

高 W 高速度鋼および Mo 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—II)

小柴 定雄**・木村 伸***・原田 英樹***

Behavior of Carbides due to Heat-Treatment in High-W and Mo High Speed Steels.

(Study on the carbides in high speed steels by electrolytic isolation—II)

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

Synopsis:

The total amounts of carbides in the several heat-treated specimens of the high-W high speed steels and Mo high speed steels were determined by electrolytic isolation method in this 2nd report like the 1st (Tetsu-to-Hagane, 1958, Vol. 44, p. 1186).

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 an electron microscope, and the following results were obtained:

(1) On the as-annealed states, the amounts of carbides in high-W high speed steel were about 30%, and in Mo high speed steel were about 23%, and about 95% of the W, 80% of the V in the steels, and 90% of the Mo in the Mo high speed steel were concentrated in the carbides, while the most portions of the Si and Mn were dissolved in the matrix.

The carbides precipitated in these annealed steels were M_6C , MC and $M_{23}C_6$, and the most portions of the carbides were M_6C .

(2) In quenched states, the amounts of insoluble carbides in these high speed steels were 10~14%, which was the same about 40~45% of the carbides in as-annealed state.

The insoluble carbides in quenched high-W high speed steels were only M_6C , but the carbide in quenched Mo high speed steel consisted of M_6C and MC.

(3) The higher tempering temperature, the more precipitated the carbides from the austenite. And, especially, the concentration percentage of the special alloy elements in the carbides increased suddenly by the tempering to 575°C.

The $M_{23}C_6$ carbide precipitated in the high-W high speed steel by the tempering to 750°C, and the amount of MC carbides in the Mo high speed steel increased by the tempering, and $M_{23}C_6$ carbide appeared by the tempering to above 575°C.

I. 結 言

高速度鋼の炭化物については、従来定性的にその挙動が推定されていたが、最近多くの研究が行われ、電解分離法その他によつて鋼中の炭化物の種類、組成などが定量的に究明され、高速度鋼には M_6C 、MC および $M_{23}C_6$ の3種類の炭化物が存在することがあきらかにされている^{1)~3)}。著者らも各種高速度鋼中における炭化物の挙動を究明する目的で、前報⁴⁾において低W高速度鋼および低W-Co高速度鋼の各組織における炭化物の種類、組成、構造ならびに形態などについてあきらかにしたが、本研究では、さらに高W高速度鋼およびMo高速度鋼

について同様に各熱処理組織中の炭化物を電解分離法によつて抽出し、炭化物の量と組成、結晶構造などについて検討した。

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、その化学組成をしめすと Table 1 のごとくである。

上記試料を $10\phi \times 80\text{mm}$ に仕上げて熱処理した。そ

* 昭和 33 年 10 月本会講演大会 (名古屋大学) にて発表

** 日立金属工業株式会社冶金研究所長, 工博
*** " 安来工場冶金研究所

Table 1. Chemical composition of specimens.

Code	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Mo	V
D	0.79	0.16	0.29	0.018	0.005	0.08	4.06	17.88	0.51	0.80
E	0.86	0.13	0.29	0.022	0.006	0.03	3.85	7.19	4.91	1.47

の熱処理は実際の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D試料(高W高速度鋼)は、860~870°CでE試料(Mo高速度鋼)は870~880°Cとともに3h保持しておこない、この焼鈍試料を塩浴中で酸化を防止しつゝ900°C×5mn予備加熱をおこなつたのち、同様に塩浴中にてDは1280°C、Eは1250°Cにて2mn浸漬保持後、油焼入をおこなつた。なお焼戻は両試料とも300, 500, 575, 650および750°Cにて各1h保持した。この熱処理試料を表面研磨後、電解試料として用いた。

電解分離法は前報⁹⁾と同様に塩酸法⁹⁾によつた。すなわち前述の各熱処理試料を表面研磨後、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: 0.2NHC1+5%クエン酸溶液

電解時間: 20~50h

電解試料寸法: 10mmφ×80mm

また分離した炭化物は、アルカリ処理、真空乾燥などの処理をおこなつて、以後の化学分析、X線回折実験および電子顕微鏡撮影の試料に供した。

III. 実験結果および考察

前述の実験方法にしたがつて、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、結晶構造などを究明し、形状を観察した。

