

は炭化チタンの析出量によつて定まると考えてよく、鋼の結晶粒度生長におよぼす炭化チタンの作用として、析出した炭化チタン粒子の結晶粒界移動に対する阻止作用¹⁵⁾が考えられる。

V. 結 言

以上 Fe-Ti-C 系について電子顕微鏡および電子回折を用いてその析出相を研究し、化学分析結果および鋼の結晶粒度と比較した。析出相は比較的低温においては atomic ratio C/Ti=1 の炭化チタンであるが、高温になるにしたがつて格子常数が減少し、析出相中の炭素量も減少する。また析出粒子の大きさは、鋼中の溶質の濃度と加熱処理温度と関係があり、Fe-Ti-C 系の結晶粒度を決定するものは析出相すなわち炭化チタンであることが推察された。

文 献

- 1) E. HOUDREMONT, F. K. NAUMANN und H. SCHRADER: Arch. Eisenhüttenw., 16 (1942), 57
- 2) G. F. COMSTOCK: Proc. ASTM., 43 (1943),

- 521
- 3) G. F. COMSTOCK: Trans. Amer. Soc. Metal 33 (1944), 324
- 4) E. WAINER and W. J. BALDWIN: J. Am. Ceramic Soc., 28 (1945), 317
- 5) E. C. BAIN, R. H. ABORN and J. J. B. RUTHERFORD: Trans. Am. Soc. for Steel Treating 21 (1933), 481
- 6) 成田貴一: 日本化学雑誌, 80 (1959), 266
- 7) R. M. FISHER: ASTM Special Technical Publication, No. 155 (1954), p. 49
- 8) 佐々木申二, 岸本長彦, 上田隆三, 黒田 徹, 岡本 一: 日本金属学会誌, 16 (1952), 165
- 9) 沢村 宏, 盛 利貞: 鉄と鋼, 43 (1957), 31
- 10) "ASTM X ray powder data file", 6—0614
- 11) P. EHERLICH: Z. anorg. Chem., 259 (1949), 1
- 12) 桐山良一: "構造無機化学 I" (1952), p. 152, 共立全書
- 13) Z. G. PINSKER: "Electron Diffraction", (1953), p. 201, Butterworth
- 14) G. L. Clark: "Applied X-rays", 4th edition (1955), p. 571, McGraw-Hill
- 15) D. McLean: "Grain Boundaries in Metals", (1957), p. 239, Oxford

高 W-高 Co 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—III)

小 柴 定 雄**・木 村 伸***・原 田 英 樹***

Behavior of the Change of Carbides due to Heat-Treatment in the High-W High-Co High-Speed Steel.

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

Sadao Koshiba, Shin Kimura and Hideki Harada.

Synopsis:

In order to research the carbides reaction in high speed steel, the authors already reported some experimented results on low-W and high-W steel (Tetsu-to-Hagané, (1958), p. 1186, (1959), p. 608).

In this report, a study was made on the chemical composition, the crystalline structure, and the particle size of carbides which had been electrolytically isolated from several heat-treated high-W high-Co high speed steels (X000).

The following results were obtained:

* 昭和34年4月本会講演大会にて発表 ** 日立金属工業株式会社安来工場, 工博

*** 日立金属工業株式会社安来工場

In the as-annealed the amount of carbides were 26%. Carbides which were consisted of three structures M_6C , $M_{23}C_6$ and MC , were granulated. Main chemical composition of carbides were W (60%), Fe (20%), and, of course, Cr, Mo, Co etc. were also included.

As for the concentration of elements into carbides, that of W was 98%, that of V was 81%, but that of Cr, though it was an easy element of making up carbides, was 60%. And a lot of Mn was dissolved in matrix.

In the quenched state, the amount of insoluble carbides were about 45%, and the most portion of carbides were of M_6C .

In the tempered state, small size carbides were precipitated therein. Especially, the amount of precipitation was increased suddenly by tempering at 575°C.

