主体とする M₆C がオーステナイトに相当量まで固溶し得るのであると説明される。Co 高速度鋼の焼入組織中の炭化物の化学分析結果、および焼入基質の組成の計算結果を Fig. 6, 7 に示す。焼入組織中の炭化物は、焼鈍組織中の炭化物と同様に M₆C 型炭化物であるから、炭化物の化学組成は、焼入処理によつてほとんど変動しない。焼入基質の組成は焼入温度の上昇とともに M₆C が固溶して、C, W, Cr, V 濃度が増加する。ただし基質中の Co 濃度は焼入温度が上昇するにつれて減少しているが、これは Co 濃度の低い炭化物が固溶するために、基質中 Co の濃度が稀釈されたことによるのである。

なお、従来高速度鋼に対する Co 添加の効果については、Co の添加により高速度鋼の固相線の温度が上昇するので、焼入温度を 1350°C 程度まで高めることにより、炭化物を十分にオーステナイトに固溶させることができ

Table 7. Metallographic analysis of carbides and matrix in Co-, 18-4-1, and low-C 18-4-1 high speed steels, quenched from 1300°C.

Steel	Carbide amount (wt %)	X-ray patterns of carbides	Composition of carbides (%)					Composition of matrix (%)				
			<C>	<W>	<Cr>	<V>	<Co>	[C]	[W]	[Cr]	[V]	[Co]
Co-high speed steel	16.0	M ₆ C	1.2	68.0	3.8	1.1	7.3	0.3	9.7	4.7	1.5	21.9
18-4-1	16.5	M ₆ C	1.8	69.7	2.6	1.7	—	0.6	8.7	4.5	1.0	—
Low-C 18-4-1	15.0	M ₆ C	1.8	70.2	3.3	1.2	—	0.2	8.8	4.4	1.2	—

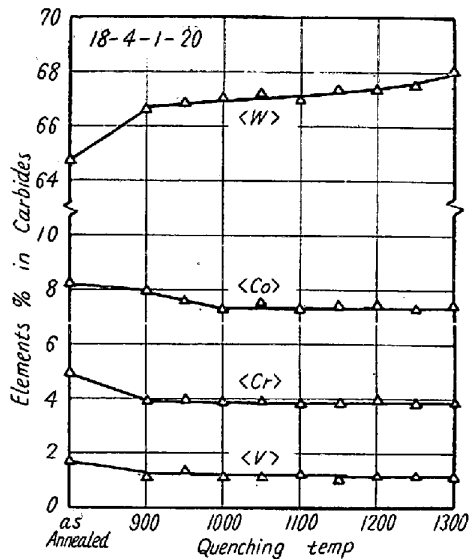


Fig. 6. Composition of carbides in quenched Co high speed steel.

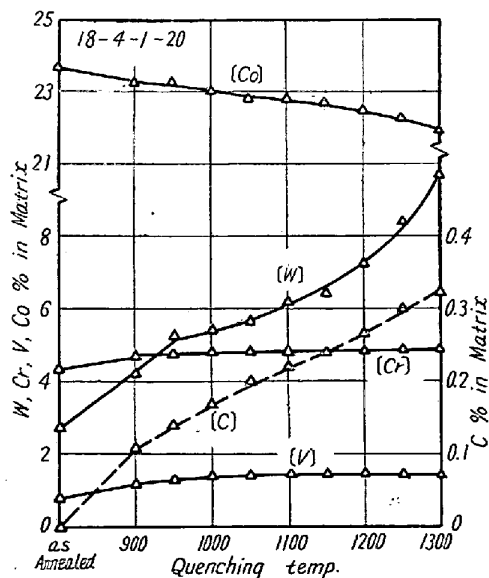


Fig. 7. Composition of matrix in quenched Co high speed steel.

この結果、高速度鋼の切削能が向上すると考えられて来たが、しかし、上述のように、Co の添加によりオーステナイトに対する M₆C の溶解度が拡大されるのであるから、同一の焼入温度から焼入れた場合にも、より多量

の W, Cr, V などをオーステナイトに固溶させる効果のあることを考慮する必要がある。Table 7 は Co 高速度鋼、標準組成の 18-4-1 鋼および低炭素 18-4-1 鋼を 1300°C から焼入れた組織中の炭化物の重量%、結晶型、化学組成、ならびに焼入基質の組成を比較したものであつて、Co 高速度鋼の基質は、Co を含有しない鋼に比して W, Cr, V 濃度が若干高い。

IV. 総 括

Mo 高速度鋼 (SKH 7), W-Mo 高速度鋼 (SKH 9) ならびに Co 高速度鋼 (SKH 5) の焼鈍および焼入組織中の炭化物を電解分離して研究し、つぎの結果を得た。