(1) 炭化物の化学分析結果

電解分離してえた炭化物の化学分析結果、ならびにこの炭化物の量および化学組成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すれば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特殊元素の炭化物への濃縮率¹⁰⁾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、高W高速度鋼およびMo高速度鋼における炭化物の化学組成は、前報の低W高速度鋼および低W-Co高速度鋼と比較して、ほぼ同一の傾向であるが、W量の多い試料ほど炭化物量が多く、高W高速度鋼が最も多い。またMo高速度鋼はW量低いが、同一の作用をなすMo含有量が高いために低W高速度鋼以上に炭化物量が多い。いま各熱処理状態の炭化物の化学組成についてみると、

(i) 焼鈍状態においては、炭化物量はD試料では30%の多きに達し、E試料では約23%である。その化学組成はW量多いD試料ではWとともにFe(残部はほぼFeである)が主体をなし、E試料ではMo量が多いためにW, FeとともにMoも炭化物の主体をなしている。

Table 2. Metallographic analysis of carbides and matrix (specimen D)

Heat treatment	Amount of carbides (wt%)	Composition of carbides (%)					Composition of matrix (%)					
		C	Cr	W	Mo	V	C	Cr	W	Mo	V	
Annealed at 860~870°C	30.00	2.63	10.37	57.25	1.35	2.17	—	1.36	1.00	0.14	0.21	
Quenched at 1280°C	14.04	2.14	2.34	43.05	1.29	1.08	0.57	4.34	13.77	0.38	0.76	
Tempered at	300°C	16.54	2.41	2.45	46.24	1.31	1.04	0.47	4.37	12.26	0.35	0.75
	500°C	18.08	2.95	3.69	49.60	1.41	1.12	0.32	4.14	10.88	0.32	0.73
	575°C	23.54	3.03	6.60	54.93	1.38	1.97	0.10	3.28	6.47	0.25	0.44
	650°C	25.86	2.94	7.76	55.22	1.40	2.11	0.04	2.77	4.86	0.20	0.34
	750°C	29.32	2.67	9.23	55.85	1.33	2.14	0.01	1.90	2.12	0.17	0.24

Table 3. Metallographic analysis of carbides and matrix (specimen E)

Heat treatment	Amount of carbides (wt%)	Composition of carbides (%)					Composition of matrix (%)				
		C	Cr	W	Mo	V	C	Cr	W	Mo	V
Annealed at 870~880°C	22.85	3.78	9.85	29.75	19.40	5.36	—	2.07	0.51	0.62	0.32
Quenched at 1250°C	10.03	2.39	3.09	21.54	16.25	2.35	0.68	3.93	5.59	3.65	1.37
Tempered at	300°C	11.57	3.91	3.11	26.72	17.46	0.46	3.95	4.64	3.27	1.28
	500°C	12.88	4.73	3.66	28.49	18.26	0.29	3.88	4.04	2.94	1.18
	575°C	17.67	4.19	7.19	28.52	20.52	0.15	3.13	2.61	1.55	0.95
	650°C	19.89	4.02	8.35	28.96	20.45	0.07	2.73	1.79	1.05	0.70
	750°C	21.84	3.80	9.16	29.03	19.52	0.04	2.37	1.09	0.83	0.46

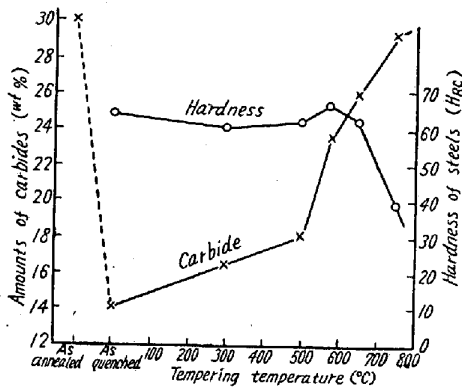


Fig. 1. Relation between tempering temperature and amounts of carbides in steels, hardness of steels. (specimen D)

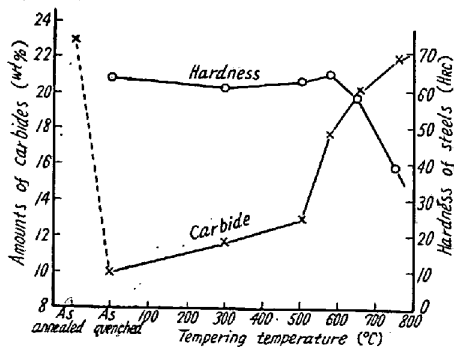


Fig. 2. Relation between tempering temperature and amounts of carbides in steels, hardness of steels. (specimen E)

