

- Bull. Acad. Sci. SSSR Sci. Tech., (1948), p. 1845
- 12) M. OHTANI and N. A. GOKCEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1963), p. 533
- 13) 不破, 萬谷: 未発表
- 14) J. CHIPMAN: 鉄と鋼, 51 (1965) 8, p. 1477
および Trans. I. S. I. J., 6 (1966) 5, p. 207
- 15) C. WAGNER: Thermodynamic of alloys, (1952)
- 16) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955), p. 97
- 17) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG and E. STEINMETZ: Archiv Eisenhüttenw., 31 (1960), 31 (1960), p. 671
- 18) C.H.P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 233 (1965), p. 257

3Cr-W, 3Cr-W-Co, 12Cr-W-Co型熱間工具鋼の 焼戻挙動について*

西 村 富 隆**

On the Tempering Behaviour of 3Cr-W, 3Cr-W-Co and 12Cr-W-Co Type Tool Steels for Hot Work

Tomitaka NISHIMURA

Synopsis:

The changes of hardness, Charpy impact value, lattice parameter of ferrite, internal stress in matrix, carbide reaction, elements in carbide, and electron microstructure occurring during isothermal tempering of hot-work tool steels of 3Cr-5W-0.3V(DSS), 3Cr-9W-0.3V(DSH), 3Cr-5W-0.3V-3Co(CoSS), 3Cr-9W-0.3V-3Co(CoSH), 12Cr-7W-0.5V-5Co(DSE), and 12Cr-7W-0.5V-10Co(DSF) types for up to 1000 hr in the range 400—700°C have been studied.

The results obtained were plotted against the tempering parameter $P = T(20 + \log t) \times 10^{-3}$, and discussed in detail. Peak of secondary hardening appears in $P = 17-18$ for 3Cr-W-(Co) type, and at about $P = 16$ for 12Cr-W-Co type. Charpy impact values show a broad valley near the parameter of peak hardness for 3Cr type, and show it in higher parameter than that of peak hardness for 12Cr type. Lattice parameters of matrix in DSS and DSE decrease with increasing parameter, and a maximum internal stress of about 100 kg/mm² is obtained at about $P = 16$ and 15.5 for DSS and DSE, respectively. On the above isothermal tempering, the following sequence of changes in the carbides takes place in each type: $Fe_3C \rightarrow Fe_3C + W_2C \rightarrow W_2C \rightarrow W_2C + M_6C \rightarrow M_6C$ for 3Cr-5W-(Co) type, $Fe_3C \rightarrow \text{resolution} \rightarrow W_2C \rightarrow W_2C + M_6C \rightarrow M_6C$ for 3Cr-9W-(Co) type, $Fe_3C \rightarrow \text{resolution} \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_7C_3 + M_{23}C_6 \rightarrow M_{23}C_6 + M_7C_3 + Fe_2W \rightarrow Fe_2W + M_{23}C_6$ for 12Cr-W-Co type. Cobalt decreases the rate of growth of carbide, and the increase of resistance to softening during tempering is attributed to this effect.

(Received 11 June 1966)

1. 緒 言

鋼や合金などを焼戻時効する場合には、その内部構造の変化に基づいて諸性質が変化するが、この現象は焼戻時効の温度と時間によつて支配されることはよく知られていることである。たとえば熱間で使用される鋼すなわち熱間工具鋼あるいは耐熱鋼などは高温において連続的あるいは間歇的に長時間使用されるので、その間に一種

の焼戻時効をうけて種々の性質の変化が生ずる。したがつて熱間で用いられる鋼に対しては焼戻時効の影響を十分に把握しておくことが重要な問題と考えられる。

このような目的のために、本報告では 3Cr-5W-0.3V, 3Cr-9W-0.3V, 3Cr-5W-0.3V-3Co, 3Cr-9W-0.3V-

* 昭和38年10月本会講演大会にて発表
昭和41年6月11日受付

** 日本特殊鋼(株)

Table 1. Chemical composition of specimens (%).

Designation (Type)	JIS	Specimen No. *	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	V	Co	Remark	
DSS (3Cr-5W-0.3V)	SKD 4	1	0.25	0.28	0.50	0.014	0.013	2.95	5.42	0.40	—	1200°C O.Q.	
		2	0.25	0.25	0.50	0.014	0.013	2.99	5.42	0.39	—		
DSH (3Cr-9W-0.3V)	SKD 5	1	0.23	0.34	0.39	0.013	0.012	2.32	9.39	0.31	—		
		2	0.28	0.37	0.48	0.013	0.012	2.46	9.38	0.34	—		
CoSS (3Cr-5W-0.3V-3Co)	—	1	0.28	0.29	0.34	0.008	0.015	2.52	5.30	0.21	3.10		
		2	0.28	0.28	0.34	0.008	0.015	2.54	5.35	0.22	3.10		
CoSH (3Cr-9W-0.3V-3Co)	—	1	0.29	0.23	0.33	0.007	0.014	2.19	9.48	0.14	3.20		
		2	0.29	0.28	0.33	0.007	0.014	2.19	9.44	0.14	3.20		
DSE (12Cr-7W-0.5V-5Co)	—	1	0.22	0.49	0.58	0.014	0.013	11.68	6.94	0.49	4.85		1200°C
		2	0.23	0.47	0.57	0.013	0.012	11.86	6.92	0.51	4.85		O.Q.
		1	0.24	0.44	0.43	0.008	0.020	11.94	6.96	0.51	4.85		1050°C
		2	0.26	0.45	0.43	0.008	0.018	11.95	6.94	0.46	4.85		A.C.
DSF (12Cr-7W-0.5V-10Co)	—	1	0.22	0.50	0.58	0.014	0.013	11.62	7.47	0.54	9.50	1200°C	
		2	0.22	0.48	0.57	0.013	0.013	11.42	7.50	0.54	9.50	O.Q.	
		1	0.26	0.44	0.43	0.008	0.018	11.98	8.02	0.43	9.15	1050°C	
		2	0.26	0.43	0.43	0.008	0.018	11.98	7.54	0.42	9.30	A.C.	

* Specimen 1 was used for hardness, impact, internal stress and extraction replica tests, and 2 for electrolytic extraction.

3Co, 12Cr-7W-0.5V-5Co, 12Cr-7W-0.5V-10Co 型の比較的高合金の熱間工具鋼をとりあげ、これらを焼戻時効した際に、硬度、シャルピー衝撃値、内部応力、炭化物、電子顕微鏡組織などがどのように変化するかを調べ、これら供試鋼の焼戻時効現象を詳細に検討した結果について述べる。

2. 試料および実験方法

供試材としては、35 kVA 高周波誘導炉で溶製した 8 kg 鋼塊を 14 mm φ と 14 mm φ の棒に鍛伸した後焼鈍したものを用いた。これら試料の化学成分を Table 1 に示す。DSS は 3Cr-5W-0.3V 型の鋼で、DSH はこの鋼の W 量を増して約 9% にしたもので、それぞれ JIS の SKD 4 および 5 に該当する。また CoSS, CoSH は DSS, DSH に Co を約 3% 添加したものである。DSE は 12%Cr 鋼に W を約 7%, Co を約 5%, V を約 0.5% 添加したもの、また DSF は DSE の Co をさらに増加して約 10% にした鋼である。これらの鋼は主として銅あるいは銅合金の押出型、マンドレル、引抜型、ダイカスト型など比較的高温での加工用工具材料に使用されている。

以上の鋼種の焼鈍材から JIS 3号衝撃試験片と 12 mm φ × 60 mm の電解試料を削り出してから各種の熱処理を行なった。

DSS, DSH, CoSS, CoSH, DSE, DSF の全鋼種に対しては、所要数試料を 1200°C のアルゴン雰囲気炉中に 1hr 保持して炭化物を基地中に完全に溶かしこんでから油冷し、そしてただちにエチルアルコール中にドライアイスを入れた冷剤中に浸漬して、-73°C × 3hr のサブゼロ処理をほどこした。その後これら試料を 400~700°C において 0.35~1000hr の焼戻時効したが、その際の焼戻時間 1 hr 以上の場合にはアルゴン雰囲気炉中で、0.35hr の場合には鉛浴炉中で行なった。また、DSE と DSF については、1050°C × 20 min 空冷のような実用焼入試料（この場合にはサブゼロ処理を行わず）に対しても焼戻挙動を上記同様に調査した。

硬度と内部応力の測定は 3号衝撃試験片の破断片により行ない、電子顕微鏡用カーボン抽出レプリカもまた同片から採取した。最大内部応力は、フェライト結晶中の不均一歪によつて生ずる (211) CoK_α 回折線の広がりから求めた。もちろん応力測定用試料はすべて表面の加工歪を完全にとり除くために、30% 硝酸水溶液で 0.1 mm 深さまで腐食除去した。電解残渣は、0.2N 塩酸 + 5% クエン酸水溶液を用い、18mA/cm² の電流密度、約 90 hr の電解時間の条件のもとに 12 mm φ × 60 mm の試料から抽出した。なお電解中は陽極試料の下部からアルゴンガスを吹きつけ、試料表面に発生する酸素ガスを追払うと同時に電解液の攪拌作用をも行なわせた。電解

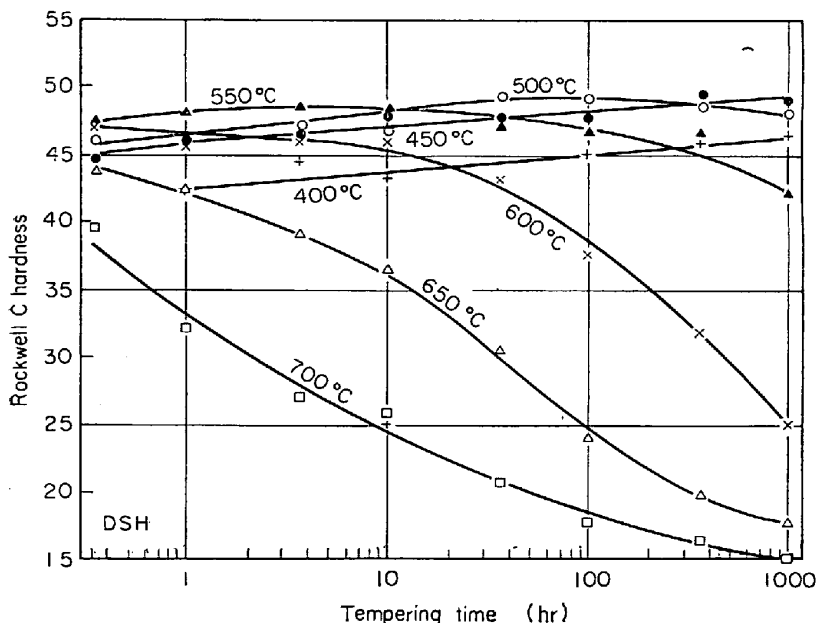


Fig. 1. Variation of hardness with tempering time in DSH steel.