At the higher tempering temperature, X-ray diffraction lines were divided into doublets. This indicated that there were precipitated two kind of M_6C , Fe_4W_2C and Fe_3W_3C , the lattice constants of which lay near to each other. And by tempering at 750°C, $M_{23}C_6$ was precipitated, too. The changes of the lattice constant a_0 resembled to that in high W steel.

I. 結 言

鋼中の炭化物については、電解分離法が採用されるにいたつて、その挙動を究明する研究が急速に進歩し、従来鋼中に存在しているままの状態で顕微鏡あるいはX線などによつて鋼の組成、形状、分布などで推定するにすぎなかつた炭化物が、電解分離によつて精度よく化学組成を定量し、正確に結晶構造を知ることができるようになった。

最近是国内においても各所で電解分離法が検討され、高速度鋼中の炭化物は M_6C , MC および $M_{23}C_6$ の3種であることが明らかにされている。

著者らも第1報および第2報において¹⁾²⁾、各種高速度鋼（低W, Mo, 高W高W-Co 鋼）の各熱処理組織における炭化物について究明してきたが、今回は高W高 Co 高速度鋼について同様に各熱処理状態における炭化物を電解分離し、炭化物の量と組成、結晶構造などにつき検討した結果を報告する。

II. 試料および実験方法

実験に供した高速度鋼試料は安来工場にて X000 と称して量産中のものから採取した。その化学成分を Table 1 に示す。

試料の熱処理条件および形状はつぎのとおりである。

焼鈍: 890~900°C × 3 h

焼入: 900°C × 5mn (塩浴中) 予備加熱

1300°C × 2mn (塩浴中) 油冷

焼戻: 300, 500, 575, 650°C および 750°C におおの1 h 保持

試料寸法: 10mm ϕ × 80mm (1 条件 2 本)

上記のごとく熱処理せる試料を表面研磨 (エメリー02 程度) し、ベンゾールで洗浄して、表面積、重量を測定したのち前報¹⁾²⁾と同様の電解装置を用いて炭化物を抽出した。その電解条件はつぎのとおりである。

電流密度: 10mA/cm²

電解液: 0.2NHCl + 5% クエン酸溶液

電解時間: 20~50 h

なお抽出した炭化物はアルカリ処理、真空乾燥を行なったのち、化学分析、X線回折および電子顕微鏡観察の試料とした。

III. 実験結果および考察

1. 炭化物の化学分析

各熱処理試料を電解分離してえた炭化物の化学分析結果ならびにこの化学組成から計算によつてもとめた基質の化学組成を Table 2 に示す。また炭化物析出量の増減と硬度との関係を Fig. 1 に示す。さらに各種元素の炭化物への濃縮率を Fig. 2 に示す。

これらの結果より、高W高Co 鋼 (X000) の炭化物の熱処理による化学組成の変化は、前報における低W (X1), 高W-Co (X00) あるいは高W (HX2) 高速度鋼とほぼ同一傾向を示している。

Table 1. Chemical composition of specimens.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Mo	V	Co
X000	0.79	0.20	0.48	0.012	0.003	0.01	3.79	16.10	0.19	1.71	9.70

Table 2. Metallographic analysis of carbides and matrix.

Heat treatment	Amount of carbides (wt%)	Composition of carbides (%)					Composition of matrix (%)				
		C	Cr	W	V	Co	C	Cr	W	V	Co
Annealed at 890~900°C	26.44	3.06	8.12	59.90	5.32	2.70	—	1.96	0.35	0.45	12.20
Quenched at 1300°C	11.93	2.03	2.21	42.80	4.95	5.71	0.62	3.78	12.48	1.27	10.24
Tempered at 300°C	13.97	2.29	2.46	45.10	4.79	4.95	0.55	3.78	11.39	1.21	10.47
500°C	15.32	3.52	3.16	46.45	4.70	4.57	0.30	3.67	10.60	1.17	10.63
575°C	20.99	3.38	5.02	50.10	4.91	3.43	0.10	3.21	7.06	0.86	11.37
650°C	23.68	3.13	5.90	54.25	5.07	3.01	0.07	2.87	4.26	0.67	11.78
750°C	25.54	2.98	7.10	58.50	5.21	2.82	0.04	2.39	1.56	0.51	12.06

