

10 (1955) 1102

2) 水村善太郎訳: 転り軸受の負荷理論
(H. Schtelrecht)

高C高V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—VIII)

佐藤 知雄**・西沢 泰二***・村井 弘佑***

On Carbides in High-C High-V High Speed Steels

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

Tomo-o Sato, Dr. Eng., Taiji Nishizawa and Kousuke Murai

Synopsis:

In the present study, X-ray and chemical analyses were carried out on carbides isolated electrolytically from several high-V high speed steels, and the effect of carbon, tungsten and vanadium contents on the constitution of carbides in these steels were discussed. Carbides in high-V high speed steel are MC, M_6C and $M_{23}C_6$, and the amount of these individual carbides varies depending on the steel composition.

The carbon-vanadium ratio is the most considerable factor. If this ratio is too low, the steel contains no $M_{23}C_6$, and is therefore incapable of being supplied with sufficient carbon into austenite for the formation of high hardness martensite on quenching. On the contrary, if this ratio is too high, the steel contains excessive amounts of $M_{23}C_6$, and the large amounts of austenite will be retained by quenching from the usual hardening temperature.

The desirable relation between carbon, tungsten and vanadium contents in high-V high speed steel was deduced approximately as follows:

$$C(\%) = 0.19 + 0.017 \times W(\%) + 0.22 \times V(\%)$$

I. 緒 言

高C高V高速度鋼は従来WおよびMoの節約を目的とした代用高速度鋼と考えられて来たが、近年その耐磨耗性が通常の高速度鋼に比していちじるしくすぐれておることが一般に認識され、多くの用途に供せられるようになった。しかし高速度鋼に対するVの添加量については厳密な制限が必要であり、とくに鋼のC含有量とV含有量との関連性は微妙であつて、わずかの不均衡もいちじるしい悪影響をもたらすことが知られている^{1)~7)}。したがつて、高V高速度鋼の性能を最高度に発揮させるためには、組織学的な基礎を明確にすることが必要であると考えられるが、この方面の研究については Blickwede⁸⁾、Cohen⁹⁾ などによる実験報告があるのみで、なお不明のまま残されている点が少くない。本研究においては、高C高V高速度鋼の化学組成とその組織中に存在する炭化物の種類ならびに組成との関連性を明かにす

ることを主目的として、数種の高C高V高速度鋼の焼鈍ならびに焼入組織中から炭化物を電解分離し、この炭化物についてX線分析ならびに化学分析をおこなつた。電解分離法は第1報¹⁰⁾に報告したと同じ方法を用いた。

Table 1 に実験試料の化学組成を示したが、同表の中でA(18-4-1)およびB(11-4-2)鋼は前報¹¹⁾におけると同じ鋼を比較対照のため引用したもの、E鋼とF鋼はいずれも5-4-5型であるが、C含有量の異なるもの、またG鋼は実用上適正な組成の鋼とは考えられないが、特殊の例として実験に供したものである。

II. 実験結果

- (1) 焼鈍組織中の炭化物の量、結晶型、組成、ならびに地鉄の組成

* 昭和33年4月本会講演大会にて発表

** 東北大学工学部教授、工博

*** 東北大学工学部金属工学科

Table 1. Chemical composition of specimens.

Steel	C	Si	Mn	P	S	W	Cr	V
A (18-4-1)	0.73	0.20	0.41	0.026	0.027	18.58	4.17	1.00
B (11-4-2)	0.86	0.22	0.41	0.018	0.025	11.02	4.42	1.97
C (11-4-5)	1.53	0.22	0.37	0.017	0.024	11.38	4.47	4.67
D (8-4-5)	1.58	0.41	0.50	0.031	0.027	8.53	4.20	5.44
E (5-4-5)	1.55	0.38	0.49	0.028	0.025	5.14	4.37	5.52
F (5-4-5)	1.31	0.66	0.74	0.020	0.035	5.38	4.17	5.50
G (5-4-3)*	1.50	0.32	0.41	0.034	0.026	5.60	4.06	3.40

* Not a commercial steel.