槽からの収集残渣は、蒸留水で洗じようしてからメチルアルコール中にて脱水し、そして遠心分離機で分離した後ただちに真空乾燥した。

3. 実験結果

3-1 焼戻時効硬度

1200°C 油冷後-73°C でサブゼロ処理した $H_R C 48.7$ の DSH 試料を 400~700°C の各温度で焼戻時効した際の時間と硬度との関係は Fig. 1 のようになる。400, 450°C においては、硬度は時間とともに漸増している。ところが 500°C になると約 80hr までは硬化が進行するが、ここを過ぎると軟化する。結局 80hr 付近に硬度の極大が生じ、550°C ではこれがさらに短時間側の 3.5hr 付近に移動する。600°C においてはこの極大は 0.35hr 以前の時間で発生するようになる。このように硬度極大が生ずる時間は焼戻温度が上昇するにしたがつて短時間側に規則的に移行している。650~700°C の場合には 0.35hr ですでに軟化状態にあり、硬度は時間とともに単調に低下している。ほかの鋼種の焼戻時効硬度曲線もだいたいこれと類似した傾向を示す。

以上の DSH の硬度値を焼戻パラメータ $P = T(20 + \log t) \times 10^{-3}$ に対してプロットすると (T は絶対温度 °K, t は時間 hr), Fig. 2 のような硬度曲線が得られる。なお下段の目盛は焼戻時間を 1 hr とした場合の温度である。DSH の焼戻時効硬度はパラメータ値の増加とともに徐々に上昇して $P = 17$ 付近で最高になり、それ以後はゆるやかに減少し、 $P = 18$ 近傍からは急速に低下する。

このようにして、3Cr-W-(Co) 系の DSS, DSH, CoSS, CoSH の 4 鋼種と 12Cr-W-Co 系の DSE, DSF の 2 鋼種に対して得た焼戻硬度曲線をひとまとめにしたものが Fig. 3 および Fig. 4 である。Fig. 3 によると、DSS の焼戻硬度曲線は先の DSH とだいたい類似した傾向を示すが、高パラメータ値側での軟化が大きい。含 Co の CoSS と CoSH は DSS と DSH に比べると、その焼戻時効硬度が全般的に高い。また W 量の多い CoSH の硬化の山の位置は W 量の少ない CoSS のそれより高パラメータ値側にあるが、Co を含有しない DSS と DSH ではこのような傾向は明りようにあらわれていない。Fig. 4 においては、DSE と DSF の硬化の山はいずれも、1200 °C 油冷の場合には $P = 16.5$ 付近、1050 °C 空冷の場合には $P = 15.5$ 付近にあり、焼戻温度の高いものほど硬化の山は高パラメータ値側にある。また 12Cr-W-Co 系の鋼ではパラメータ値の増大にともなう軟化は、先の 3Cr-W-(Co) 系のものに比してかなり緩慢である。

以上の焼戻時効硬度曲線の中からとくに DSS のものを取りあげると、これから焼戻時間と温度を軸として等硬度曲線を Fig. 5 のように描くことができ、焼戻の温度、時間、硬度の間の関係を直観的に知ることもできる。

焼戻パラメータを用いると、これによつて焼戻硬度はもちろんほかの焼戻特性もすべて温度と時間との関係において表わすことができる。しかしながらこの場合に、

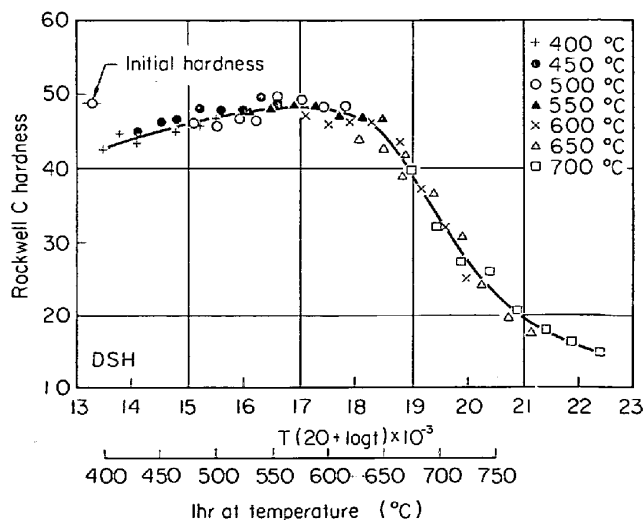


Fig. 2. Hardness versus tempering parameter for DSH steel.

パラメータ値から温度と時間の組合わせへ、あるいは逆に温度と時間の組合せからパラメータ値への変換をすみ

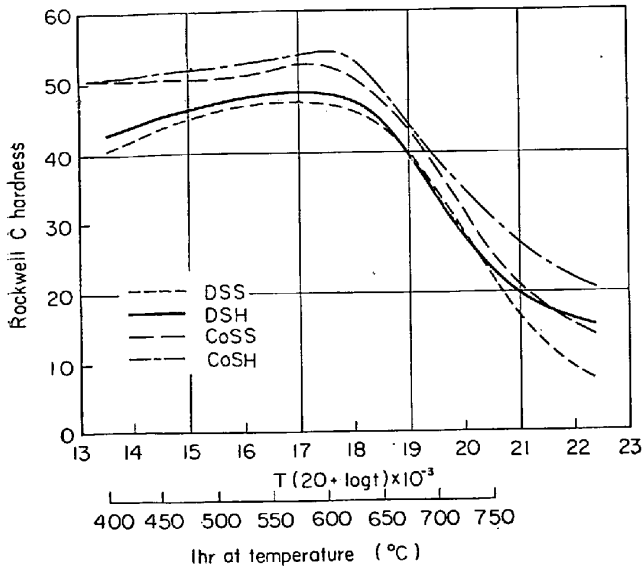


Fig. 3. Hardness versus tempering parameter for DSS, DSH, CoSS, and CoSH steels.

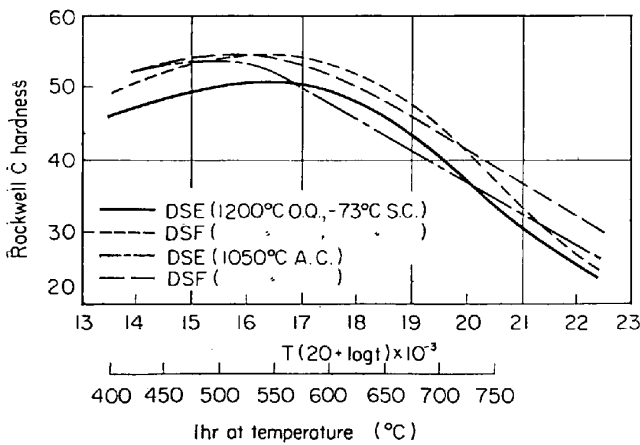


Fig. 4. Hardness versus tempering parameter for DSE and DSF steels.

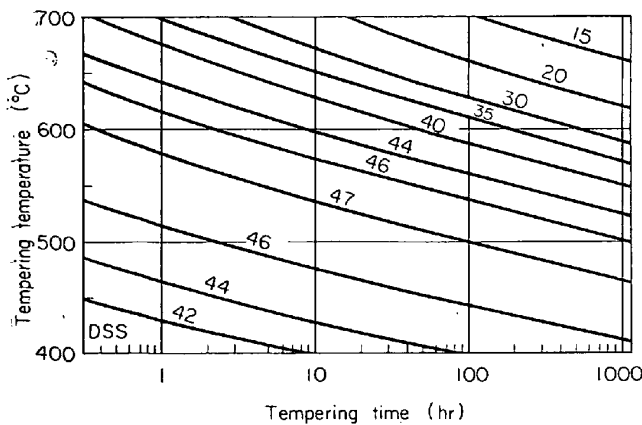


Fig. 5. Iso-hardness curves for DSS steel. Tempering time-temperature relationship to produce equal hardness.

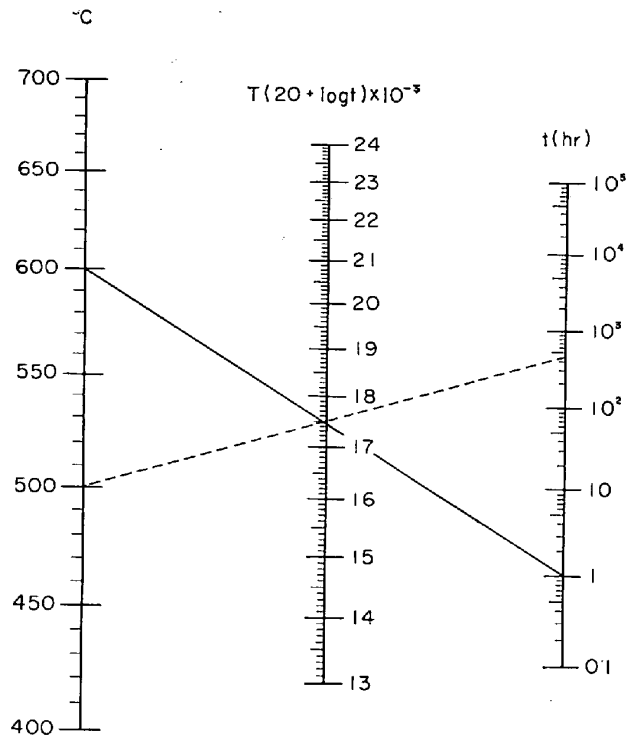


Fig. 6. Nomograph for tempering parameter values for temperatures from 400 to 700°C and for times from 0.1 to 10 hr.

やかに行なう必要が生ずる。このために Fig. 6 に示したような 400~700°C, 0.1~10⁵ hr の温度と時間範囲に対する焼戻パラメータ用ノモグラフを作った。これによると、たとえば 600°C で 1hr に相当するパラメータ値は温度軸上の 600°C と時間軸上の 1hr とを結ぶ直線がパラメータ軸と交差する点 17.5 として得られる。

これはまた 500°C で 420hr に対するパラメータ値でもある。

3.2 衝撃値

Fig. 7 は、硬度の場合と同様に、DSH の焼戻時効試料の常温におけるシャルピー衝撃値を焼戻時間との関係においてあらわした衝撃値曲線である。400°C 焼戻では衝撃値は時間とともに徐々に減少し、450°C の場合には 40hr 付近まではほとんど変化しないが、ここを過ぎると急激に低下する。500°C においては短時間側ですでにかなり低い値を示し、時間とともに漸減する。600, 650, 700°C においては衝撃値の変化はほとんど同様の傾向を示し、それぞれ 50, 20, 0.35hr 付近から急激に増大している。この場合もまた特異な変化の生ずる点は焼戻の温度が上昇するにつれて短時間側に規則的に移行する傾向がうかがわれる。このような硬度と衝撃値の変化様相から判断すると、焼戻時効現象は rate process にしたがって進行することが推測される。

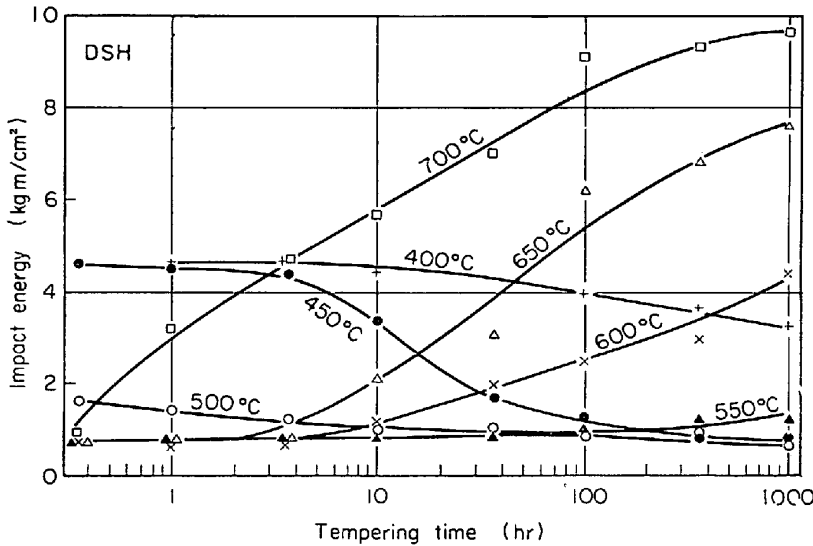


Fig. 7. Variation of Charpy impact value with tempering time in DSH steel.