(i) 焼入によつて焼鈍状態における炭化物の約55%が基質に固溶し約45%が未溶解炭化物として残存する。またCは70%が基質に固溶している。炭化物の化学組成はW(43%), Fe(38%)が主体であり, Cr, Vなども固溶した複炭化物と推定される。

(ii) 低温(300~500°C)焼戻によつて炭化物量は若干増加し, Cr, W, Cなどの含有量が増し, Feは減少する。

(iii) 575°C焼戻において炭化物量が急増する。これは高速度鋼の二次硬化の最高値を示す温度と一致しており, 二次硬化が炭化物の析出と関係あることを示す。

(iv) さらに高温焼戻によつて炭化物の量は増加して焼鈍状態に近づき, 化学組成も焼鈍状態に類似してくる。

(v) 焼鈍では炭化物量は26%でHX2鋼の30%に比しており, C量が同じ場合, Wの含有量に比例する

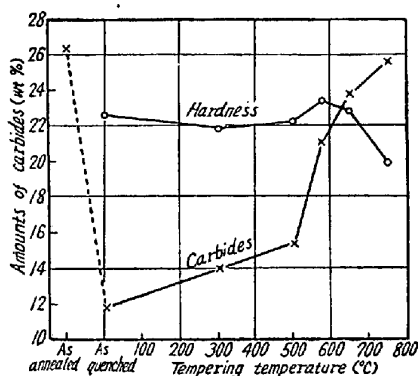


Fig. 1. Changes of total amounts of carbides and hardness at different tempering temperatures.

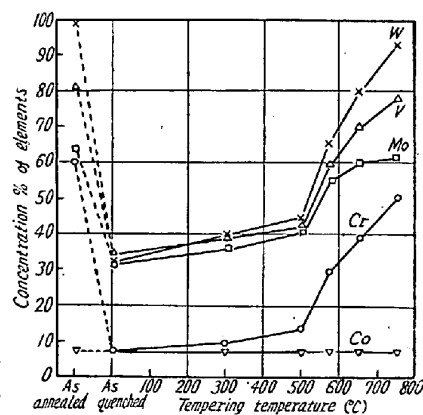


Fig. 2. Changes of the concentration percentage of elements in carbides at different tempering temperatures.

ようである。各種元素の炭化物への濃縮率はW 98%, V 81%で, これらは大部分が炭化物を形成して存在するが, Crは60%で炭化物の方にやや多く濃縮されており, Mnは逆に基質に多く固溶している。

(vi) とくにCoは炭化物を形成せず基質に存在してCの基質への固溶度を高め, 炭化物をより多く基質に溶解するといわれているが, 本実験では炭化物中にCoが常に約7%濃縮されており, Co量約5%のX00高速度鋼の場合では既報¹⁾のごとく, これまた各熱処理状態で常に約5%存在している点より, Coが焼入状態においても未溶解である特殊な炭化物を少量形成し, 新しく析出する炭化物には固溶せず, ために一定量で各熱処理過程を経過するものと考えられる。

(vii) 以上の化学分析結果をもととしC原子に対するCr, W, Feの原子数比率およびFe/Wの原子数比率をFig. 3に示す。この原子数比率に対する考察はX線回折結果とともに後述する。

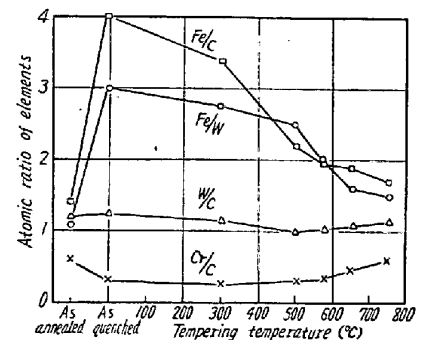


Fig. 3. Atomic ratio of elements.