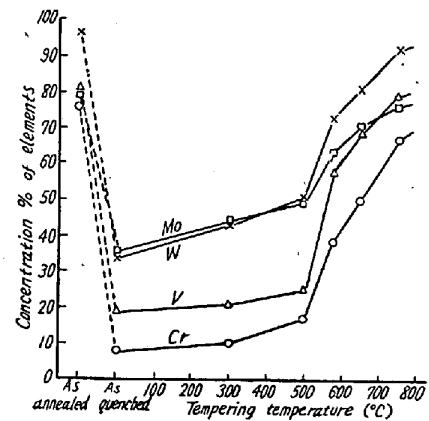


Fig. 3. Relation between tempering temperature and concentration percentage of elements in carbides. (specimen D)

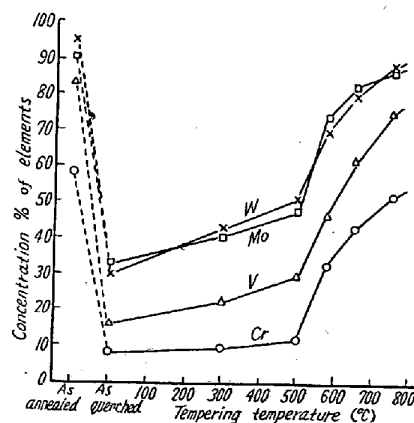


Fig. 4. Relation between tempering temperature and concentration percentage of elements in carbides. (specimen E)

そして Fig. 3 および Fig. 4 にしめすごとく, Wは約 95% が炭化物に濃縮され, Vも 80% 以上が, また Mo は含有量多いほど濃縮率も高く 80~90% が炭化物に濃縮されており, これらの元素は大部分が炭化物を形成していることがうかがえる。

なお単独の三元合金鋼の場合, 濃縮率 90% 以上をし

めず Cr, Mn¹⁰⁾などはやはり前報と同様に高速度鋼の場合には, W, Mo, あるいはVなどの影響によつて炭化物を形成する量が少なく, Cr は約 60~75%, Mnは約 35% で逆に基質に多く固溶している。

(ii) 焼入によつて焼鈍時の炭化物量の 55~60% が基質に固溶し, 40~45% が未溶解炭化物となつて存在している。その化学組成は D 試料では W, Fe が主体で, これらの元素の複炭化物が想像される。また E 試料では W とほぼ同量の Mo, および Fe などが主体で W, Mo と Fe との複炭化物が考えられる。なお焼入のさいの基質には約 75% の炭素が固溶しているが鋼種による差異はみとめられない。

(iii) 300~500°C の低温焼戻では化学組成の変化はあまりないが, C, W がわずかに増加し, Fe 量が減少している。これは低温においても W が炭化物として析出し, Fe と置換し, より安定な複炭化物に移行する炭化物反応が進行していることを意味する。

(iv) 575°C 焼戻において炭化物量が急激に増加し, 炭化物中の各種合金元素の含有率も増加するが, Fe は減少する。したがつて各元素の濃縮率も急増する。とくに Cr はこの傾向が大きく, この温度付近から急激に析出するものと思われる。

なおこの炭化物量の急増する温度は, 高速度鋼の二次硬化温度と一致しており, (Fig. 1, 2 参照) 二次硬化と炭化物に関連があることが推定されるが, これは特殊元素の炭化物への濃縮率が増加するためか, あるいは他の特殊炭化物の析出によつて起るものか, その詳細はなお不明の点が多いが, 従来特殊炭化物の析出によるものとしている研究が二, 三ある³⁾¹¹⁾。

(v) さらに高温の焼戻では炭化物量が次第に増加して, その化学組成とともに焼鈍時における平衡状態に近くなる。C もほとんど炭化物を形成している。

(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を Norelco X 線回折装置¹²⁾によつて X 線分析した。その結果をしめすと Table 4 のごとくである。