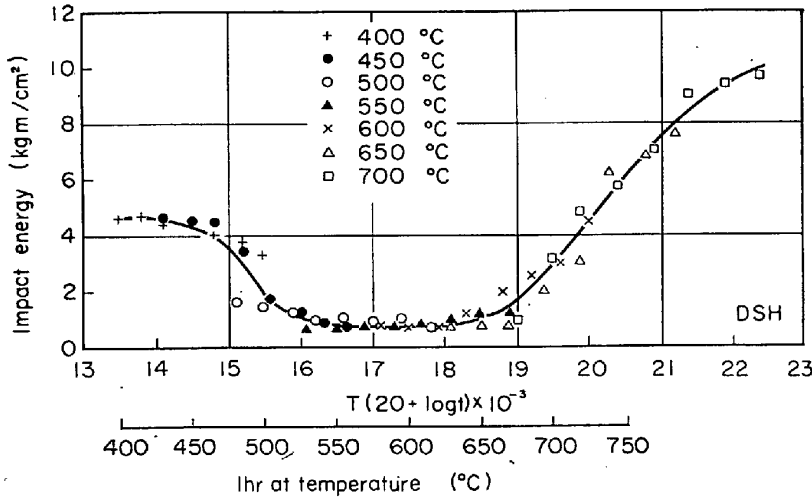


Fig. 8. Charpy impact value versus tempering parameter for DSH steel.

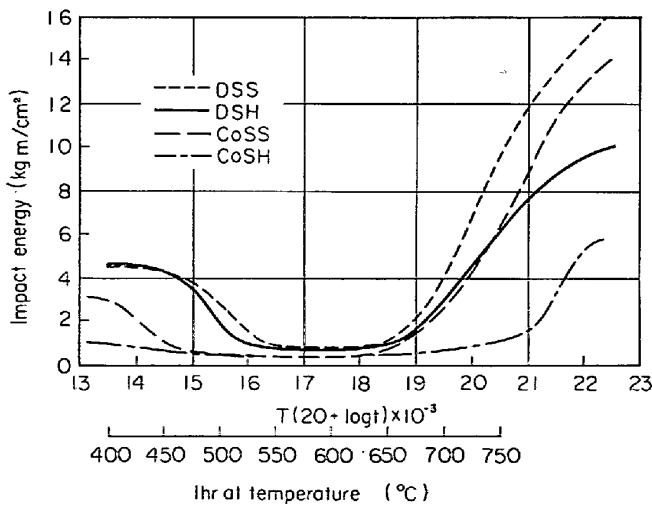


Fig. 9. Charpy impact value versus tempering parameter for DSS, DSH, CoSS, and CoSH steels.

Fig. 8 は DSH の衝撃値を焼戻パラメータに対してプロットして得た衝撃値曲線である。これによると衝撃値は低パラメータ側ではパラメータの増加とともに減少し、 $P=16\sim 18$ の領域では最低となり、これ以上のパラメータ側では急増する。

Fig. 9 および 10 は、このようにして得た 3Cr-W-(Co)系の DSS, DSH, CoSS, CoSH と 12Cr-W-Co 系の DSE, DSF の衝撃値曲線をまとめたものである。

Fig. 9 によると、3Cr-W-(Co)系のものの衝撃値曲線は先に述べた DSH とだいたい類似した形状を示す。これらの中では、合金元素量の最も少ない DSS の衝撃値はほかの鋼種より全般的に高く、また W 量が高く、しかも Co を含有する CoSH が最も低く、合金元素量が多くなるほど衝撃値の低下する傾向が認められる。Fig. 10 の DSE および DSF では衝撃値は焼もどしパラメータに対して 3Cr-W-(Co)系と同様の経過をたどるが、その最低値を示す領域は $P=18.5\sim 20$ にあり、2次硬化の山 ($P=16.5$) より高パラメータ側側に位置している。なお Co の高い DSF は DSE より低い衝撃値を示し、また 3Cr-W-(Co)系の場合にも Co 含有のものは衝撃値が低いので、Co は靱性を低下せしめる効果のあることがわかる。

3.3 内部応力

DSS と DSE 焼戻時効試料内の内部応力をディフラクトメーター X線回折法により測定してみた。DSS の代表的な試料 $500^{\circ}\text{C} \times 10\text{hr}$ ($H_{RC} 47.2$), $600^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ ($H_{RC} 45.5$), $650^{\circ}\text{C} \times 100\text{hr}$ ($H_{RC} 24.0$), $700^{\circ}\text{C} \times 1000\text{hr}$ ($H_{RC} 7.4$) のフェライト基地からの $\text{CoK}\alpha$ (211) 回折線は Fig. 11 に示したようになり、焼戻温度が低く硬度の高いものほど回折線の巾が広く、不均一歪の大きいことがわかる。回折線の巾は通常その高さの 1/2 の半価巾を測定してこれを 2 倍すると得られる。また結晶格子面間隔の変化率すなわち歪 $\Delta d/d$ による回折線の広がり b は

$$b = \Delta 2\theta = -2 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta \quad (\theta \text{ は Bragg 角})$$

.....(1)

によつて表わされる。よつて歪 $\Delta d/d$ は回折線の広がり b から求めることができる。また一方最大応力は最大歪

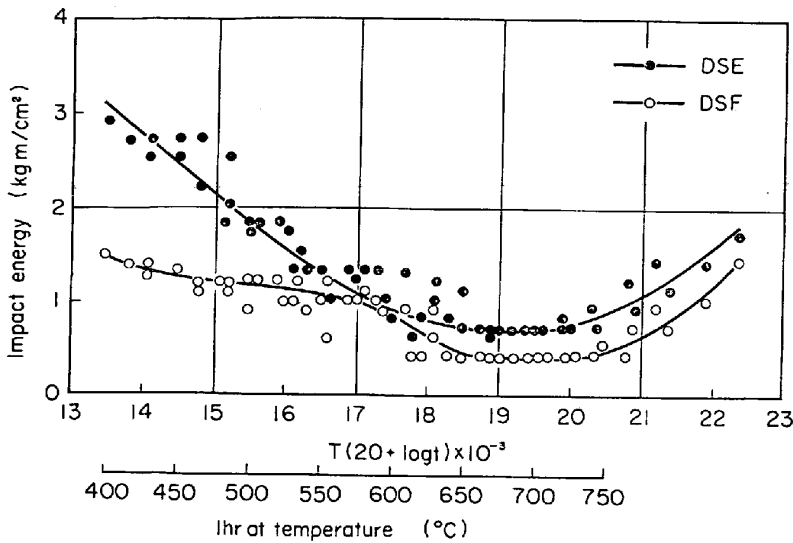


Fig. 10. Charpy impact value versus tempering parameter for DSE and DSF steels.

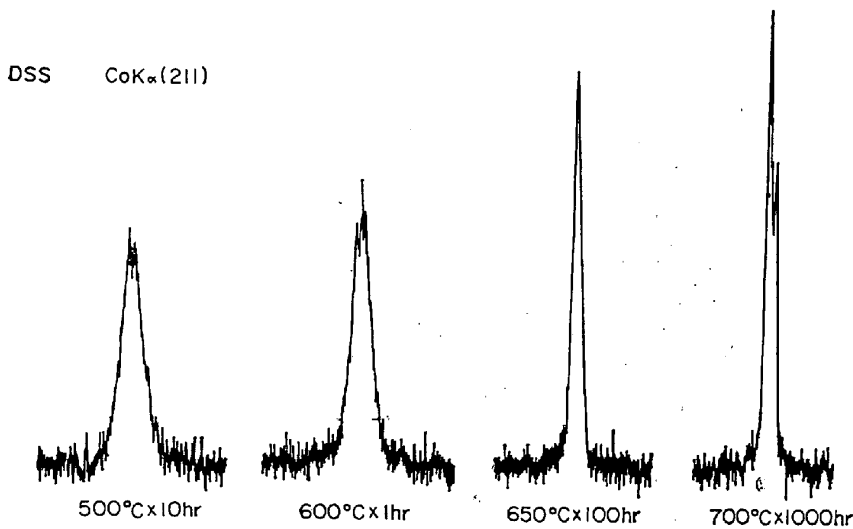


Fig. 11. CoK α (211) X-ray diffraction lines from the tempered specimens of DSS steel.

に比例するので、

$$\begin{aligned} \text{最大応力} &= E \times (\text{最大歪}) \\ &= E \times \frac{1}{2} \times \frac{\Delta d}{d} \dots\dots\dots (2) \\ &= \frac{Eb}{4 \tan \theta} \end{aligned}$$

の関係が得られる⁹⁾。ここに E はヤング率で、フェライトの [211] 方向では 22000 kg/mm^2 の値を示す¹⁰⁾。
 今の場合、 $700^\circ\text{C} \times 1000\text{hr}$ の試料では内部応力が完全に除去されていると考えられるので、この試料内の歪を 0 とした。したがってこの試料からの (211) 回折線の巾と、ほかの試料からの同回折線の巾との差を歪による回折線の広がりとした。なお DSS および DSE の結晶粒の大きさは $0.02 \sim 0.04 \text{ mm}$ であるので、結晶粒の微細なために生ずる回折線の広がりやを考慮する必要のない

ことがわかる。

Fig. 12 は DSS と DSE 焼戻時効試料のフェライト (211) 面からの $\text{CoK}\alpha$ 回折線の巾と、同回折線の移動から求めたフェライトの格子常数を焼戻パラメータとの関係において示したものである。回折線の巾は、DSS では $P=16$ 、DSE では $P=15.5$ 付近で最大を示し、それ以後は漸減して $P=21$ 以上ではほとんど一定となる。またフェライトの格子常数は、両鋼種とも焼戻パラメータが増加するにしたがって低下するが、 $P=21$ 以上では一定になる。DSE の格子常数は DSS のそれより全般的に大きい、これは DSE のフェライト基地には原子半径が Fe より大きな Cr と W が DSS におけるより多量に含まれているためと考えられる (Co の原子半径は Fe とだいたい同程度)。この傾向は、当然のことであるが低パラメータ値側の合金炭化物の形成されない領域において大きくあらわれている。

$700^\circ\text{C} \times 1000 \text{ hr}$ 試料を規準とした回折線の広がりにより、前記の (1)、(2) 式から求めた最大内部応力は Fig. 13 のようになる。最大内部応力は、DSS では $P=16$ 、DSE では $P=15.5$ 付近でともに 100 kg/mm^2 程度の最高値を示すが、これらの点は硬度が最大となる焼戻パラメータ値より若干低い側によっている。