Table 2. Metallographic analysis of carbides and ferrite in annealed specimens.

Steel	wt% of carbides	X-ray patterns of carbides	Composition of carbides (%)				Composition of ferrite (%)			
			<C>	<W>	<Cr>	<V>	[C]	[W]	[Cr]	[V]
A (18-4-1)	27.0	$M_6C + M_{23}C_6 (+MC)$	2.7	61.4	7.1	3.4	—	2.1	3.1	0.1
B (11-4-2)	19.7	$M_6C + M_{23}C_6 + MC$	4.3	53.6	10.4	9.1	—	0.8	3.0	0.2
C (11-4-5)	22.3	$M_6C + MC + M_{23}C_6$	6.8	44.3	12.7	20.6	—	1.8	2.3	0.1
D (8-4-5)	19.5	$MC + M_6C + M_{23}C_6$	8.2	34.8	13.0	27.6	—	2.2	2.0	0.1
E (5-4-5)	16.5	$MC + M_{23}C_6 + M_6C$	9.4	25.3	18.3	33.2	—	1.2	1.7	0.06
F (5-4-5)	12.7	$MC + M_6C$	10.3	30.6	5.4	42.7	—	1.8	4.0	0.1
G (5-4-3)	23.7	$M_{23}C_6 + MC + M_6C$	6.3	20.2	12.5	13.7	—	1.1	1.4	0.1

各試料を 900°C に 3 時間加熱後、約 20°C/h の割合で徐冷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、ならびにこの結果から算出した地鉄の化学組成を Table 2 に示す。

焼鈍組織中に現われる炭化物は、W 高速度鋼⁽¹⁾⁽²⁾におけると同様に M_6C 、MC ならびに $M_{23}C_6$ 型の 3 種類の炭化物であり、鋼の V 含有量と W 含有量との比が増大するにつれて MC (V を主体とする炭化物) の量が増し、 M_6C (W を主体とする炭化物) が減少しており、また、分析値が示すように、炭化物の V 濃度は増加し、W 濃度は減少している。しかし、地鉄中に固溶している W, Cr, V の濃度は、鋼の組成によってあまりいぢるしの変動は認められない。

(2) 焼入組織中の炭化物の量、結晶型、組成、
ならびに基質の組成

Fig. 1 は C, D および E 鋼を 900~1300°C の各温度から焼入れた場合の未溶解炭化物量を MC, M_6C および $M_{23}C_6$ の量の和として、重量% にてあらわしたものである*。同図に明かなごとく、焼入のための加熱によって $M_{23}C_6$ はオーステナイトに溶解し易いのにに対して、MC および M_6C はオーステナイトに溶解し難く、大部分が未溶解炭化物として焼入組織中に残存することは W 高速度鋼の場合と同様である⁽¹⁾⁽²⁾。高 C 高 V 高速度鋼の

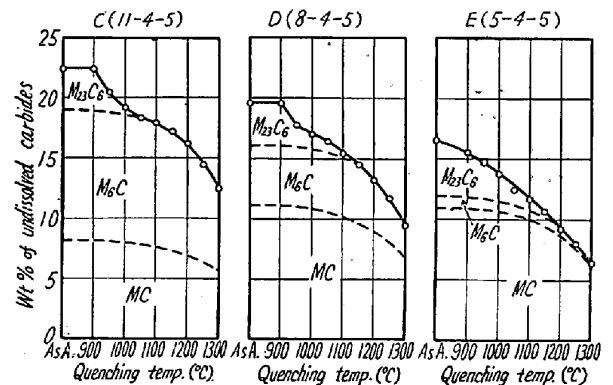


Fig. 1. Amount of carbides in quenched 11-4-5, 8-4-5, and 5-4-5 steels.