Table 4 の結果から, 高W高速度鋼(D)においては, 焼入および 650°C 以下の焼戻では W を主体とするとみ

なされる複炭化物 M_6C のみで他の特殊炭化物は認められなかつたが, 750°C 焼戻では $M_{23}C_6$ (κ 炭化物, Cr を主体とする) の析出をみとめ, 焼鈍ではさらに V を主体とする MC (主として VC) 炭化物の析出をみとめた。これに対し Mo 高速度鋼 (E) においては, 焼入においても未溶解炭化物として M_6C のほかに MC 炭化物の少量をみとめ, この量は焼戻温度の上昇とともに増加しており, $M_{23}C_6$ も 575°C 以上の焼戻によつて析出していることを確かめ, 焼鈍においては D と同様に M_6C , MC および $M_{23}C_6$ がともに析出していることを認めた。

これらの結果は, 前報⁹⁾における低W高速度鋼および低 W-Co 高速度鋼とほぼ同様の結果であるが, たゞ D (18-4-1 型高 W 高速度鋼) のみが高温焼戻によつても MC の析出をみとめない点が異なる。これは焼入温度が高いこと, V 含有量の低いことからくる差異と考えられ, 一般的に高速度鋼の焼鈍組織では M_6C , MC および $M_{23}C_6$ の 3 つの型の炭化物が存在し, M_6C は焼入, 焼戻いずれの場合でも存在し, Fe と W の複炭化物とみなされ, 高速度鋼の炭化物の主体をなすものであり, $M_{23}C_6$ は Fe と Cr の複炭化物と考えられ熱処理によつて変化しやすい炭化物で, 焼入によつて基質に固溶し焼戻によつて析出しやすい。また MC は比較的基質に固溶し難く, 低温の焼入では一部が未溶解として残存する場合があります。高温の焼入では基質に固溶するといわれ焼戻においても高温で析出する炭化物であることからうなずける。

なおこれら高速度鋼より分離した炭化物の X 線回折にあたり, 熱処理によつて高速度鋼の炭化物の主体をなす M_6C の格子定数が変化することを見出した。その結果をしめすと Fig. 5 のごとくである。

すなわち M_6C の格子定数が, 焼入より焼戻によつて増加するが, 575°C 付近で急に減少し, さらに焼戻温度が上昇すると若干増加ののち再び減少する特異現象を見出した。一般に M_6C 格子定数は, 焼入より焼戻温度の上昇にともなつて W, V 等の析出により増加するが, あ

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

Specimen No.	Heat treatment Pattern of carbides	Annealed at 860~870°C (or 870~880°C)	Quenched at 1280°C (or 1250°C)	Tempered at				
				300°C	500°C	575°C	650°C	750°C
D	M_6C	93.8	100	100	100	100	100	96
	MC	0.9	—	—	—	—	—	—
	$M_{23}C_6$	5.2	—	—	—	—	—	4
E	M_6C	86.0	97.5	94.0	93.8	90.0	91.0	86.0
	MC	6.5	2.5	5.9	6.3	7.5	6.5	6.5
	$M_{23}C_6$	7.5	—	—	—	2.5	2.5	7.5

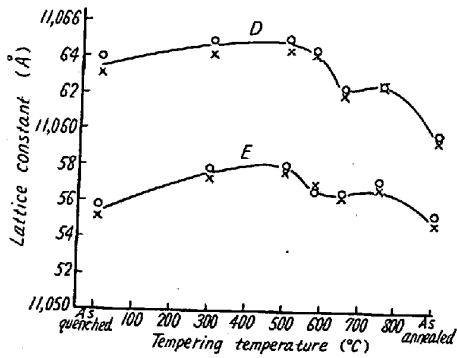


Fig. 5. Relation between heat-treatment and lattice constant of M_6C .

(Anti-cathode: ○……Cu, ×……Fe)

る点以上で平衡になるのが通常で、そのように予想されたが上記のような現象を見出し、傾向を異にしている。この現象については、焼入より焼戻がすすむにつれて拡散速度がおそく、かつ原子半径の Fe より大きい W, Mo その他が漸次 M_6C 中の Fe と置換して格子定数が増加する結果おこる現象であつて、事実前記のごとく化学組成において炭化物中の W, Mo および V などの含有量が増加し Fe の含有量が減少している。また M_6C のみである D 試料における各炭化物の化学分析値から算出した炭化物中の W と Fe の原子比率をしめせば Fig. 6 のごとくであり、これはよつても Fe/W が漸次減少して W が置換析出していることがうかゞえる。すなわち焼入状態の未溶解炭化物 M_6C は Fe に富んだ不安定な炭化物で焼鈍における η 炭化物 (M_6C) とは組成を異にするものであり、これが焼戻にさいして上記のごとく炭化物内で置換析出の炭化物反応を起す結果であると考えられる。