3.4 炭化物および金属間化合物

6 種類の全供試鋼を $400 \sim 700^\circ\text{C}$ の各温度で 1, 10, 100, 1000hr 焼戻時効した試料から電解抽出残渣を得た。これらの中で 3Cr-W-Co 系の CoSS と CoSH からの残渣量 (重量%) は焼戻パラメータに対して Fig. 14 のような関係で示され、CoSS では $P=15$ 、CoSH では $P=16$ 付近から急増し、 $P=21$ 近傍で両鋼とも最大となり、その後は減少する傾向が認められる。なお本実験の焼戻パラメータ領域においては残渣量は、CoSH では $2 \sim 12\%$ 、CoSS では $1 \sim 7\%$ の範囲に変化し、W 量の多い前者は後者より高い値を示す。

これらの残渣をディフラクトメーターにより X 線回折した結果の 1 例を Fig. 15 に示す。これは DSS の代表的な残渣の CrK 線による回折図形で、 $500^\circ\text{C} \times 100\text{hr}$ では Fe_3C 、 $600^\circ\text{C} \times 100\text{hr}$ では W_2C 、 $700^\circ\text{C} \times 10\text{hr}$ で

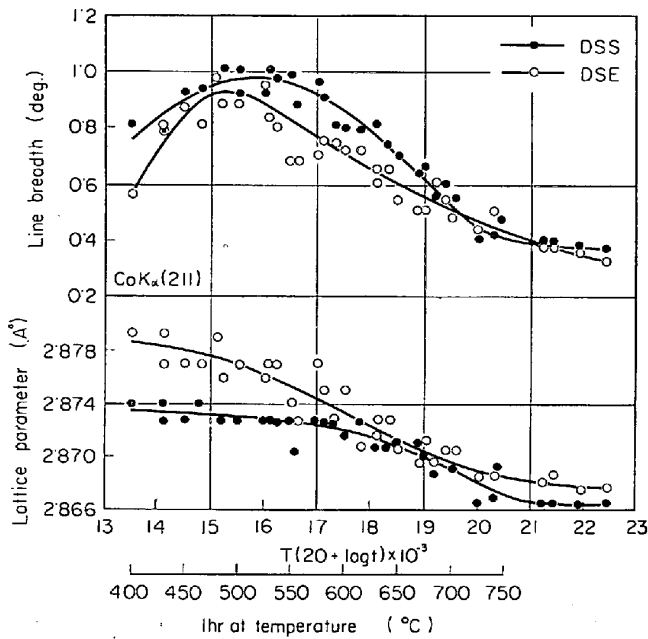


Fig. 12. $\text{CoK}\alpha(211)$ -line breadth and lattice parameter of ferrite versus tempering parameter for DSS and DSE steels.

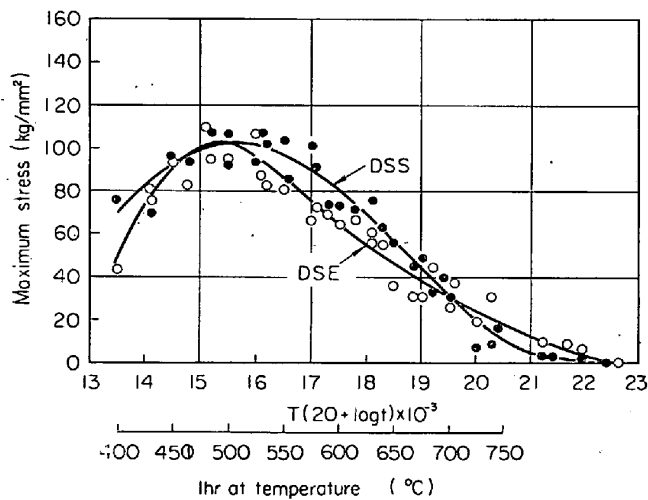


Fig. 13. Maximum internal stress versus tempering parameter for DSS and DSE steels.

は W_2C と M_6C , $700^\circ\text{C} \times 100\text{hr}$ では M_6C の炭化物が認められる。

Fig. 16 および 17 は, 3Cr-W-(Co) 系においては Fe_3C の 103, W_2C の 101, M_6C の 335 の各回折線, 12Cr-W-Co 系においては M_7C_3 の 421, M_{23}C_6 の 420, Fe_2W の 110, M_6C の 335 の各回折線の強度すなわち高さによつて炭化物量を相対的に表わしたものである。このようにすると一種炭化物量の焼戻パラメータに対する変化は定量的に表現することができる。しかし異種炭化物間の定量的な比較はなしえないが, ごく定性的には量的関係を表わしていると考えて差支えないので, これ

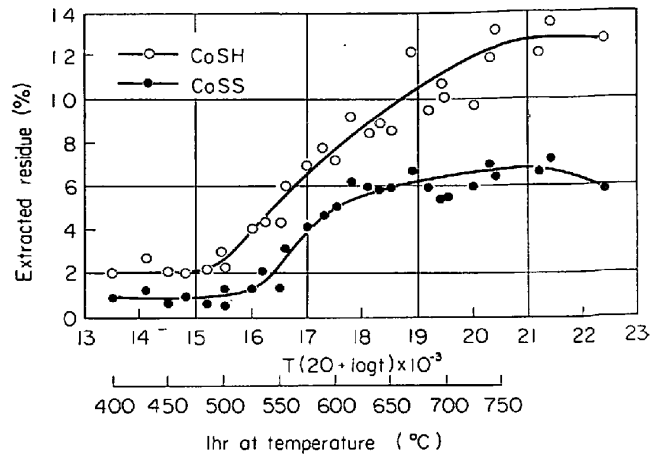


Fig. 14. Amount of residue electrolytically extracted versus tempering parameter for CoSS and CoSH steels.

らの図によつて各種炭化物の推移を詳細に知ることが可能である。なお回折線の強度を積分強度で表わすと, 析出初期の微小炭化物では結晶粒の微細化に原因する回折線の広がりが生じるので, この影響をさけるために強度を高さによつて表わした。

Fig. 16 によると, DSS では Fe_3C は $P=19$ 付近で消失し, W_2C は $P=18.4$ で検出されるが, その量は $P=19.6$ で最大となり, $P=20.8$ で消失する。また M_6C は $P=19.4$ ではじめて検出され, それから急速に増加している。DSS に Co 3% 添加の CoSS では, W_2C が DSS におけるより高パラメータ値側の $P=21.4$ で消失する以外は, DSS の場合とまったく同様である。DSS より W が約 4% 高い DSH における検出炭化物は DSS と同じで, Fe_3C は $P=17.7$ で消失し, W_2C は $P=17.9$ で出現して $P=20.9$ で消失するが, M_6C は $P=19$ 付近で検出され, それから急増している。これを DSS の場合と比較すると, Fe_3C は早く消失して W_2C と M_6C が早く出現するようになり, $P=17.7 \sim 17.9$ では炭化物の検出されない領域が生ずる。したがつて W 量の増加は炭化物変化を促進することが推察される。DSH に Co 3% 添加の CoSH における炭化物の変化は, 先の DSS と CoSS の比較の場合とまったく同様の傾向を示す。

12Cr-W-Co 系の DSE と DSE における炭化物変化の推移は Fig. 17 のとおりで, 1200°C 油冷と 1050°C 空冷の場合とも両鋼種はまったく同じ傾向を示す。なお本系鋼種は焼鈍状態においては M_{23}C_6 と Fe_2W が共存しているが, 1200°C 油冷の場合にはこれらは分解固溶してしまい, 1050°C 空冷の場合には Fe_2W は分解固溶し M_{23}C_6 は M_6C に変化してこれが未溶解炭化物として

残留する。1200°C 油冷の DSE では、 $P=16$ 付近において M_7C_3 が出現し、その量は $P=18.5$ で最大となり、 $P=20.8$ で消失する。また $M_{23}C_6$ は $P=18.3$ 、 Fe_2W は $P=19.3$ においてそれぞれ出現し、その後は両者とも急増している。1050°C 空冷の場合には、残留炭化物 M_6C は焼戻パラメータの増加とともに漸減してゆき $P=21.3$ で消失し、 M_7C_3 は $P=14.7\sim 20.9$ の領域で存在する。 $M_{23}C_6$ と Fe_2W はそれぞれ $P=17.0$ 、 20.0 において出現し、それ以後は漸増する。

このように焼戻時効前の状態が 1200°C 焼入のようにマルテンサイト 1 相の場合と 1050°C 焼入のようにマルテンサイトと M_6C 炭化物の 2 相の場合を比較すると、後者のマルテンサイト基地中の W 量は M_6C を形成するために費された分だけ前者の基地中の W 量より少ないはずである。したがって Cr 原子を主体とする M_7C_3 と $M_{23}C_6$ は前者より早い時点で、また W を含有する Fe_2W はおそい時点で析出することが当然考えられる。DSF における炭化物の変化は先にも述べたように DSE の場合とまったく同じである。

Fig. 18 は、Fig. 16 中の DSS と DSH の各種炭化物の存在領域をさらに直観的に知るために、焼戻の温度と時間を軸とするチャート上に示したものである。なお図中には硬度最大を示す曲線も参考のために描いた。CoSS と CoSH に対する同様な図はそれぞれ DSS と DSH の場合と大差のないものが得られた。これらの図によると析出硬化に関与すると考えられる W_2C 炭化物の析出は最大硬度線よりかなりおけている。また DSS では Fe_3C と W_2C の共存領域が存在するが、DSH ではこれがなく炭化物の検出されない領域がある。Fig. 16 および 18 から明らかなように、400~700°C における 0.35~1000hr の焼戻時効過程においては、3Cr-5W-(Co) 系の DSS と CoSS では $Fe_3C \rightarrow Fe_3C + W_2C \rightarrow W_2C \rightarrow W_2C + M_6C \rightarrow M_6C$ 、3Cr-9W-(Co) 系の DSH と CoSS では $Fe_3C \rightarrow$ 分解固溶 $\rightarrow W_2C \rightarrow W_2C + M_6C \rightarrow M_6C$ のような炭化物変化の経過をたどる。

Fig. 19 は、DSS と DSH に対する Fig. 18 と同様に、1200°C 油冷と 1050°C 空冷の DSF 試料を焼戻時

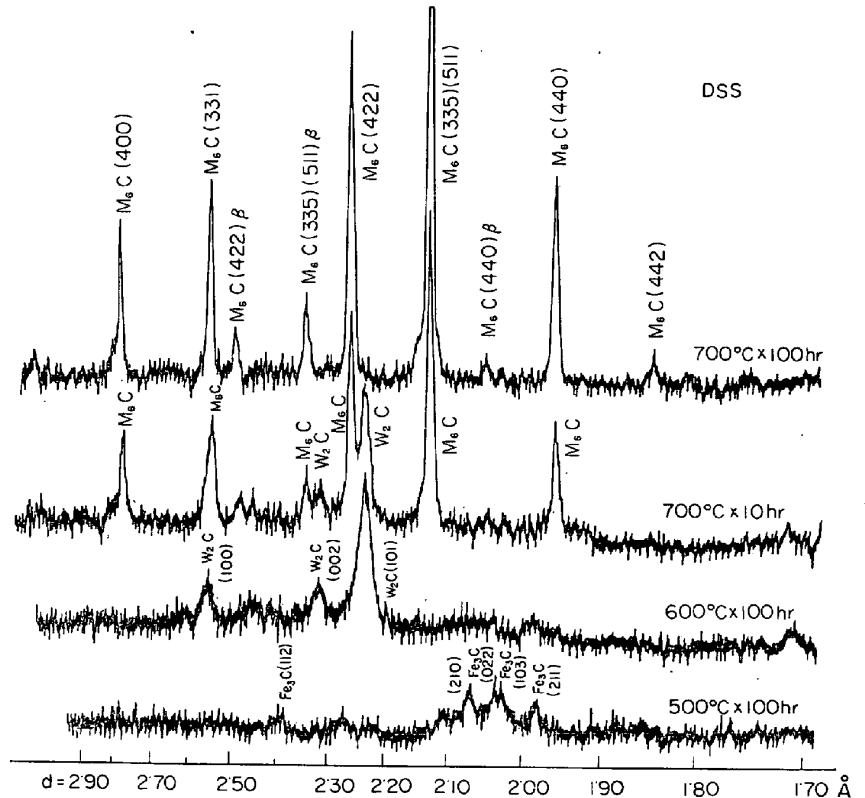


Fig. 15. X-ray diffraction patterns of residues electrolytically extracted from the tempered DSS steel (using Cr target).

