

141

- 11) 佐藤, 西沢: 日本金属学会誌, 19 (1955), 385
 12) 佐藤, 西沢, 村井: 鉄と鋼, 45 (1959), 409
 13) W. S. OWEN, Trans. Amer. Soc. Metals,

46 (1954), 812

- 14) 佐藤, 西沢: 日本金属学会誌, 21 (1957), 418
 15) 佐藤, 西沢: 日本金属学会誌, 24 (1960), 473

高速度鋼の炭化物におよぼす焼戻時間および繰返焼戻の影響*

(電解分離による高速度鋼の炭化物に関する研究—IV)

小柴 定雄**・木村 伸***・原田 英樹***

Effects of Tempering Time and Repeated Tempering on Carbides in High Speed Steels.

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

Sadao Koshiba, Shin Kimura and Hideki Harada.

Synopsis:

This report deals with a study on the effects of tempering time and repeated tempering at 575°C for carbides in low-W high speed steels.

The carbides were isolated electrolytically from specimens of several heat-treated high speed steels. Chemical composition and crystalline structure of the isolated carbides were determined by chemical analysis and X-ray diffraction, and the shape of the carbides were observed by electron microscopy. The results were obtained as follows:

(1) The amount of precipitated carbides was increased gradually with progress of tempering time, but the amount of precipitated carbides during tempering at 575°C×100h were less than at 650°C×1h. The carbides in the steel on a short-time tempering were composed of M_6C and MC types, while $M_{23}C_6$ carbide appeared in the steel of tempering at more than 50 hours.

(2) On the repeated tempering at 575°C, the amount of carbides was increased, especially on twice-repeated tempering suddenly. The carbides in the steel on repeated tempering at 575°C were precipitated as much as those in the steel on continuous tempering of 10-50 hours at the same temperature. Presumably it should promote the precipitation of carbides during repeated tempering.

I. 緒 言

前報において、炭化物電解分離法により各種高速度鋼の各熱処理組織における炭化物を鋼中より分離して炭化物量を定量し、その化学組成を明らかにするとともにX線回折によつて炭化物の種類およびその組成比を定量した結果、いずれも Fe, W の複炭化物 M_6C がその主体であり、焼入組織では V を多量に含有する MC 炭化物も少量共存し、焼戻によつてこれらの炭化物の析出量が焼戻温度とともに増加し、かつ Cr を主体とする $M_{23}C_6$ 炭化物が析出することを確かめ、焼鈍組織ではこれら M_6C , MC および $M_{23}C_6$ の3種類の炭化物が存在していることを明らかにした^{2)~5)}。

今回は低W高速度鋼の 575°C 焼戻試料について、いろいろ焼戻時間を変えた場合および繰返焼戻を行なつたさいの炭化物の挙動を究明すべく、電解分離法によつてこれらの試料から炭化物を分離定量し、化学組成ならびに炭化物の種類、組成比などを追求し、電子顕微鏡によつて炭化物を観察した。以下その詳細をのべる。

II. 試料および実験方法

実験に用いた試料は低W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。

* 昭和 35 年 4 月本会講演大会にて講演

** 日立金属工業株式会社安来工場冶金研究所長工博
 *** 冶金研究所

Table 1. Chemical composition of the specimen.

C	Si	Mn	P	S
0.80	0.21	0.29	0.017	0.003
Ni	Cr	W	Mo	V
0.06	4.18	10.91	0.16	1.79

上記試料をつぎの各熱処理条件にもとづいて熱処理し
10φ×80mmに仕上げた。

熱処理 焼鈍：860～870°C×2h

焼入：900°C×5mn（塩浴中）予備加熱

1270°C×2mn（塩浴中）油冷

焼戻：（a）575°C×3, 10, 30, 60, 120,
300, 600, 3000mn および 6000mn

（b）575°C×1h保持，1回，2回，
3回および5回繰返。

これら各焼戻試料を表面研磨後，ベンゾールで洗浄し
表面積，重量を測定して塩酸法による電解分離装置を用い，
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：0.2N HCl+5% クエン酸溶液

電解時間：20～50h

また分離した炭化物は，アルカリ処理，真空乾燥をおこなつて，
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とした。