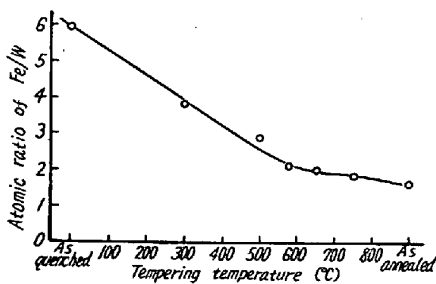


Fig. 6. Relation between heat-treatment and atomic ratio of Fe/W in the carbides by analytical data (specimen D)

しかし Fig. 6 にしめすごとく 575~650°C で前記の炭化物反応によつて起る内部歪がなくなり、安定な η 炭化物 (η 炭化物の安定な形は Fe_4W_2C ないし Fe_3W_3C であるといわれ¹³⁾¹⁴⁾, Fig. 6 の結果も 575°C 付近より Fe/W=2 で Fe_4W_2C を推定される。) となつて格子定

数が減少するが、W, Mo などの析出が多くなるにつれこれらの元素が炭化物中に過飽和となつて再びわずかに増加する。そしてさらに高温の焼戻では前述のごとく M_6C 中の W, Mo, V などの一部は別の特殊炭化物を形成するためにその量を減じ、炭化物もより安定な M_6C の組成となるために格子定数は再び低下し、焼鈍状態では低い値をしめすものと考えられる。なお試料 D の格子定数が大きいのは、E より原子半径の大きい W に富むため当然と考えられる。

とくにこの格子定数の変化と高速度鋼の二次硬化温度とに関連性があることは興味ある問題で、この温度付近の炭化物反応はさらに究明すべき点が多い。

(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。

E 試料 (Mo 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。写真は粉末状の炭化物をコロジオン上に分散させ、Cr shadowing して、日立製 HU-8 透過型電子顕微鏡にて数視野撮影したもの的一部分である。

D の試料においてもほぼ同一の傾向で、焼入したさいの炭化物は角ばつた比較的大きなものが多く存在しており、一部遊離炭素がみられる。焼戻においては低温においても微細な炭化物が析出しており、焼戻温度の上昇とともに析出量が増加し、これが凝集して 575°C 付近では一部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 650~750°C 焼戻においては、低温で析出する炭化物とは形状の異つた、微細な薄板状あるいは針状の炭化物が析出している。これは前述の X 線分析結果より Cr を主体とする炭化物であると考えられる。なお焼鈍においてはこれらの炭化物がいずれも球状化している。

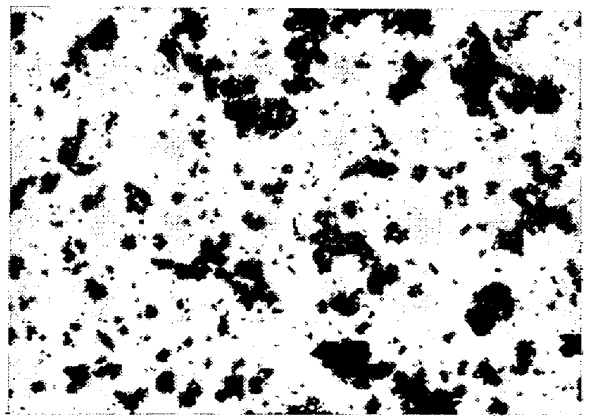
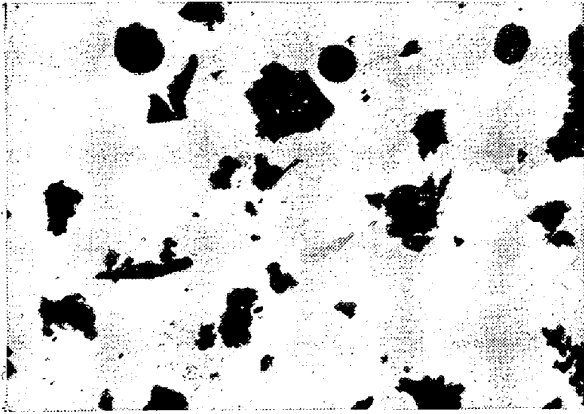
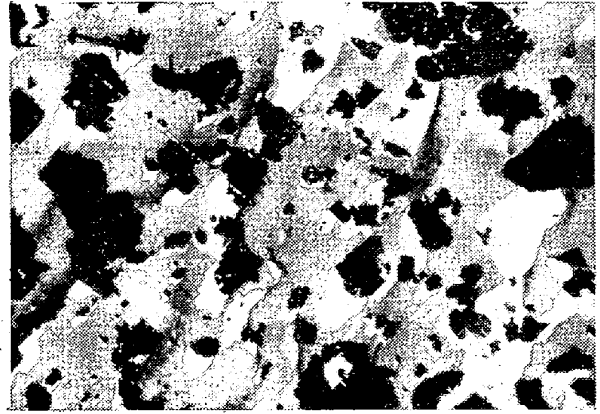