顕微鏡組織の例として B, C, D 鋼の焼入組織の顕微鏡写真を Photo. 1 に示した。これらの組織は硝酸アルコール溶液によって一次腐蝕した後、さらに 1% クロム酸溶液中にて電解腐蝕したもので、黒色に着色した炭化物は MC, 着色していない炭化物は M_6C である。

C, D および E 鋼の焼入組織中の存在する未溶解炭化物の W, Cr, V 濃度の分析結果を示すと Fig. 2 のごとくであり、また、焼入組織中の基質の組成を A, B, C, D, E 鋼について計算し、総括すれば Fig. 3 のごとくである。Fig. 3 において注意すべきことは、焼入のための加熱によってオーステナイトに固溶する C, Cr, V の濃度は、鋼自体の化学組成に依存するところ少く、各鋼についてほとんど同様であることであり、この点については Cohen など⁽⁹⁾ によつてすでに指摘されてい

* MC, M_6C および $M_{23}C_6$ の存在量の決定については III 節に詳述する。

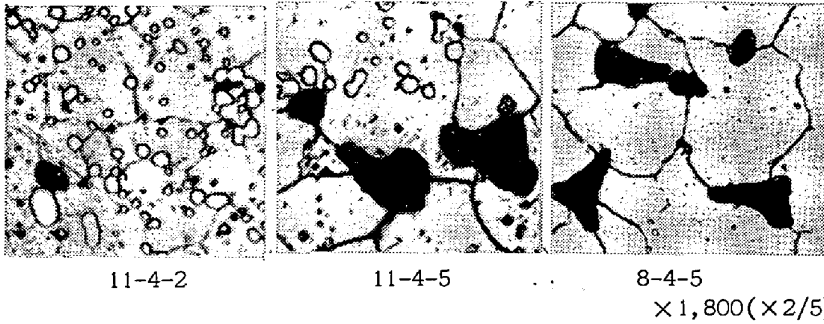


Photo. 1. Microstructure of quenched high speed steels, showing the presence of M_6C (white) and MC (black) carbides.

(Etched with nital, and then electrolytically in an aqueous solution of chromic acid)

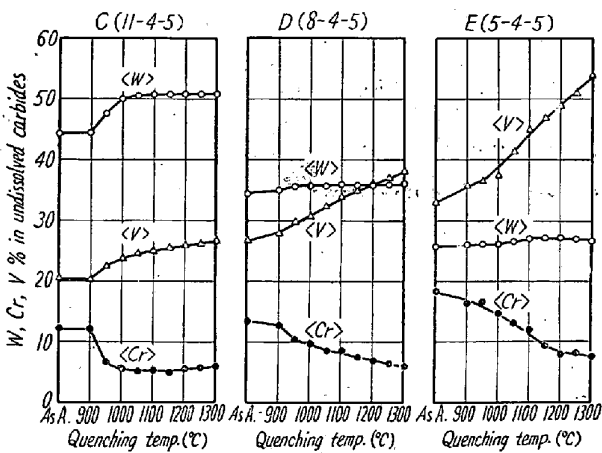


Fig. 2. W, Cr, and V concentrations in the undissolved carbides in the quenched 11-4-5, 8-4-5, and 5-4-5 steels.

る。一方、オーステナイトに固溶するWの濃度は鋼種によつてかなり広範囲に涉つており、鋼のW含有量が高いほど、オーステナイト中のW濃度も高くなる傾向がある。

Table 3は1250°C (G鋼においては1050°C)から焼入れした場合の組織中の未溶解炭化物の量、結晶型、組成および基質の組成を総括したものである。同表において、FおよびG鋼は後記するごとく正常の組成の鋼ではないから、これを除外して考えれば、一般に高速度鋼の

焼入基質の組成は、0.5~0.6% C, 3~8% W, 4~5% Cr, 0.9~1.6% V の範囲にあることが知られる。

III. 高速度鋼中の M_6C , MC および $M_{23}C_6$ 型炭化物の存在比の決定法

一般に2種類以上の炭化物が鋼中に存在する場合に、各炭化物のそれぞれの存在量を決定する方法としては、従来X線分析法あるいは点算法¹⁾がおこなわれて来た。すなわちX線分析法は廻折線の黒化度を比較することによつて各炭化物の存在量を定める方法であり、点算法は適当な腐蝕法によつて各炭化物を分別腐蝕した後、顕微