2. 炭化物のX線分析結果

通常の粉末X線回折法にしたがい各熱処理試料からの炭化物をメノー乳鉢で粉碎し, Fe対陰極, Mnフィルターを用いてGM管検出によるX線回折を行なった。その結果をTable 3に示す。

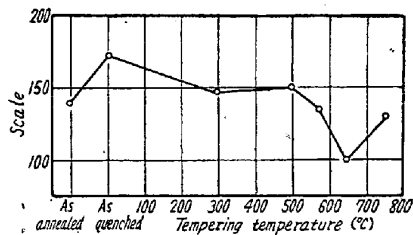
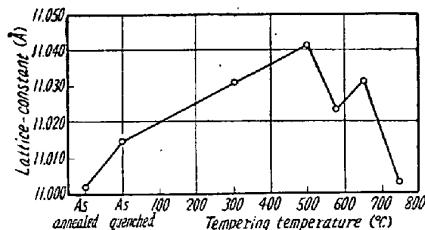
この値は M_6C , $M_{23}C_6$ では最強線(h, k, l)=(3, 3, 3)を, MC では(2, 0, 0)を強度100とし, その検出カウンタ数比率より求めたものである。

なお回折線の強度変化は結晶構造考察の一助となるX

Table 3. Results of X-ray diffraction of carbides.

Pattern of carbides	Heat treatment	Annealed at	Quenched at	Tempered at				
		890~900°C	1300°C	300°C	500°C	575°C	650°C	750°C
M_6C		83	94	93	93	94	94	89
MC		7	6	7	7	6	6	6
$M_{23}C_6$		10	—	—	—	—	—	5

線の消衰効果を顕著に表わすが、Fig. 4 に分離のままの粉砕しない炭化物の M_6C 回折線の絶対強度変化をしめす。しかし粉砕せるものでは異状が認められなかつた。

Fig. 4. X-ray extinction effect of the non-powdered M_6C diffraction line.Fig. 5. Changes of M_6C lattice-constant.

また FeK_{α} による $(h, k, l) = (10, 0, 0)$, CuK_{α} による $(h, k, l) = (13, 3, 1)$ より求めた M_6C 格子定数の変化を Fig. 5 にしめし、これらの回折線の走査例を Photo. 1 にしめす。

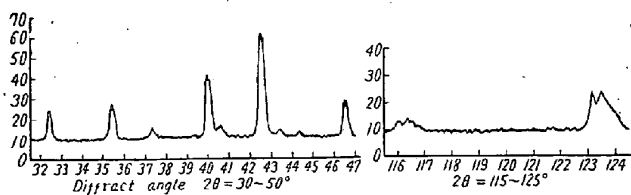


Photo. 1. X-ray scanning data of Norelco diffractometer

(Sample: electrolytic isolated carbides taken from X000 high speed steel, 1300°C oil-quench, 750°C tempering)

これらの結果はほかの高速度鋼にも類似した点があるが特異現象も多く見出され、これらを考察すれば、

(i) 焼入状態での未溶解炭化物は M_6C が大半で、わずかに MC が存在する。炭化物の形態は高温での溶解作用を経たものであるため、X線的にもつとも有利な小結晶によるモザイク結晶となつていると考えられ、分離のままの粉末による回折線強度はもつとも強い。格子定数は焼鈍状態よりやや大きい値を示している。 M_6C の