(1) Mo および W-Mo 高速度鋼中の炭化物は、W 高速度鋼におけると同様に M₆C, M₂₃C₆, MC なる 3 種類の炭化物よりなる。高速度鋼中における Mo の動向は W のそれに類似であつて、焼鈍状態においては過半が M₆C 型炭化物を形成しており、この炭化物はオーステナイトに固溶し難く、焼入組織中の未溶解炭化物の主体をなす。

(2) Mo の原子直径は W のそれとほぼひとしいが、その原子量は W のそれの約 1/2 であるので、Mo の形成する M₆C は W の場合に比して密度が低く、したがつて Mo 高速度鋼中の炭化物の重量%は W 高速度鋼に比してかなり少ない。

(3) Mo 高速度鋼中の炭化物は、W 高速度鋼の場合よりもオーステナイトに溶解し易いから、焼入温度をやや低くしても W 高速度鋼と同等の焼入硬度を得ることができる。

(4) 高速度鋼に添加された Co は、大部分が基質中に存在するが、炭化物中にも Fe と置換して一部固溶する。

(5) Co 高速度鋼 (SKH 5) は M₆C 型炭化物のみを含有する。M₆C は一般にオーステナイトに固溶し難い炭化物であるが、Co の添加によつて、オーステナイトに対する W, Cr, V などの溶解度が拡大されるので、Co 高速度鋼中の M₆C はオーステナイトにかなりの程

度まで固溶する。

終りに、本実験遂行に協力をいただいた東北大学金属工学科助教授金子秀夫博士に感謝する。また炭化物の化学分析を担当された工学士小山恵二君の労を多とする。なお、本研究は昭和 33 年度文部省科学研究費による総合研究の一部であることを付記する。

(昭和34年9月寄稿)

文 献

- 1) 佐藤, 西沢, 村井, 鉄と鋼, 45 (1959) 409
- 2) 佐藤, 西沢, 村井: 鉄と鋼, 45 (1959) 511
- 3) 小柴, 木村, 原田: 鉄と鋼, 45 (1959) 608
- 4) 佐藤, 西沢, 石原: 日本金属学会誌, 23 (1959)

403

- 5) 佐藤, 西沢, 玉置: 日本金属学会, 1959年4月発表, 同会誌に投稿予定
- 6) K. Kuo: J. Iron Steel Inst., 173 (1953) 363
- 7) K. Kuo: J. Iron Steel Inst., 184 (1956) 258
- 8) D. J. Blickwede, M. Cohen, G. A. Roberts: Trans. A.S.M., 42 (1950) 1161
- 9) F. Kayser, M. Cohen: Metal Progress, 61 (152) 79
- 10) 佐藤, 西沢: 日本金属学会, 1959年4月発表
- 11) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, 1958

316 L 型鋼の耐熱性におよぼす熔製雰囲気の影響*

(耐熱材料の合金元素としての窒素の作用について—V)

岡本 正三**・田中 良平**・佐藤 昭***

Influence of Melting Atmosphere on Heat-Resisting Property of 316 L Type Steels.

(On the function of nitrogen as an alloying element in heat-resisting materials—V)

Masazō Okamoto, Ryōhei Tanaka and Akira Satō

Synopsis:

Interest has existed among high-temperature alloy producers in utilizing leaner alloys than are currently used. Nitrogen-bearing austenitic alloys offer possibilities in this respect.

An investigation has been made of the hot-strength potentialities of 316L type alloys melted in vacuum, in air or in nitrogen of two atmospheric pressure using an induction furnace.

It was presumed that the relation between the partial pressure of nitrogen in the melting atmosphere and the nitrogen content of these ingots deviates markedly from Sieverts' law.

Comparing with air-melted and vacuum-melted steels, the nitrogen-melted steel showed higher hardness and strength at room temperature in any states such as solution-quenched, solution-quenched followed by cold-working, or solution-quenched followed by hot-cold working.

For the nitrogen-melted steel, significant resistance to recrystallization-softening and excellent properties in both the high-temperature bending creep and tensile creep-rupture tests were also found. On the other hand, vacuum-melted steel showed in a tensile creep-rupture test longer life and larger elongation than those melted in air, although it had less hardness and resistance to recrystallization-softening than air-melted one.

It was also investigated how the sort of raw chromium used in melting influenced on the steel properties, and the bending creep property was found to be improved in the case of the steel prepared from Thermit-process chromium than in the case of that from electrolytic chromium.

* 昭和 34 年 4 月本会講演大会にて発表 ** 東京工業大学金属工学科, 工博 *** 城南鉄工所, 工