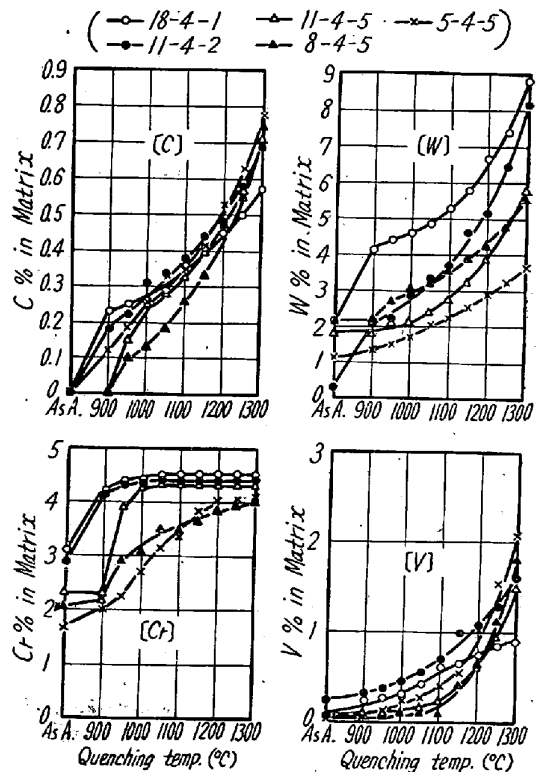


Fig. 3. C, W, Cr and V concentrations in the quenched high speed steel.

Table 3. Metallographic analysis of carbides and matrix in quenched specimens.

Steel	Q. temp.	wt% of carbides	X-ray patterns of carbides	Chemical composition of carbides (%)				Chemical composition of matrix (%)			
				<C>	<W>	<Cr>	<V>	[C]	[W]	[Cr]	[V]
A (18-4-1)	1250°	16.9	M_6C	1.9	69.8	2.7	1.9	0.5	7.4	4.5	0.9
B (11-4-2)	1250°	8.5	$M_6C + MC$	3.9	60.0	4.3	8.5	0.6	6.5	4.7	1.3
C (11-4-5)	1250°	14.5	$M_6C + MC$	7.2	50.5	5.8	26.7	0.6	4.8	4.3	1.0
D (8-4-5)	1250°	11.8	$MC + M_6C$	9.1	36.3	6.1	37.3	0.6	4.8	4.0	1.1
E (5-4-5)	1250°	8.0	$MC + M_6C$	12.1	26.7	8.0	51.1	0.6	3.3	4.1	1.6
F (5-4-5)	1250°	8.6	MC	11.7	23.5	4.7	51.3	0.4	3.7	4.2	1.1
G (5-4-3)	1050°	8.0	$M_{23}C_6 + MC + M_6C$	8.5	25.9	7.3	27.8	0.9	3.8	3.8	1.2

鏡観察によつて各炭化物の面積 % を測定する 方法である。しかし、いずれの方法も、高速度鋼中の M_6C , MC および $M_{23}C_6$ の存在量を確定するには不十分であると考へられたので、本研究においては、炭化物の X 線分析の結果と、化学分析の結果とを総合して各炭化物の存在量を推定した。