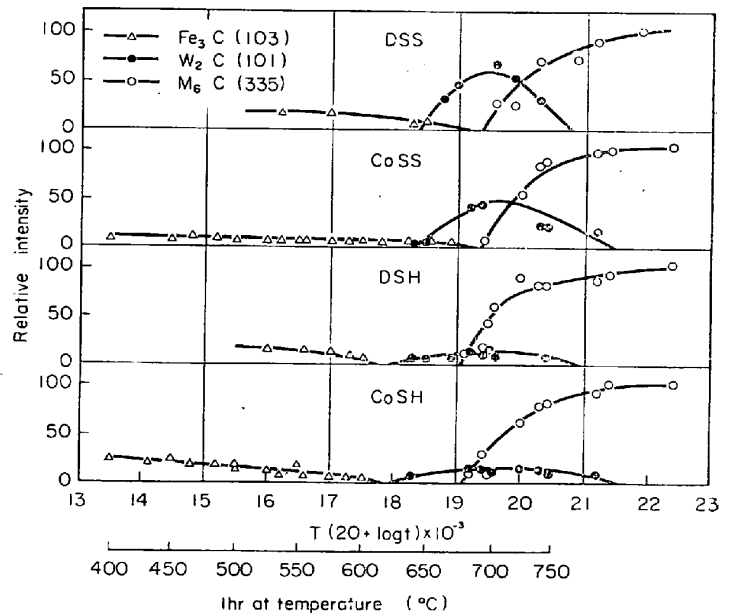


Fig. 16. Relative intensities of X-ray diffraction lines of Fe_3C , W_2C , and M_6C extracted from the tempered DSS, CoSS, DSH, and CoSH steels.

効した場合の炭化物の存在領域を示したものである。これによると M_7C_3 炭化物は最高硬度に達する以前において検出され、前述の DSS と DSH における W_2C の最高硬度の後で検出される場合とは、硬化に関与する炭

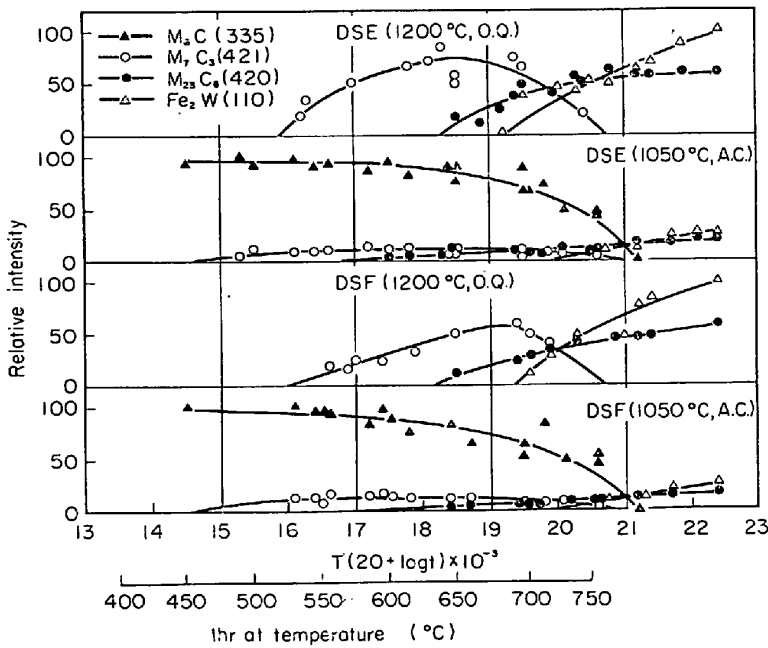


Fig. 17. Relative intensities of X-ray diffraction lines of M_6C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$, and Fe_2W extracted from the tempered DSE and DSF steels.

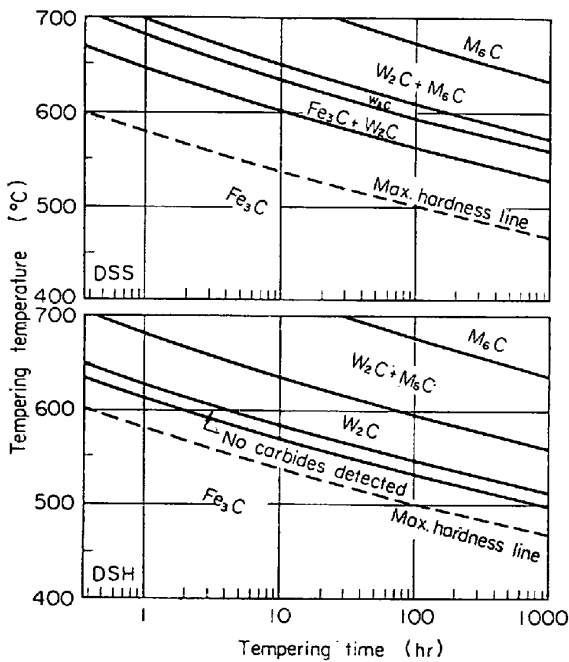


Fig. 18. Diagrams showing the carbides observed by X-ray analysis in DSS and DSH steels after isothermal tempering.

化物の析出時点が異なり、 M_7C_3 と W_2C の析出による硬化機構のちがうことが推測される。Fig. 17およびFig. 19に示されたように、DSE と DSF の焼戻時効過程においては、 $1200^\circ C$ 油冷の場合には $M_7C_3 \rightarrow M_7C_3 + M_{23}C_6 \rightarrow M_{23}C_6 + M_7C_3 + Fe_2W \rightarrow Fe_2W + M_{23}C_6$ 、 $1050^\circ C$ 空冷の未溶解炭化物 M_6C の存在する場合には $M_6C \rightarrow$

$M_6C + M_7C_3 \rightarrow M_6C + M_7C_3 + M_{23}C_6 \rightarrow M_6C + M_{23}C_6 + M_7C_3 + Fe_2W \rightarrow M_{23}C_6 + Fe_2W + M_6C \rightarrow Fe_2W + M_{23}C_6$ のような炭化物変化の経過をたどる。

つぎに $CoSS$ と $CoSH$ の焼戻時効試料からの電解抽出残査中 Fe , Cr , W , V などの金属元素量を化学分析によつて定量し、これらの値からそれぞれの金属原子数比⁸⁾を、たとえば Cr に対しては

Cr 原子数比 =

$$\frac{Cr\%}{52.01} \div \left(\frac{Fe\%}{55.85} + \frac{Cr\%}{52.01} + \frac{W\%}{183.92} + \frac{V\%}{50.95} \right)$$

のように、またほかの原子に対しても同様にして求めた結果を Fig. 20 に示す。 $CoSS$ の炭化物においては焼戻パラメータの増加とともに Fe は減少し、 Cr , W , V により漸次置換されている。 W は増大の傾向をたどり $P=22.4$ で 0.36 に達し、 Cr は $P=18 \sim 19.5$ で 0.25 の最高値となりその後は減少する。また V は少量ではあるが、 Cr と類似した傾向を示す。焼戻時間 1 hr の場合には炭化物中の各元素の割合は、 $500^\circ C$ では Fe 0.82, W 0.08,

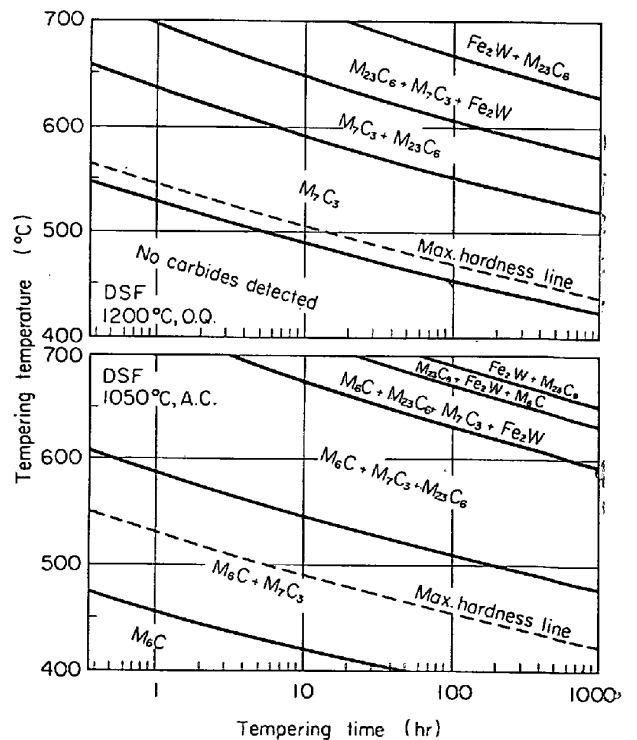


Fig. 19. Diagrams showing the carbides observed by X-ray analysis in DSF steel after isothermal tempering.