III. 実験結果および考察

前述の実験方法にしたがい高速度鋼の炭化物におよぼす
焼戻時間および繰返焼戻の影響について実験した結果を以下にのべる。

1. 焼戻時間の影響

575°C 焼戻時間を 3～6000mn にいろいろ変えた場合の
析出炭化物について究明した。

（a）炭化物量および硬度： 焼戻時間を変えた各試料の
炭化物量および硬度曲線を Fig. 1 にしめす。

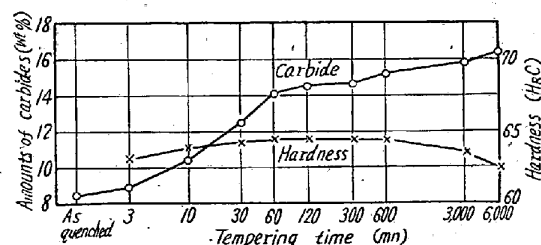


Fig. 1. Relation between tempering time at 575°C versus amount of carbides in steels and hardness of steels.

（b）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算出した
基質の化学組成を Table 2 にしめす。

また Table 2 の結果から各種元素の炭化物に濃縮されている割合
（試料中の含有量に対する炭化物中の元素含有量を百分比で表わした
もので，濃縮率とする。）を Fig. 2 にしめした。

以上の結果から，焼戻時間が長くなるのにしたがつて炭化物の
析出量は増加する。とくに保持時間 1h までは炭化物が析出の途上に
あり，保持時間とともに析出量が急増し，炭化物中の C, Cr, W, V
などの含有量も急増している。また鋼の硬度もこのために増加して
いる。しかし保持時間 1h 以上ではほぼ析出し，時間とともに析出
量はわずかに増加するのみで炭化物および基質中の化学組成もほと
んど変化がなく硬度も一定である。

575°C×100h 保持における炭化物の析出量は 16.25% で，その
化学組成は W（約 47%），Fe（約 30%）が主成分であり，これら
の複炭化物が主体をなしているもの。

Table 2. Metallographic analysis of carbides and matrix.

Heat treatment		Amount of carbides (wt %)	Composition of carbides (%)					Composition of matrix (%)				
			C	Cr	W	Mo	V	C	Cr	W	Mo	V
Quenched from 1270°C		8.44	2.73	3.47	26.91	0.54	2.09	0.63	4.25	9.44	0.12	1.76
Tempering time at 575°C (mn)	3	9.02	3.55	3.66	32.48	0.56	3.10	0.53	4.23	8.77	0.12	1.66
	10	10.37	4.43	4.63	37.61	0.58	3.76	0.38	4.13	7.82	0.11	1.56
	30	12.44	4.87	7.71	45.45	0.57	5.40	0.22	3.68	6.01	0.10	1.28
	60	14.06	4.74	8.82	46.25	0.58	6.53	0.15	3.42	5.13	0.09	1.02
	120	14.48	4.63	8.78	46.10	0.58	6.62	0.15	3.40	4.95	0.09	0.97
	300	14.59	4.65	8.77	46.40	0.58	6.88	0.14	3.40	4.85	0.09	0.92
	600	15.21	4.63	8.76	47.00	0.59	6.96	0.12	3.36	4.43	0.08	0.86
	3000	15.76	4.48	8.83	47.20	0.59	7.38	0.11	3.31	4.12	0.08	0.75
	6000	16.25	4.44	8.88	47.25	0.58	7.46	0.10	3.27	3.86	0.08	0.69

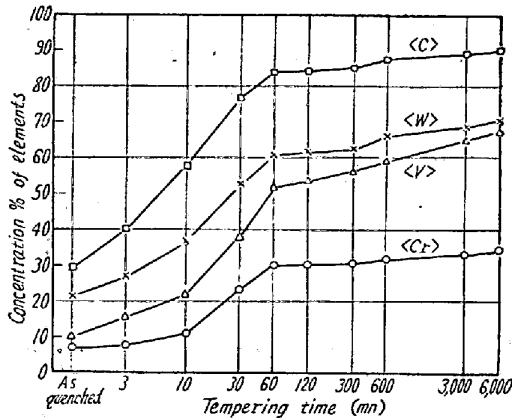


Fig. 2. Relation between tempering time at 575°C and the concentration percentage of elements in carbides.