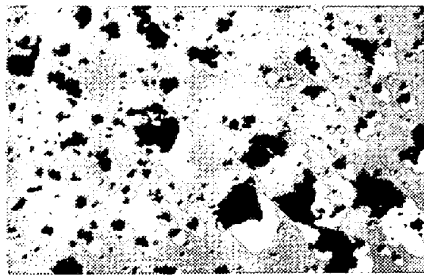
化学組成は Fig. 3 の原子数比率より $Fe_{5-x}W_{1+x}C$ と近似できる ($x \leq 1$)。この結晶は以後の低温焼戻過程で Fe_4W_2C の原子比率となるさい、回折線に変化が認められない点より、 Fe_4W_2C 形の結晶構造を示しているものと考えられる。

(ii) 低温 (300~500°C) 焼戻においても炭化物の析出は進行するのであるが、 M_6C と MC の析出量は比例しており、その間の重量比は変化していない。分離のままの回折線強度が Fig. 4 に示すようにかなり強いところから、析出はモザイク結晶内の小結晶の結晶成長をほとんど行わず、新しい析出物が数多く生じていることを示す。この点は Photo. 2 の電子顕微鏡写真によつても明確である。

(iii) 650°C 焼戻までは M_6C および MC 以外の炭化物は存在せず、かつまた M_6C と MC の重量比は一定である。

二次硬化の起る 575°C 焼戻において、原子数比率よりみて、 $Fe_{4-x}W_{2+x}C$ より $Fe_{3+x}W_{3-x}C$ の変化が生じることが推定される。この変化と機を一にして、格子定数の異常低下が観察され、また未粉砕試料の回折強度の異常低下がはじまる。これは Photo. 3 の電子顕微鏡写真によつても推察されるが、小結晶の大きいモザイク結晶の成長が、 $Fe_{4-x}W_{2+x}C \rightarrow Fe_{3+x}W_{3-x}C$ の過程で開始されるためと考えられる。この成長は 650°C 焼戻状態で極値にいたり、Wの固溶の進行によつて、分解の方向へ経過するものと考えられる。

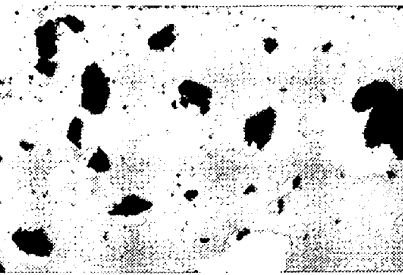
(iv) 750°C 焼戻において、 M_6C に過飽和となつた C および Cr は、 $M_{23}C_6$ を形成しはじめる。また M_6C の X線回折線は Photo. 1 に示すごとく、二重の線が表われ、しかもその doublet の回折角の大きい方の線が巾広くなつていところから、今までの M_6C よりわずかに格子定数が小さい M_6C が析出しはじめたことを示している。電子顕微鏡にて示せば、Photo. 4 のごとく、575°C 焼戻の Photo. 3 に比し、微細析出物の存在が顕著である。この新しい析出物は X線消衰効果が少ない点より、小結晶のモザイク構造である。この 2 種の M_6C は、原子数比率より Fe_4W_2C および Fe_3W_3C と考えられ、



×5000 (2/5)

Photo. 2. Carbides of X000 steel, 1300°C oil-quenching, 500°C×1h tempering.

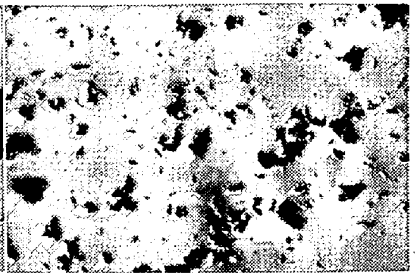
(Carbon replica, Cr shadow)



×5000 (2/5)

Photo. 3. Carbides of X000 steel, 1300°C oil-quenching, 575°C×1h tempering.

(Carbon replica, Cr shadow)



×5000 (2/5)

Photo. 4. Carbides of X000 steel, 1300°C oil-quenching, 750°C×1h tempering.