Photo. 1. Electron-micrograph of carbide isolated from annealed high-speed steel (specimen E) at 870~880°C



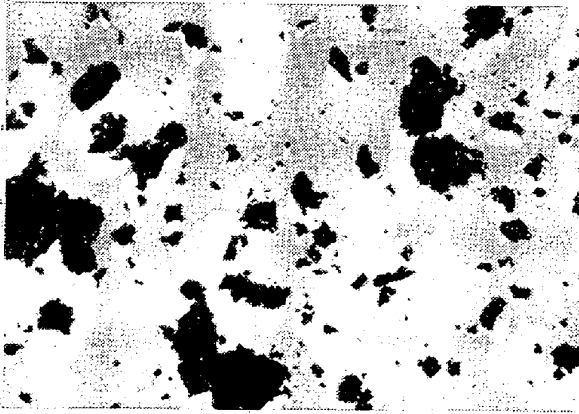
×5000 (2/5)

Photo. 2. Electron-micrograph of carbide isolated from quenched high-speed steel (specimen E) at 1250°C.



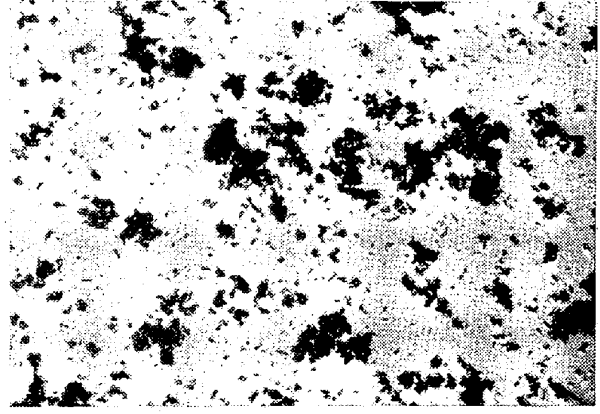
×5000 (2/5)

Photo. 4. Electron-micrograph of carbide isolated from tempered high-speed steel (specimen E) at 575°C×1h.



×5000 (2/5)

Photo. 3. Electron-micrograph of carbide isolated from tempered high-speed steel (specimen E) at 500°C×1h.



×5000 (2/5)

Photo. 5. Electron-micrograph of carbide isolated from tempered high-speed steel (specimen E) at 750°C×1h.

IV. 結 言

以上高W高速度鋼および Mo 高速度鋼の焼鈍、焼入および焼戻試料における炭化物を電解分離し、化学組成、構造および形状などを究明した結果

(1) 炭化物量はW量に比例するものと考えられ、高W高速度鋼が前報における他の高速度鋼と比較しても、最も多く、Mo 高速度鋼もW量は低いが、これと同作用をなすと考えられる Mo 量が多いために低W高速度鋼以上に炭化物量が多い。また高W高速度鋼の炭化物は M_6C が大部分で、焼鈍状態においても他の MC, $M_{23}C_6$ 炭化物の量が少ないが、Mo 高速度鋼は、MC 炭化物が比較的多い。

(2) 焼入によつて焼鈍状態における炭化物量の40~45%が未溶解炭化物として残存し、高W高速度鋼は14%、Mo 高速度鋼は10%である。この未溶解炭化物は

高W高速度鋼ではW, Fe が主体で M_6C のみであるが、Mo 高速度鋼では W, Fe のほか Mo も主成分であり M_6C とともに、少量の MC 炭化物も存在している。形状はいずれも角ばつた比較的粒度の大きい炭化物が多い。