と想定される。なおW, Vは約70%が炭化物中に存在しCは約90%が炭化物を形成しているが, Crは約35%であり, より炭化物を形成しやすいW, Vなどの影響を受けて逆に基質に多く存在している。

またこの575°C×100h焼戻の炭化物析出量を前報²⁾のごとく同一試料について焼戻温度をいろいろ変えた場合の炭化物析出量と比較すれば, 650°C×1h焼戻における析出量(約16.6%)より低値をしめしている。したがって炭化物の析出には焼戻時間よりも焼戻温度が大きな因子となつていくことがうかがえる。

(c) 炭化物のX線回折結果: 電解分離によつてえた粉末状炭化物をNorelco X線回折装置⁹⁾にてX線回折し, 炭化物中に存在する結晶型を異にする炭化物の種類およびその組成比を定量した。その結果をTable 3にしめす。

Table 3の結果から析出炭化物はほとんどW, Fe

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

Tempering times at 575°C (mn)	3	10	30	60	120	300	600	3000	6000
Pattern of carbides									
M ₆ C	99	99	98	97	97	96	96	95	95
MC	1	1	2	3	3	4	4	4	4
M ₂₃ C ₆	—	—	—	—	—	—	—	1	1

の複炭化物M₆Cであり, Vを多く含有するMCがわずかに析出しており焼戻時間とともに漸増する。またFe, Crの複炭化物M₂₃C₆も50h以上の焼戻において少量見出され, M₆C+MC→M₆C+MC+M₂₃C₆なる炭化物反応が進行している。

従来の文献によれば, K. KuoがW-Cr鋼を700°Cで6mn~500h焼戻したさいはM₂C→M₆C+M₇C₃→M₆C+M₂₃C₆+M₇C₃に移行すると報告¹⁾し, またFe-W-C鋼の700°Cにおける平衡状態ではW:Cのモル

比が増加するにしたがいWC+Fe₃C→WC+M₆Cが形成されると述べ⁸⁾, 12%W-4%Cr-2%V高速度鋼の500°C×1h焼戻でM₆Cを700°C×500hの平衡状態ではM₆C+VC+Cr₇C₃を検出している⁹⁾ことから本実験ではM₇C₃をみとめなかつたがM₇C₃→M₂₃C₆なる炭化物反応が起りやすいことを考えるとほぼ一致した傾向をしめしている。

一般に高速度鋼における平衡状態ではM₆C, MCおよびM₂₃C₆の3種類の炭化物が析出しておりFe₃C→M₆C, M₇C₃→M₂₃C₆なる炭化物反応を経て平衡状態に達するようである。

なお回折線走査結果から, M₆C格子定数の変化および575°C×100h焼戻のさいの炭化物を平衡状態に到達しているものと見なしてこのM₆C回折線強度を基準として各焼戻時間における回折線の強度を比較すればFig. 3のごとくである。

Fig. 3の結果は, 前述の結果を裏付けるものであり,

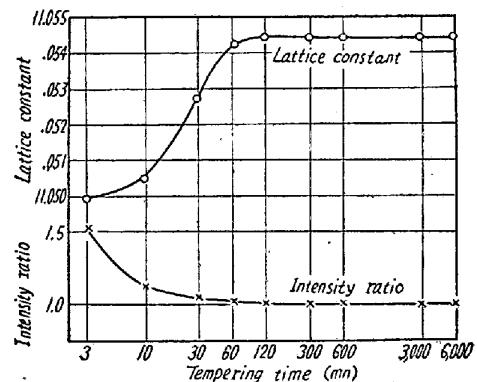


Fig. 3. The change of the lattice constant and intensity ratio of X-ray diffraction of M₆C.