いま、高速度鋼中に存在する全炭化物 ($M_6C + MC + M_{23}C_6$) の平均の化学組成とおおのこの炭化物の組成との関係につき考察すると、全炭化物の C, W, Cr, V 濃度は各炭化物の存在量とそれぞれの炭化物の C, W, Cr, V 濃度の積の和として、つぎのごとくあらわされる。

$$C = C(M_6C) \cdot R(M_6C) + C(MC) \cdot R(MC) + C(M_{23}C_6) \cdot R(M_{23}C_6) \dots\dots\dots (1)$$

$$W = W(M_6C) \cdot R(M_6C) + W(MC) \cdot R(MC) + W(M_{23}C_6) \cdot R(M_{23}C_6) \dots\dots\dots (2)$$

$$Cr = Cr(M_6C) \cdot R(M_6C) + Cr(MC) \cdot R(MC) + Cr(M_{23}C_6) \cdot R(M_{23}C_6) \dots\dots\dots (3)$$

$$V = V(M_6C) \cdot R(M_6C) + V(MC) \cdot R(MC) + V(M_{23}C_6) \cdot R(M_{23}C_6) \dots\dots\dots (4)$$

こゝに $R(M_6C)$, $R(MC)$, $R(M_{23}C_6)$ は各炭化物の存在比であつて、例えば $R(M_6C)$ は M_6C の重量% / ($M_6C + MC + M_{23}C_6$) の重量% であり、また、 $C(M_6C) \dots\dots V(M_{23}C_6)$ は各炭化物の C, W, Cr, V 濃度をあらわす。

高速度鋼は Fe-C-W-Cr-V 5 元系合金であるが、高速度鋼中の Cr は炭化物に対してもつぱら固溶元素としての作用を有するのみであるから、これを Fe-C-W-V 4 元系と考えれば、 M_6C , MC および $M_{23}C_6$ の 3 種類の炭化物が基質と共存する場合には、相律によつて、各炭化物は一定の化学組成を保育することになり、各炭化物の C, W および V 濃度、 $C(M_6C) \dots\dots V(M_{23}C_6)$ は鋼種によらず定数であると想定される。

Fe-W-C 系¹³⁾, Fe-V-C 系¹⁴⁾, Fe-W-V-C 系¹⁵⁾, Fe-V-Cr-C 系¹⁴⁾ について別におこなつた基礎的研究の結果得られた $C(M_6C) \dots\dots V(M_{23}C_6)$ の数値を Table 4 に表示した。同表には各炭化物の Fe および Cr 濃度も付記したが、この数値は鋼種によつて若干変動する。

Table 4 の数値を (1)~(4) 式に代入すればつぎの (1')~(4') 式を得る。

$$C = 1.8R(M_6C) + 12R(MC) + 5R(M_{23}C_6) \dots\dots\dots (1')$$

$$W = 70R(M_6C) + 23R(MC) + 20R(M_{23}C_6) \dots\dots\dots (2')$$

Table 4. Estimated composition of M_6C , MC and $M_{23}C_6$ in high speed steels.

Carbide	C	W	V	Cr	Fe
M_6C	1.8	70	2	3*	23*
MC	12	23	52	8*	5*
$M_{23}C_6$	5	20	2	36*	37*

* variable

$$Cr = .3 R(M_6C) + 8 R(MC) + 36 R(M_{23}C_6) \dots\dots\dots (3')$$

$$V = 2 R(M_6C) + 52 R(MC) + 2 R(M_{23}C_6) \dots\dots\dots (4')$$

(1') (2') (4') 式の左辺に、電解分離によつて得られた全炭化物の C, W, V 濃度の分析値 (Table 2, 3) を代入すれば、各炭化物の存在比; $R(M_6C)$, $R(MC)$ および $R(M_{23}C_6)$ の値が計算される。Fig. 4 はかくして得られた各炭化物の存在比をを、 M_6C - MC - $M_{23}C_6$ を成分とする三角座標上に図示したものであり、また、Fig. 5 は、同様の図上に C, W, V および Cr 濃度の等値線

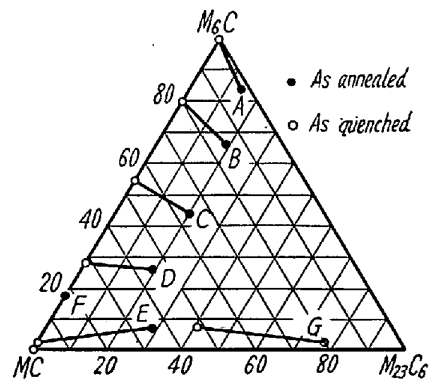


Fig. 4. Diagrammatic illustration of relative proportions of M_6C , MC and $M_{23}C_6$ in high speed steels.