(Carbon replica, Cr shadow)

$\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ の方が格子定数は $0.01 \sim 0.02 \text{ \AA}$ 小さいと考えられる。

焼鈍状態では 750°C 焼戻の状態を引きつぎ、結晶学的に大きな変化はみられぬ。

IV. 結 言

以上高W高Co (X000) 高速度鋼の各熱処理試料について炭化物を電解抽出し、化学分析、X線回折を行なつて、その化学組成、結晶構造などを究明し、さらに電子顕微鏡によつて炭化物を観察した結果

(1) 焼入によつて焼鈍状態の炭化物の約 45% が未溶解炭化物として存在し、これは M_6C が大部分で MC も少量残存している。C は約 70% が基質に固溶している。また化学組成は W (60%), Fe (20%) が主体で、Cr (8%) V (5%) Co (2.7%) が共存している。その原子数比率より M_6C の組成は $\text{Fe}_{5-x}\text{W}_{1+x}\text{C}$ ($x \leq 1$) と示され、その結晶構造は $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ の形態をとっている。

(2) 300~500°C の低温焼戻において、炭化物量および炭化物中の C, Cr, W, V 量も温度とともに増加し、Fe は減少していく。一方 M_6C と MC の重量比率は変化せず、したがつて新しく析出する炭化物は W 比率の高いものが生じる。このため M_6C の格子定数は増加する。

(3) 高速度鋼の二次硬化の起る 575°C 焼戻において、各種元素の炭化物への濃縮率が急増し、炭化物量も増加する。 M_6C の化学組成は $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ より $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ への転換時に当り、かつ小結晶の大きいモザイク結晶の成長が認められる。この成長は 650°C までつづき、X線消衰効果は極値を示す。

(4) さらに高温焼戻によつて炭化物の量は増加し化学組成も焼鈍時の状態に近づいてくる。炭化物の種類および割合も 650°C 焼戻までは M_6C と MC のみでかつ

重量比も一定であるが、750°C 焼戻において M_{23}C_6 が析出する。 M_6C の回折線は新しく析出した微細な $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ のため巾が広がり、かつ格子定数も低下する。

(5) 焼鈍組織においては M_6C , M_{23}C_6 , MC の 3 者が共存し炭化物量は約 26% であり、炭化物の量は C 量ほぼ一定の場合、W 量に比例する。したがつて W 量が炭化物量を左右し、(Mo も W と同様の作用をなす。) W の焼鈍状態における炭化物への濃縮率は 98% で、ほとんど炭化物を形成して存在しており、V も大部分 (81%) 炭化物中に存在している。しかし Cr は比較的炭化物を形成しやすいといわれているにもかかわらず、W, V などの、より炭化物を形成しやすい元素の影響をうけて、60% 程度が炭化物を形成するのみで、Mn は逆に地鉄に多く固溶している。

(6) Co は炭化物を形成せず、炭化物の基質への固溶度を高めるといわれているが、炭化物中に存在する Co 量は試料の Co 量に比例しており、(X00 高速度鋼で濃縮率 5%, X000 高速度鋼では 7%, 炭化物に濃縮されている。) かつ各熱処理状態にて常に一定の濃縮率を示すところから、未溶解な特殊な炭化物が少量存在するものと考えられる。

(7) $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ と考えられる組成を生じる実用高速度鋼はこの高 W 高 Co (X000) 鋼にかぎられる。その熱処理過程で生じた $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ は $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ よりも格子定数 a_0 が $0.01 \sim 0.02 \text{ \AA}$ 小さい。

終りに本研究の遂行にあたり終始協力された冶金研究所、菊田、田中、高堂の諸氏に深謝するとともに御援助いただいた日立製作所中央研究所、菊田名誉所長、光石氏そのほか関係諸氏に衷心より謝意を表する。

(昭和 35 年 5 月寄稿)

文 献

- 1) 小柴, 木村, 原田: 鉄と鋼, 44 (1958), 1186
- 2) " : " 45 (1959), 608