M₆C格子定数が短時間の焼戻において変化し, かつ低値をしめすことは不安定な炭化物であり, 原子半径の小さいFeに富んだ炭化物からしだいに原子半径の大きいWなどを多く固溶した炭化物に変化

して格子定数が増加するものと考えられ1~2h以上の焼戻で安定なM₆Cとなる。また短時間の焼戻におけるM₆C回折線の強度比率が大きいことは長時間焼戻の場合よりもM₆Cのしめる量が多いことを意味しておりこれらは化学分析およびX線分析結果とも一致している。

(d) 電子顕微鏡による炭化物の観察: 電解分離してえた粉末状炭化物をコロジオン上に分散させ, 電子線によるコロジオン膜の亀裂を防ぐためにCを蒸着させ

て補強し、透過型電子顕微鏡にて数視野撮影し炭化物の形態を観察した。(写真省略)

その結果は、焼戻時間の長短による差異(炭化物の形状、粒度など)をほとんど認めなかった。

2. 繰返焼戻の影響

575°C × 1 h の焼戻を1回あるいは2回、3回さらに5回繰返した場合の炭化物の挙動について究明した。

(a) 炭化物量および硬度: 繰返焼戻を行なった各試料から電解分離してえた炭化物の量および試料の硬度曲線をFig. 4

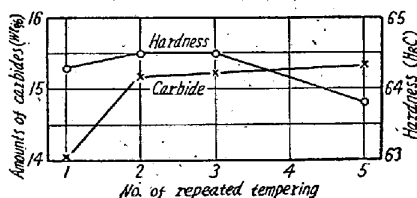


Fig. 4. Relation between repeated tempering at 575°C versus amount of carbides in steels and hardness of steels.

にします。

炭化物量は2回繰返焼戻によつて急増し、以後はほぼ一定であり、硬度も2~3回繰返焼戻したものがわずかに高く、それ以上の繰返焼戻では若干低下する。

(b) 炭化物の化学分析結果: 分離した炭化物の化学分析結果ならびにこの炭化物量および化学組成から算出した基質の化学組成をTable 4 にします。

またTable 4の結果から算出した各種元素の炭化物への濃縮率をしめすとFig. 5のごとくである。

これらの結果から、炭化物は前述のごとく2回繰返焼戻によつて急増するが、炭化物の化学組成にはほとんど変化がみとめられない。なお各元素の炭化物への濃縮率についてはW, Vが2回繰返焼戻によつて急増しておりCrは繰返焼戻による影響がほとんどない。これか

Table 4. Metallographic analysis of carbides and matrix.

No of repeated tempering (575°C × 1h)	Amount of carbides (wt %)	Composition of carbides (%)					Composition of matrix (%)				
		C	Cr	W	Mo	V	C	Cr	W	Mo	V
1	14.06	4.74	8.82	46.25	0.58	6.53	0.15	3.42	5.13	0.09	1.02
2	15.15	4.59	8.42	46.81	0.58	7.03	0.12	3.40	4.50	0.08	0.85
3	15.22	4.60	8.51	47.31	0.59	7.13	0.12	3.40	4.38	0.08	0.84
5	15.35	4.59	8.85	47.62	0.59	7.23	0.12	3.33	4.25	0.08	0.80

ら2回の繰返焼戻により炭化物の析出量が増加するのはW, Vなどの炭化物への濃縮が主因とみなされる。

本実験でとくに興味あることは、575°C × 1 h 2回繰返焼戻したものは、同温度で10~50 h 程度の長時間連続焼戻を行なったものに匹敵する炭化物量を短時間で析出していることであつて、化学成分もほぼ同様な組成をしめしている。これは、1回目の焼戻における炭化物の析出が完全でなく、組織的にみても不安定な状態で残留

オーステナイトがマルテン化したための組織的な歪が存在し、これが繰返焼戻のさいにおける炭化物の析出を促進する結果であると推察され、繰返焼戻の効果を立証するものである。しかし炭化物の析出は2回の繰返焼戻によつてほぼ完了し、それ以上の繰返

ではない。切削耐久力は繰返焼戻による析出炭化物の増加によつて増すことが知られている。

(c) 炭化物のX線回折結果: 前述同様に、電解分離によつてえた炭化物のX線回折結果をしめすとTable 5のごとくである。

Table 5の結果から、575°C × 1 h 焼戻における析出炭化物は M_6C が大部分で MC が少量存在している。しかし繰返焼戻によつて炭化物中にCrを主体とする炭化物 $M_{23}C_6$ がわずかに見出され、前述同様に繰返焼戻を行なうことによつて炭化物の析出が促進されることがうかがえる。なお2回以上の繰返焼戻では炭化物の種類およびその組成比が一定であり、炭化物の析出は2回の繰返焼戻でほぼ完了するものと考えられる。またこの結果は化学分析による結果とも一致している。