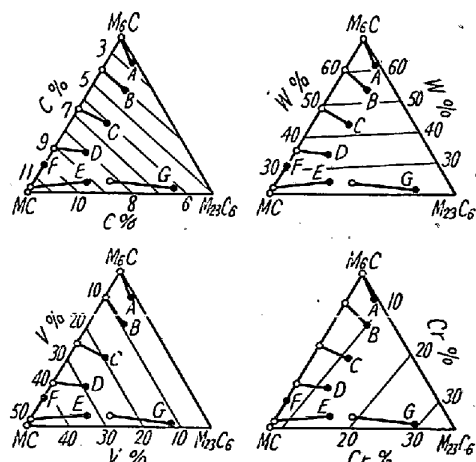


Fig. 5. Relation between the chemical composition of carbides and relative proportions of M_6C , MC and $M_{23}C_6$ in them.

を記入することによつて、各炭化物の存在比と全炭化物の化学組成との関係を明かにしたものである。

なお Fig. 5 によつて示されるG鋼の炭化物の Cr 濃度は、Table 3 に記した実験値と相当の開きがあるが、これは上記したごとく、Cr(M₆C), Cr(M₂₃C₆) および Cr(MC) の値が定数ではなく、鋼種によつて変動することに起因するものと考えられる。

IV. 高V高速度鋼におけるV含有量とC含有量との関連性について

(1) V含有量とC含有量との関係式

高速度鋼にVを添加する場合には、C含有量を適宜に増加する必要があることはよく知られたことがらであり、古く、Becker 製鋼所は 18%W 高速度鋼にVを添加する場合のC量を規定し、

$$C(\%) = 0.6 + 0.16 \times V(\%) \dots\dots\dots (5)$$

なる公式を特許に示した¹⁾。また Kinzel, Burgess²⁾はつぎの式を提示している。

$$C(\%) = 0.7 + 0.2\{V(\%) - 1\} \\ = 0.5 + 0.2 \times V(\%) \dots\dots\dots (6)$$

しかし、これらはいずれも経験式であり、また低W高V高速度鋼についての関係式ではないので、さらにこれを一般化するとともに、組織学的な基礎づけをおこなう目的で二、三の考察をおこなつた。

いま高V高速度鋼の焼入組織について考えると、II節においてのべたように、焼入基質の標準の組成は鋼種に依存することすくなくほぼ一定であるから、この組成を 0.55% C, 6% W, 4% Cr, 1.2% V とする。また、焼入組織中には M₆C および MC が存在するが、これらの重量%をそれぞれ X および Y% とすれば、基質の重量%は (100-X-Y)% であるから、Table 4 に示した M₆C および MC の組成についての数値を用いて、鋼中の C, W, V につき、つぎの関係式が成立する。

$$100 \cdot C(\%) = 1.8X + 12Y + 0.55(100 - X - Y) \dots\dots\dots (7)$$

$$100 \cdot W(\%) = 70X + 23Y + 6(100 - X - Y) \dots\dots (8)$$

$$100 \cdot V(\%) = 2X + 52Y + 1.2(100 - X - Y) \dots (9)$$

これらの式から次式が導出される。

$$C(\%) = 0.19 + 0.017 \cdot W(\%) + 0.22 \cdot V\% \dots (10)$$

例えば、W=18% の場合には、(10) 式は C=0.50+0.22·V(%) となり、前記の Kinzel, Burgess の(6)式に近似した形となる。因みに、各種の高V高速度鋼について(10)式から計算したC%と、各国において規定されている実用の高V高速度鋼のC%とを Table 5 に

比較して示したが、二、三のものを除いて、かなりよい一致が見られる。

Table 5. Carbon content calculated the by formula (10), compared with the actual carbon content in commercial steels.