Cr 0.09, V 0.01 であつたものが, 700°C では Fe 0.49, W 0.21, Cr 0.24, V 0.06 となる. CoSH においては, Fe は P=18 付近までは急減し, ここで最小値0.35

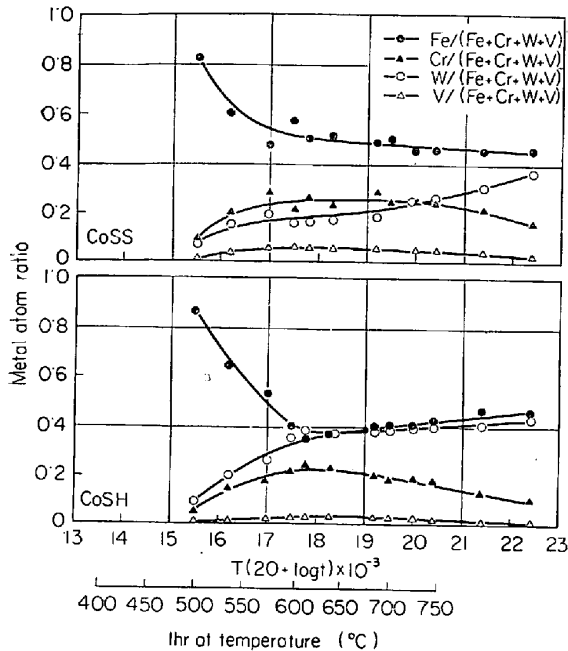
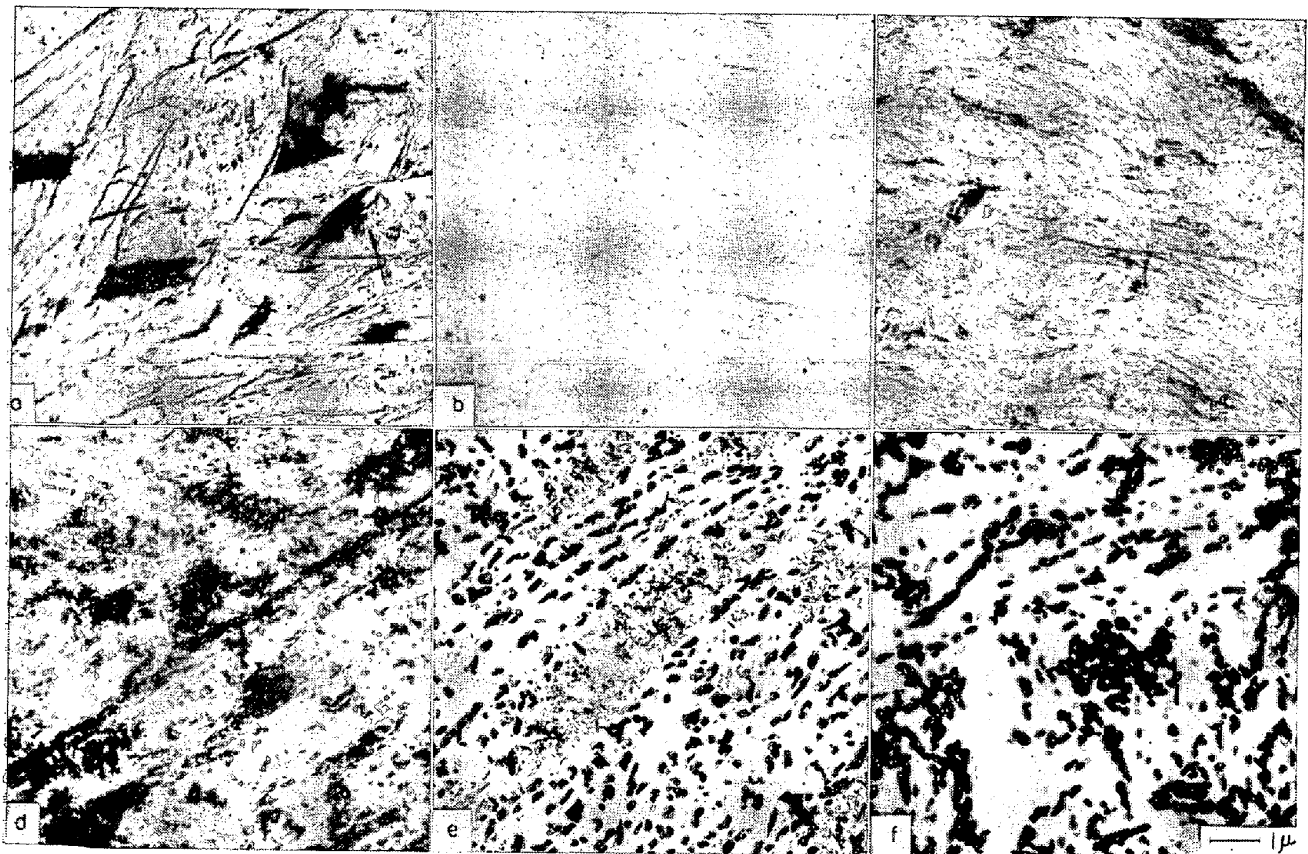


Fig. 20. Metal atom ratio in carbides versus tempering parameter for CoSS and CoSH steels.

を示し, その後は漸減する. V はかなり少ないが, Cr と同様の傾向を示す. このように Fig. 20 においては 両鋼種とも $Fe_3C \rightarrow W_2C \rightarrow M_6C$ の変化にともなう炭化物構成金属元素の変動が明りようにあらわされている.

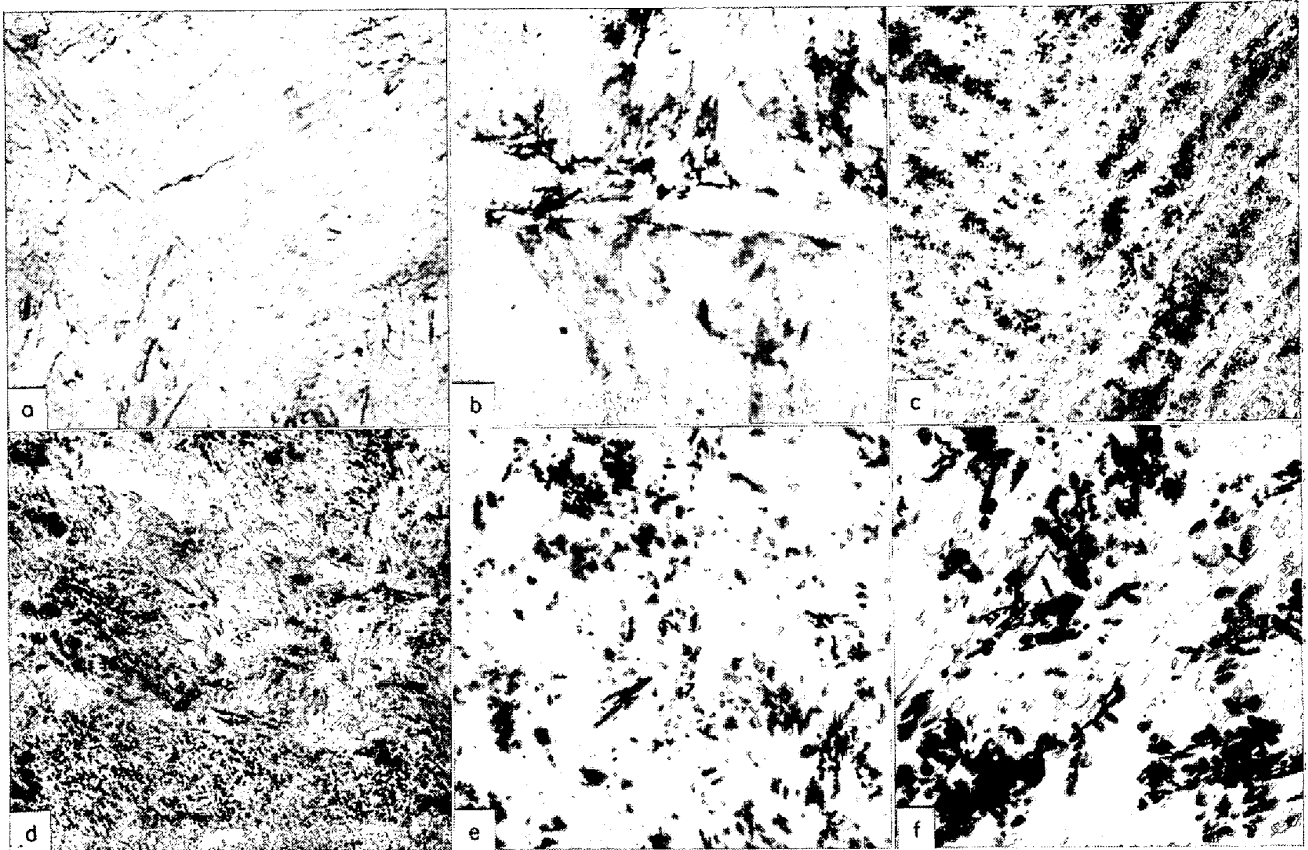
3.5 電子顕微鏡組織

以上は炭化物および金属間化合物を電解によって抽出した粉末状態でいろいろ調べたが, 今度は試料中の炭化物と金属間化合物をあるがままの状態にカーボンレプリカ上に抽出し, これらの形状, 分布, 量などを電子顕微鏡によって観察してみた. Photo. 1 および 2 は, DSH と DSF の焼戻時効試料からの抽出レプリカの代表的な電子顕微鏡組織である. これらの写真を先に行なつた電解残渣の X 線分析結果 (Fig. 18 および 19) を用いて説明するとつぎのとおりである. まず DSH の場合の Photo. 1(a) は 1200°C 油冷試料を 400°C で 10hr 焼戻時効したものの組織で, 薄片状の Fe_3C が焼戻マルテンサイト針状晶の境界上に存在している. (b) は 550°C において 35hr 時効した場合で, Fe_3C はすべて基地中に溶けこみ, 合金炭化物の析出はまだ認められない. (c) は 600°C で 10hr の焼戻をしたもので, W_2C が針状に析出している. (d) は 650°C において 10hr 焼戻



(a) 400°C × 10 hr (b) 550°C × 35 hr (c) 600°C × 10 hr
(d) 650°C × 10 hr (e) 700°C × 10 hr (f) 700°C × 1000 hr

Photo. 1. Electron micrographs of extraction replicas from DSH steel.



(a) 450°C×10 hr (b) 500°C×10 hr (c) 550°C×1000 hr
(d) 650°C×10 hr (e) 650°C×100 hr (f) 700°C×1000 hr

Photo. 2. Electron micrographs of extraction replicas from DSF steel.

時効した組織で析出炭化物はかなり多量になり、この場合には W_2C のほかに M_6C が共存する。(e)は700°C×10hrの場合でこまかい針状の W_2C が局部的に存在し、粒状 M_6C は成長してかなり大きくなっている。(f)は700°Cで1000hr時効したもので炭化物は M_6C のみとなり、粒は成長して非常に大きくなる。すなわちこれらの写真は、DSHの焼戻時効においては Fe_3C が分解固溶し、しかる後合金炭化物 W_2C の析出を経て M_6C に変化するという過程を示したものである。またDSSの電子顕微鏡組織においては、DSHの場合のような炭化物の存在しない領域はなく、薄片状 Fe_3C と W_2C の共存領域を経て W_2C に移行している過程が明りように認められた。

Photo. 2 (a)は1200°C油冷のDSF試料を450°Cにおいて10hr焼戻時効した場合で焼戻マルテンサイト組織を示し、合金炭化物の析出はまだ認められない。(b)は500°Cで10hr焼戻したもので、 M_7C_3 が析出しはじめている。(c)は550°Cにおける1000hr時効の組織で、炭化物は基地全面にひろがり、この場合には M_7C_3 と $M_{23}C_6$ が共存する。(d)は650°C×10hrの場合で、 $M_{23}C_6$ と M_7C_3 の炭化物は凝集して粒状化し、

さらに微細な Fe_2W が析出している。(e)は650°Cにおいて100hr焼戻した組織で、 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 、 Fe_2W はすべて粒状化してしまう。(f)は700°Cで1000hrの焼戻時効したもので、粒状析出物はさらに成長して大きくなるが、これらは Fe_2W と $M_{23}C_6$ からなる。なおDSEとDSFにおいては、電解抽出残渣のX線分析によつては低パラメータ値側で Fe_3C は検出されなかつたが、抽出レプリカの電顕観察と電子回折により、DSEでは $P=14.5$ 以下、DSFでは $P=14.1$ 以下において Fe_3C が焼戻マルテンサイト針状晶の境界に少量存在することを確認した。したがつて先のX線分析の結果と総合すると、DSEとDSFにおいては $Fe_3C \rightarrow$ 分解固溶 $\rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_7C_3 + M_{23}C_6 \rightarrow M_{23}C_6 + M_7C_3 + Fe_2W \rightarrow Fe_2W + M_{23}C_6$ のような炭化物変化の過程をたどる。

つぎに700°Cで焼戻時効したDSS、CoSS、DSH、CoSH試料において、時間経過に対する M_6C 炭化物の成長過程を電子顕微鏡写真により調べてみた。この場合にほかの焼戻温度では一種類の炭化物のみの時間による変化を見ることは不可能であるので700°Cを選んだ。いま8000倍の写真において半径29.3mmの円(2704mm²、試料実体では42.3μ²に相当)内にある円形ある

Table 2. Number of M_6C particles after tempering at 700°C.