(3) 焼戻によつて、炭化物の析出量は焼戻温度の上昇とともに増加し、とくに 575°C から急増し、炭化物中の炭化物形成元素量も急激に増加する。高W高速度鋼では 750°C 焼戻で $M_{23}C_6$ を析出し、Mo 高速度鋼では MC 炭化物の増量とともに、575°C 焼戻から $M_{23}C_6$ を析出する。

炭化物の主体をなす M_6C の格子定数が炭化物反応のために変化する。すなわち焼入から 500°C 焼戻までは W などと Fe の置換反応のために格子定数は増加するが 575°C~650°C 焼戻で置換が完了し、安定な炭化物となつて内部歪がなくなり、 M_6C の格子定数は低下する。しかし焼戻温度の上昇とともにW, Moなどの析出量が増加し、これらの元素の過飽和によつて一時的にわずかに

増加したのち、高温焼戻あるいは焼鈍においては特殊炭化物の析出などによつて M_6C 格子定数が次第に減少している。

なお低温の焼戻において析出する炭化物と、高温焼戻における析出炭化物とは形状を異にしており、いずれも一部が凝集している。

(4) 焼鈍状態では、W, Mo, V などはほとんど炭化物に濃縮されており、高W高速度鋼においては炭化物量が 30% に達し、Mo 高速度鋼も約 23% 析出している。この炭化物は、いずれも M_6C を主体とし MC および $M_{23}C_6$ の 3 種の炭化物が存在している。なお焼鈍における炭化物の形状は、粒度が比較的均一な球状炭化物である。

終りに本研究遂行にあたり終始協力された冶金研究所菊田、田中、高堂、守谷の諸氏に謝意を表するとともに、X線回折装置の使用を快諾された日立製作所中央研究所長菊田博士、御協力いただいた光石氏に衷心より謝

意を表する。

文 献

- 1) H. J. Goldschmidt: J.I.S.I. 170 (1952) 189
- 2) K. Kuo: J.I.S.I. 173 (1953) 363
- 3) K. Kuo: J.I.S.I. 174 (1953) 223
- 4) 佐藤, 西沢: 鉄と鋼, 43 (1957) 1069
- 5) 佐藤, 西沢: 鉄と鋼, 44 (1958) 414
- 6) 佐藤, 西沢: 鉄と鋼, 44 (1958) 1088
- 7) 辻, 永見: 鉄と鋼, 44 (1958) 1087
- 8) 小柴, 木村, 原田: 鉄と鋼, 44 (1958) 1186
- 9) 佐藤, 金子, 西沢: 日本金属学会誌, 19 (1955) 336
- 10) 佐藤, 金子, 西沢: 日本金属学会誌, 19 (1955) 385
- 11) 佐藤, 西沢: 鉄と鋼, 43 (1957) 405
- 12) North American Philips Co, Ltd: Norelco Instruction & Operating Manual (1954)
- 13) 武田: 金属の研究, 6 (1929) 455, 509
- 14) A. Westgren, G. Phragmen: Trans. Amer. Soc. Steel Treat., 13 (1928) 539

20% Cr-Fe 合金の窒素吸収に関する組織学的研究(炭素量の影響)*

(耐熱材料における合金元素としての窒素の作用について—IV)

岡 本 正 三**・宮 川 大 海***

Metallographic Study on Nitrogen Absorption of 20% Cr-Fe Alloys (Effect of Carbon Content).

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

Masazo Okamoto and Ohmi Miyakawa

Synopsis:

High Cr-Fe alloys absorb nitrogen readily when they are heated in the gas at high temperatures. Although such absorbed nitrogen has very interesting effects on the alloys, few studies on this subject have been reported. This paper dealt with the influence of carbon content of 20% Cr-Fe alloys containing 0.04%C, 0.14%C or 0.22%C on the austenite formation due to the nitrogen absorption of these alloys, and clarified the behavior of the formed austenite due to various heat treatments.

The results obtained were as follows:

(1) The absorption of nitrogen during the heating for 4~6 hours in the extremely pure nitrogen, which was predeoxidized and predehydrated by metallic sodium chips, at 1250°C changed the surface zone of 20% Cr-Fe alloys into single austenite phase at the temperatures, and the depth of the austenite zone was enhanced as carbon content of the alloy increased from 0.04% to 0.22%. In inner region of the alloys, a duplex structure of austenite and ferrite was produced by the less content of nitrogen. The higher the carbon content of the alloy

* 昭和 33 年 10 月本会講演大会にて発表 ** 東京工業大学, 工博 *** 東京都立大学工学部