Steel type	Calculated C%	Practical C%
18-4-1	0.72	0.75(JIS), 0.70(AISI)
18-4-2	0.94	0.80(JIS), 0.80(AISI)
18-4-3	1.16	1.05(AISI)
12-4-2	0.83	0.80(JIS), 0.95(GOST)
12-4-4	1.27	1.25(DIN)
12-4-5	1.49	1.40(DIN), 1.55(AISI)
9-4-2.5	0.89	0.90(GOST)

(2) 高速度鋼のC:Vの比と炭化物との関連性

高V高速度鋼においてC:Vの比がことなる場合には鋼中の炭化物にいかなる変化が現れるかを明らかにするために、E, F, G鋼について焼鈍組織ならびに焼入組織中の炭化物を比較検討した。F鋼はC:Vの比が過少な場合であつて、前掲 Fig. 4 に明かなごとく、焼鈍組織中の炭化物は MC+M₆C であり、M₂₃C₆ を含まない。かゝる場合には、MC, M₆C とともにオーステナイトに固溶し難い炭化物であるから、高温からの焼入をおこなわなければ高硬度を得ることができない。このことは、Fig. 6 の上図に示した焼入硬度曲線に明かである。さらに極端にC:Vの比が小さくなると、変態点が

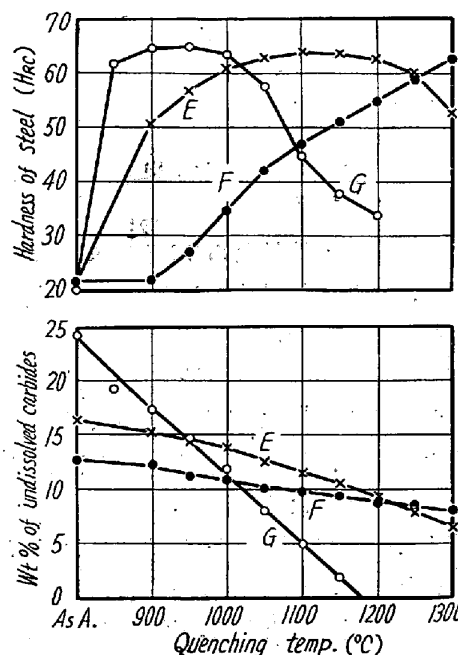


Fig. 6. Hardness of quenched steels (E, F, G), and the amount of undissolved carbides in them.

上昇し、焼入組織中にδ鉄が出現して実用し難くなる⁽¹⁶⁾。これに対してG鋼はC:Vの値が過大なる場合であつて、Fig.4に明かなごとく、焼鈍組織中の炭化物の大部分はM₂₃C₆であるから、焼入のための加熱によつてオーステナイトに固溶し易く(Fig.6下図参照)、変態点直上の温度からの焼入によつて最高硬度に達し、さらに高い温度からの焼入では多量の残留オーステナイトの影響により、焼入硬度がいちじるしく低下する(Fig.6上図参照)。Fig.7はE, F, G鋼の焼入基質中のC, W, Cr, V濃度を比較したものである。