Tempering time (hr)	Count area	DSS	CoSS	DSH	CoSH
10	Photograph, per 2704 mm ²	102	90	244	268
	Specimen, per 1μ ²	2.4	2.1	5.8	6.3
100	Photograph, per 2704 mm ²	85	75	203	194
	Specimen, per 1μ ²	2.0	1.8	4.8	4.6
1000	Photograph, per 2704 mm ²	67	66	137	130
	Specimen, per 1μ ²	1.6	1.5	3.2	3.1

Table 3. Average dimension of M_6C particles after tempering at 700°C (μ).

Tempering time (hr)	DSS	CoSS	DSH	CoSH
10	0.25	0.21	0.16	0.12
100	0.31	0.26	0.19	0.16
1000	0.36	0.29	0.26	0.21

いは楕円形の M_6C の数を 5 箇所測定した平均値およびこれから試料実体 1μ² 当りの数に換算した結果を Table 2 に示す。これによると各鋼種とも炭化物の数は焼戻時効時間が長くなるにしたがって凝集するために減少する。DSS と含 Co の CoSS を比較すると単位面積当りの炭化物の数は大差なく、3%程度の Co 添加による炭化物数の変化は認められず、DSH と CoSH の場合にもまったく同様のことがいえる。また DSS および CoSS より W 量の高い DSH および CoSH ではその炭化物数も多い。

Table 3 は上記と同じ 4 鋼種の 700°C 焼戻時効試料の電子顕微鏡写真において約 50 箇の M_6C 炭化物の円

形および楕円形のものに対して直径および短軸を測定した値の平均値を示したものである。各鋼種とも M_6C 炭化物粒は時間とともに大きくなり、その大きさは各焼戻時間において DSS が最大で CoSS, DSH, CoSH の順に小さくなっている。なお炭化物粒の大きさは、DSS より CoSS の方が、また DSH より CoSH の方が小さく、含 Co 鋼においては炭化物粒の成長がおくることが判明したが、これは焼戻軟化に対する抵抗を大ならしめる原因と考えられる。

以上のように 4 鋼種からの抽出レプリカの電子顕微鏡写真により M_6C 炭化物粒の数と大きさを求めたが、参考のためにそれら写真の中で代表的なものを Photo. 3 に示す。これは 700°C で 1000 hr 焼戻時効した DSS と CoSS の電子顕微鏡組織で、 M_6C 炭化物粒の平均の大きさは Table 3 中に示されたように、DSS では 0.36 μ, CoSS では 0.29 μ である。

4. 考 察

4.1 焼戻軟化抵抗

熱間工具鋼では焼戻軟化抵抗のすぐれていることが要求される。供試 6 鋼種の焼戻軟化抵抗の比較は Fig. 3 および 4 の焼戻時効硬度曲線によつてなしうるが、硬化後の軟化曲線部が高パラメータ値側により、かつその勾配の小さいものほど軟化抵抗が大きいことはもちろんである。いま一例として 600°C において焼戻時効した場合に、硬度が H_RC 45 から 40 まで低下するに要する時間は焼戻硬度曲線とパラメータ値から計算することができ、これによつて軟化抵抗を直観的に比較しうる。この結果は Table 4 に示したように、軟化抵抗は DSS と DSH では大差がなく、CoSS, CoSH, DSE, DSF の順に大きくなっており、含 Co 鋼がすぐれている。これは先にも述べたように、Co 添加により炭化物の成長速度のおそくなることに起因するが、このことに関しては後で詳しく考察する。

4.2 内部応力

WHEELER⁷⁾らは 1.35% C の炭素鋼を 1050°C から水冷した際のマルテンサイト基地の最大内部応力を X 線回折法により測定して 146.5 kg/mm² の値を得て、これは降伏点と引張強さの間にあるといっている。なおこの場合には、同鋼種試料を 600°C で 20hr 加熱後 1°C/min の速度で冷却して、

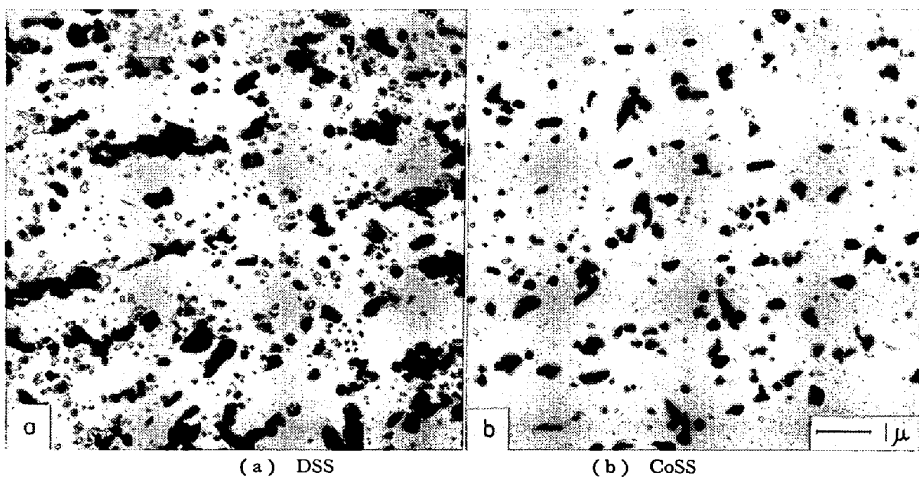


Photo. 3. Electron micrographs of extraction replicas from DSS and CoSS steels tempered for 1000 hr at 700°C.

Table 4. Times required for hardness drop from H_{RC} 45 to 40 on isothermal tempering at 600°C .

Steel	DSS	DSH	CoSS	CoSH	DSE	DSF
Time(hr)	41.8	36.4	92.2	122	237	1006

これを応力0の標準試料として上記の値を算出している。本研究の結果によると、DSSでは $450^{\circ}\text{C} \times 10\text{hr}$ ($P=15.2$)において 107 kg/mm^2 、DSEでは $500^{\circ}\text{C} \times 0.35\text{hr}$ ($P=15.1$)において 109 kg/mm^2 の最高値が得られたが、これらは焼入状態のものではなく、比較的低C量の焼戻マルテンサイトにおけるものであるので妥当な値といえよう。

4.3 炭化物

3Cr-9W型と3Cr-9W-3Co型の熱間工具鋼に関してはKuo⁹⁾も研究しており、Table 5中に示したような成分試料を 1300°C でオーステナイト化後水冷してから $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ において焼戻した試料からの電解抽出炭化物のX線分析によりTable 6の結果を得ている。いま比較のためにDSH、CoSH、DSS、CoSSを焼戻した際に生じた炭化物(Fig. 16)をTable 6の中に同様に示してみた。なお著者の実験では $750, 850^{\circ}\text{C}$ における1hrの焼戻は行なつてないが、これに相当するパラメータ値の 700°C 焼戻時効における場合の炭化物を示した。

9-3, 9-3-3とDSH、CoSHにおける主要合金元素の原子数比を比べると、Cr:Cはだいたい同程度であるが、W:CとW:Crは後者の方が若干大きい。この差が炭化物の析出状況に多少の形響を与え、とくにDSH、CoSHのC量の低いことが合金炭化物の析出をおくらせる原因と考えられる。また参考のために掲げたDSSとCoSSにおいては、9%W系の鋼に比べてW量の減少にともなう炭化物反応の遅延現象が認められる。

いま9-3と9-3-3、DSHとCoSH、DSSとCoSSをそれぞれ比較してみると、いずれもCoを含有するものの方が焼戻温度の上昇にともなう W_2C 炭化物の分解固溶がおこなわれている。またTable 3にすでに示したように、含CoのCoSSとCoSHの M_6C 炭化物粒はDSSおよびDSHのそれより小さい。このようにCoは遷移炭化物 W_2C の分解固溶を遅らせ、かつ M_6C 炭化物の成長を遅らせる作用がある。

HOUDREMONT¹⁰⁾らは、Coにより合金元素の拡散がおさえられるために合金炭化物の析出が遅れると述べており、またKuo⁹⁾は合金炭化物の析出および凝集速度が低下すると述べている。CHANDOHK¹¹⁾らはC鋼、W鋼、Mo鋼、Cr-W-Mo鋼におよぼすCoの影響を調べ、Coは合金炭化物の核生成速度を増し、その成長および凝集速度を低下すると結論している。

12Cr-W-Co系の鋼の焼戻時効中に生ずる析出物の挙

Table 5. Chemical composition and atom ratio in the 3Cr-W-(Co) type steels examined by Kuo⁹⁾ and author.

Steel	Chemical composition (%)					Atom ratio			Remark
	C	Cr	W	V	Co	W : C	Cr : C	W : Cr	
9-3	0.33	2.95	8.75	0.16	—	1.74	2.07	0.84	Kuo ⁹⁾
9-3-3	0.36	3.04	8.83	0.20	3.20	1.60	1.95	0.82	
DSH	0.28	2.46	9.38	0.34	—	2.19	2.03	1.08	Author
CoSH	0.29	2.19	9.44	0.14	3.20	2.22	1.82	1.22	
DSS	0.25	2.99	5.42	0.39	—	1.41	2.76	0.51	
CoSS	0.28	2.46	5.35	0.22	3.10	1.24	2.10	0.59	

Table 6. Carbides in the the tempered steels of Table 5.