(d) 電子顕微鏡による炭化物の観察: 前述焼戻時

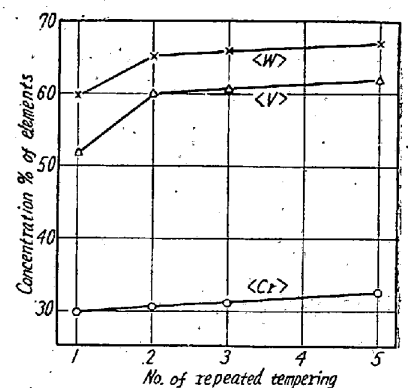


Fig. 5. Relation between repeated tempering at 575°C and the concentration percentage of elements in carbides.

Table 5. Results of X-ray diffraction of carbides.

Pattern of carbides	No. of repeated tempering			
	1	2	3	5
M_6C	97	95	95	95
MC	3	4	4	4
$M_{23}C_6$	—	1	1	1

間による影響を検討したさいと同様な操作で、繰返焼戻を行なった各試料から分離した炭化物を電子顕微鏡で観察した。(写真省略)

その結果は、1回の焼戻のみのものでは微細な炭化物が比較的多く存在しているが、2回以上の繰返焼戻を行なった試料では微細な炭化物が少なく粒度が比較的大きい。しかし各試料の光学顕微鏡組織における炭化物の形状からみても同様に繰返焼戻による差異はあまり見られない。

IV. 結 言

以上低W高速度鋼について 575°C 焼戻の保持時間をいろいろ変えた試料および 575°C × 1 h 焼戻を 1~5 回繰返した各試料の炭化物を電解分離して化学組成、構造などを究明し、さらに電子顕微鏡にて形態を観察した結果、

(1) 575°C 焼戻保持時間を 3~6000mn 行なった場合

析出炭化物量は 3~60mn の焼戻で急増し、とくに炭化物中の C, W 含有量が急激に増加するが、1~2 h ではほぼ析出してそれ以後は漸増する。化物組成は、いずれも W, Fe が主成分で、W, V は試料含有量の約 70% が炭化物中に濃縮しているが、Cr は基質に多く固溶している。

短時間の焼戻における析出炭化物は、大部分が M_6C であり、MC 炭化物も少量存在しており、焼戻時間とともに析出量をます。また Cr を主体とする炭化物 $M_{23}C_6$ は析出が比較的小さく、50 h 以上の焼戻において若干見出された。

(2) 575°C で 1~5 回繰返焼戻を行なった場合

繰返焼戻を行なうことによつて炭化物の析出量が急増するが、2回以上の繰返焼戻では炭化物量、化学組成ともに変化がない。なお 575°C における 2 回繰返焼戻の炭化物析出量は約 15.2% で、これは同温度で連続 10~50 h 焼戻した場合の析出量に匹敵し、繰返焼戻を行なうことにより炭化物の析出が促進される。また 1 回のみの焼戻では大部分が M_6C で MC が少量存在するが、2 回繰返焼戻では MC が増加し、さらに $M_{23}C_6$ もわずかに析出している。しかし 2 回以上の繰返焼戻では炭化物の種類および組成比に変化がない。

なお光学顕微鏡による組織および電子顕微鏡による炭化物の形態については、焼戻時間、繰返焼戻いずれの場合においてもほとんど差異がなかった。

終りに本研究遂行にあたり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 星合所長に衷心より謝意を表する。(昭和 35 年 5 月寄稿)

文 献

- 1) 佐藤, 金子, 西沢: 日本金属学会誌, 19(1955), 336
- 2) 小柴, 木村, 原田, 鉄と鋼, 44 (1958), 1186
- 3) 小柴, 木村, 原田: 鉄と鋼, 45 (1959), 608
- 4) 小柴, 木村, 原田: 鉄と鋼, 45 (1959), 338
- 5) 小柴, 木村, 原田: 日本金属学会第45回講演大会 概要集 (1959, 10) 42
- 6) North American Philips Co, Ltd.: Norelco Instruction & Operating Manual (1954)
- 7) K. Kuo: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 185 (1955), 297
- 8) K. Kuo: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 173 (1953), 363
- 9) K. Kuo: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 174 (1953), 223