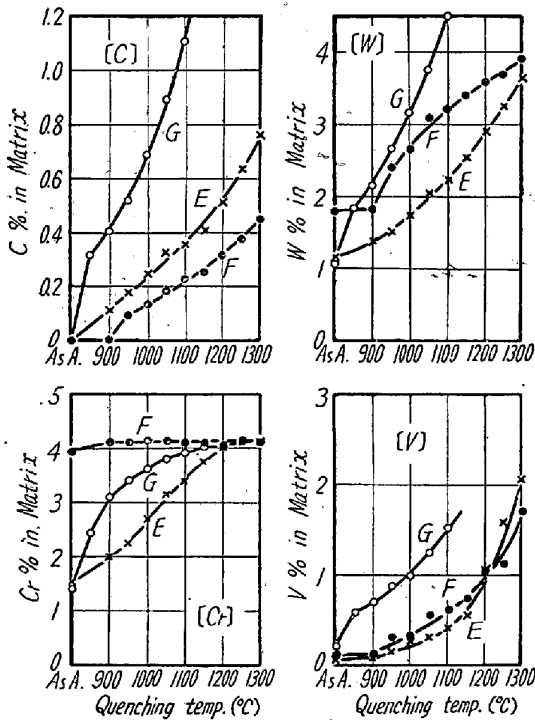


Fig. 7. C, W, Cr and V concentrations in the matrix of the quenched steels (E, F, G).

V. 総 括

高C高V高速度鋼の焼鈍ならびに焼入組織中の炭化物を電解分離し、これを化学分析およびX線分析により研究し、つぎの結果を得た。

(2) 高C高V高速度鋼の焼鈍組織中の炭化物は、W高速度鋼におけると同様に、MC, M₆C, M₂₃C₆の3種類の炭化物よりなり、鋼のV含有量が高くなるにつれてMCが多量に存在するようになる。

(2) 焼入に際して、M₂₃C₆はオーステナイトに固溶し易いのに対して、MCとM₆Cは固溶し難く、その大部分が未溶解炭化物となる。焼入組織中の基質の組成は、鋼の化学組成に依存することすくなく、ほゞつぎの範囲にある。

0.5~0.6% C, 3~8% W, 4~5% Cr, 0.9~1.6% V

(3) 高速度鋼中にある3種類の炭化物の存在量の比を推定する方法についてのべた。

(4) 高V高速度鋼のC含有量とV含有量との間には厳密な制限が必要である。V含有量に対してC含有量が高すぎる場合には、M₂₃C₆の存在量が過大となり、通常の焼入温度から焼入をおこなうと、多量のオーステナイトが残留する。反対にV含有量に対してC含有量が低すぎる場合には、M₂₃C₆が存在せず、焼入に際してオーステナイトに炭素が賦与され難い。

(5) 高V高速度鋼におけるC, VおよびW含有量の間の望ましい関係はつぎのごとくであると推論した。

$$C(\%) = 0.19 + 0.017 \times W(\%) + 0.22 \times V(\%)$$

終りに臨み本実験遂行について御助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に当たられた工学士石井安則君の労を多とする。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ことを付記する。

文 献

- 1) W. Oertel, A. Grützner, Die Schnelldrehstähle. (1931)
同 上 高見沢訳補, 高速度鋼 (1941)
- 2) A. B. Kinzel, C. O. Burgess, Trans A.I.M.E., 100 (1932), 257
- 3) A. B. Kinzel, C. O. Burgess, Iron Age, 25 (1932), 488
- 4) H. Carr, Iron and Steel, 22 (1949), 413
- 5) 小柴, 高速度鋼, (1950), 121
- 6) D. J. Blickwede, M. Cohen, G. A. Roberts, Trans A.S.M. 42 (1950), 1161
- 7) 金子, 日本金属学会誌, 19 (1955), 59
- 8) B. S. Lement, M. Cohen, Trans A.S.M. 30 (1942), 1021
- 9) F. Kayser, M. Cohen, Metal Progress, 61 (1952), 79
- 10) 佐藤, 西沢, 本田: 鉄と鋼, 41 (1955), 1188
- 11) 佐藤, 西沢, 村井: 昭 32 年 10 月本会講演会にて発表, 本誌に投稿中
- 12) 小柴, 木村, 原田: 鉄と鋼, 44 (1958), 1186
- 13) 佐藤, 西沢, 大橋: 日本金属学会誌, 21 (1957), 662
- 14) 佐藤, 西沢: 昭32年4月, 日本金属学会講演会にて発表
- 15) 佐藤, 西沢: 未発表
- 16) 山中, 日下, 北原: 鉄と鋼, 44 (1958), 886