Steel	After tempering for 1hr at :							
	500°C	600°C	625°C	650°C	675°C	700°C	750°C	800°C
9-3	Fe_3C	Blank	W_2C	W_2C	$\text{W}_2\text{C} + \text{M}_6\text{C}$	$\text{M}_6\text{C} + \text{W}_2\text{C}$	M_6C	$\text{M}_6\text{C} + \text{M}_{23}\text{C}_6$
9-3-3	Fe_3C	Blank	W_2C	W_2C	$\text{W}_2\text{C} + \text{M}_6\text{C}$	$\text{W}_2\text{C} + \text{M}_6\text{C}$	$\text{M}_6\text{C} + \text{W}_2\text{C}$	$\text{M}_6\text{C} + \text{M}_{23}\text{C}_6$
DSH	Fe_3C	Fe_3C	Blank	W_2C	W_2C	$\text{W}_2\text{C} + \text{M}_6\text{C}$	$\text{M}_6\text{C} + \text{W}_2\text{C}$	M_6C
CoSH	Fe_3C	Fe_3C	Blank	W_2C	W_2C	$\text{W}_2\text{C} + \text{M}_6\text{C}$	$\text{W}_2\text{C} + \text{M}_6\text{C}$	$\text{M}_6\text{C} + \text{W}_2\text{C}$
DSS	Fe_3C	Fe_3C	Fe_3C	$\text{Fe}_3\text{C} + \text{W}_2\text{C}$	$\text{W}_2\text{C} + \text{Fe}_3\text{C}$	W_2C	$\text{M}_6\text{C} + \text{W}_2\text{C}$	M_6C
CoSS	Fe_3C	Fe_3C	Fe_3C	$\text{Fe}_3\text{C} + \text{W}_2\text{C}$	$\text{W}_2\text{C} + \text{Fe}_3\text{C}$	W_2C	$\text{W}_2\text{C} + \text{M}_6\text{C}$	$\text{M}_6\text{C} + \text{W}_2\text{C}$

Table 7. Chemical composition and atom ratio in the 12Cr-W-Co type steels examined by KOUTSKÝ¹²⁾ and author.

Steel	Chemical composition (%)					Atom ratio			Remark
	C	Cr	W	V	Co	W : C	Cr : C	W : Cr	
H DSE	0.21	12.9	3.6	0.30	5.6	1.12	14.2	0.079	KOUTSKÝ ¹²⁾ Author
	0.26	11.95	6.94	0.46	4.85	1.74	10.7	0.163	

Table 8. Carbides in the tempered steels of Table 7.

Steel	Temperature		670°C		600°C		650°C		700°C	
	Time		1hr		1500hr		1500hr		1500hr	
H DSE			$M_{23}C_6 + Fe_2W$		$M_{23}C_6 + Fe_2W$		$M_{23}C_6 + Fe_2W$		$M_{23}C_6 + Fe_2W$	
			$M_{23}C_6 + M_7C_3 + M_6C$		$M_{23}C_6 + Fe_2W + M_7C_3 + M_6C$		$M_{23}C_6 + Fe_2W$		$M_{23}C_6 + Fe_2W$	

動に関しては KOUTSKÝ¹²⁾らの研究があり、Table 7 の主要成分の試料を 1050°C 油冷後 670°C で 1hr 焼戻によりソルバイト組織 ($M_{23}C_6 + Fe_2W$) にしてから 600~700°C で長時間焼戻した場合に Table 8 のような結果を得ている。比較のために、本研究における DSE (主要成分 Table 7) の 1050°C 空冷試料の焼戻時効中に生ずる析出物を、Table 8 のそれぞれの焼戻条件に該当するパラメータ値によつて Fig. 17 から求めて同表中に併記した。なおこの場合 KOUTSKÝ の結果に合わせるために焼戻時効前の処理を考慮して $P = 18.8$ (670°C × 1hr) に相当する時間だけ各温度において 1500hr にプラスして考えた。Table 8 からわかるように、H 鋼の析出物は $M_{23}C_6$ と Fe_2W のままで変化はまったくないが、DSE では $M_{23}C_6 + M_7C_3 + M_6C$ から $M_{23}C_6 + Fe_2W + M_7C_3 + M_6C$ を経て $M_{23}C_6 + Fe_2W$ に達する。このように両鋼で差があるのは、DSE は H 鋼に比べると W : C が大で、Cr : C が小さく、W : Cr が 2 倍強であることに起因するものと考えられる。

3Cr-W-(Co) 系の DSS, DSH, CoSS, CoSH においては 2 次硬化の山を過ぎてから遷移炭化物 W_2C が検出されたが、12Cr-W-Co 系の DSE, DSF では 2 次硬化の山の付近あるいはその前において遷移炭化物 M_7C_3 が検出された。このように前者と後者の型の鋼では 2 次硬化に寄与する遷移炭化物の析出時点が大きく異なる。

IRANI¹³⁾らは 0.2% C-4% Mo 鋼の 2 次硬化機構を薄膜の電子顕微鏡観察と電子回折により研究しているが、この場合には Mo_2C を硬化の山の頂上で検出しており、硬化に寄与するものは Mo_2C が形成される前段階でフェライト基地の {100} 面上に生じる Mo 原子濃縮集合体であることを確認している。したがって本研究における 3Cr-W-(Co) 系の鋼の 2 次硬化もこの場合と同様に、

W 原子濃縮集合体の形成によつて生ずるものと考えられる。

また Cr 鋼における M_7C_3 の析出による 2 次硬化機構についての報告はほとんどなく不明の点が多い。しかしながら V 鋼の 2 次硬化現象に関しては、TEKIN¹⁴⁾らが 0.2% C-1.0% V 鋼について IRANI¹³⁾と同様の方法で研究しているが、この場合には V_4C_3 を硬化の山の頂上よりかなり前で検出しており、V 原子濃縮体を認めていない。そして 2 次硬化はフェライト基地の {100} 面への板状 V_4C_3 の析出によつて生じる歪と転位上への析出微細 V_4C_3 が転位を固着することによるためと結論している。しかるに 12% Cr 系の DSE と DSF では、上記 V 鋼の場合と同様に 2 次硬化に関係する M_7C_3 は硬化の山の前で検出されるので、この場合の硬化機構は V 鋼と同様に考えてよさそうである。

5. 総 括

3Cr-5W-0.3V 型の DSS, 3Cr-9W-0.3V 型の DSH, 3Cr-5W-0.3V-3Co 型の CoSS, 3Cr-9W-0.3V-3Co 型の CoSH, 12Cr-7W-0.5V-5Co 型の DSE, 12Cr-7W-0.5V-10Co 型の DSF の熱間工具鋼をマルテンサイト化後 400~700°C において 0.35~1000hr の焼戻時効したときに生ずる現象を調べたが、これらの結果をまとめるとつぎのとおりである。

(1) 焼戻時効した際の硬度、衝撃値、フェライトの格子常数および内部応力、炭化物量、炭化物中元素量などを焼戻パラメータ $P = T(20 + \log t) \times 10^{-3}$ に対してプロットすると、これらの値は 1 本の曲線上にのるので焼戻時効によつて生ずる現象は rate process にしたがって進行することが推測される。

(2) 2 次硬化は、3Cr-W-(Co) 系の DSS, DSH,

CoSS, CoSH では 1200°C 焼入の場合に $P = 17 \sim 18$ において, 12Cr-W-Co 系の DSE, DSF では 1200°C 焼入の場合に $P = 16$ 付近, 実用焼入温度 1050°C の場合に $P = 15.5$ 付近においてそれぞれ最大となる。

(3) 焼戻時効硬度は Co を含有するものの方が高く, 焼戻軟化に対する抵抗も大である。また焼戻時効の際の軟化速度は, 12Cr-W-Co 系の鋼の方が 3Cr-W-(Co) 系のものよりかなり小さい。

(4) シャルピー衝撃値は, 3Cr-W-(Co) 系の鋼においては合金元素量が多くなるほど低下しかつ最小値を示す領域が広がるが, この領域は 2 次硬化の山に相当するパラメータ値付近を中心に広がっている。しかし 12Cr-W-Co 系の鋼では, 衝撃値の最小値領域は 2 次硬化の山よりかなり高パラメータ値側によっている。

(5) DSS および DSE のフェライト基地の格子常数はパラメータが増加するにしたがって単調に低下するが, 後者は前者より全般的に高い値を示す。また基地中の最大内部応力は, DSS では $P = 16$ 付近, DSE では $P = 15.5$ 付近とともに 100 kg/mm² 程度の最高値を示す。

(6) CoSS および CoSH からの電解残渣量は, 合金炭化物が析出しはじめると急増して $P = 21$ 付近で最高に達し, それ以後は減少の傾向をたどり, CoSS では約 6%, CoSH では約 13% におちつく。

(7) 本研究範囲の焼戻時効過程においては, 3Cr-5W-(Co) 系の DSS および CoSS では $Fe_3C \rightarrow Fe_3C + W_2C \rightarrow W_2C + M_6C \rightarrow M_6C$, 3Cr-9W-(Co) 系の DSH および CoSS では $Fe_3C \rightarrow$ 分解固溶 $\rightarrow W_2C \rightarrow W_2C + M_6C \rightarrow M_6C$, 12Cr-W-Co 系の DSE および DSF では $Fe_3C \rightarrow$ 分解固溶 $\rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_7C_3 + M_{23}C_6 \rightarrow M_{23}C_6 + M_7C_3 + Fe_2W \rightarrow Fe_2W + M_{23}C_6$, また 1050°C 空冷の未溶解 M_6C の存在する場合には $M_6C \rightarrow M_6C + M_7C_3 \rightarrow M_6C + M_7C_3 + M_{23}C_6 \rightarrow M_6C + M_{23}C_6 + M_7C_3 + Fe_2W \rightarrow M_{23}C_6 + Fe_2W + M_6C \rightarrow Fe_2W + M_{23}C_6$ のような炭化物変化の経過をたどる。

(8) CoSS および CoSH の電解残渣中においては, 合金炭化物が検出しはじめるところで Fe が急激に減少

し, これに代つて W と Cr が増加する。

(9) 電子顕微鏡組織により各鋼における炭化物の析出, 成長, 凝集の過程が明りように観察された。これによると含 Co 鋼における炭化物の成長は Co を含有しないものより遅れることが判明したが, これが焼戻軟化に対する抵抗を大ならしめる原因と考えられる。

終りにのぞみ, 本研究の発表を許可された早川種三社長, ご教示をたまわつた東北大学名誉教授村上武次郎先生, ご指導をいただいた出口喜勇爾研究部長ならびに沢繁樹研究部次長にあつくお礼を申し上げるとともに, 実験を熱心に遂行した新山善之君に感謝する。

文 献

- 1) J. H. HOLLOWAY and L. D. JAFFE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met., & Pet. Eng., 162 (1945), p. 223
- 2) A. E. NEHREBERG: Steel, 127 (1950) Oct. 23, p. 72
- 3) F. R. LARSON and J. MILLER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 74 (1952) p. 765
- 4) P. PAYSON: Trans. Amer. Soc. Metals, 51 (1959), p. 60
- 5) B. D. CULLITY: Elements of X-ray Diffraction (1959), p. 264
- 6) 山本: 日本金属学会誌, 7 (1943), p. 346
- 7) J. A. WHEELER and M. J. JASWON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 157 (1953), p. 161
- 8) K. C. MILLS, B. B. ARGENT and A. G. QUARELL: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 197 (1961), p. 9
- 9) K. KUO: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 174 (1953), p. 223
- 10) E. HOUDREMONT and H. SCHRADER: Krup. Monatshefte, 13 (1942), p. 1
- 11) V. K. CHANDOHK, J. P. HIRTH and E. J. DULIS: Trans. Amer. Soc. Metals, 56 (1963), p. 677
- 12) J. KOUTSKÝ and J. JEŽEK: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 200 (1962), p. 938
- 13) J. J. IRANI and W. K. HONEYCOMBE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 203 (1965), p. 826
- 14) E. TEKIN and P. M. KELLY: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 203 (1965), p. 715