高 C-高 V 高速度鋼中の炭化物について*

小柴定雄** 木村 伸** 原田英樹**

Sadao Koshiba, Shin Kimura and Hideki Harada: Study on Carbides in High-C High-V High-Speed Steel. In order to investigate the several characteristics of high-speed steels, which were made in our works, we isolated carbides in steel by electrolysis, and studied the composition, the crystal structure and the shape of carbides by chemical and X-ray analysis, electron microscopy etc. This report, especially lays stress on the relation of cutting durability and carbides in high-C high-V high-speed steel. The results obtained were as follow: (1) The contents of carbides in annealed state was about 20 % and existed in three types of carbides, M_6C , MC and $M_{23}C_6$. The content of carbide MC in this steel was several times that in other high-speed steel. (2) In quenched state, the amount of insoluble carbides was about 8%. These carbides consisted nearly of MC alone. The remainder of carbides was only M_6C . (3) With the progress of tempering, the carbide contents increased, especially suddenly at 575°C. But up to 650°C, the weight percentages between the two types of carbides, MC and M_6C , remained unchanged. (4) This high-C high V (XVC1) steel, in spite of low W and no Co contents, indicated an as good cutting durability as W-Co (X00) steel. We consider, this is due to the presence of a number of small and hard carbides MC grains effectively serving for the purpose.

(Received January 25, 1960)

I. 緒 言

実用高速度鋼中の炭化物の電解分離による研究はすでに低 W 鋼(X 1)⁽¹⁾, 高 W 鋼(HX 2)⁽²⁾, W-Co 鋼(X 00)⁽¹⁾, W-Mo 鋼(XM 1)⁽²⁾および高 W-Co 鋼(X 000)⁽³⁾について報告してきた。これらの高速度鋼の熱処理過程における炭化物は Fe, W の複炭化物 M_6C が主体であり, V の炭化物 MC は少量存在するにすぎなかった。また焼戻温度の上昇につれて M_6C , MC および $M_{23}C_6$ の量が増し混在することを知った。

今回は切削性能良好でかつ W, Co のごとく高価な元素含有量の少ない高 C-高 V 鋼⁽⁴⁾について焼鈍, 焼入および焼戻の各熱処理過程における炭化物の量, 形, 組成, 結晶構造などを検討し, すでに報告せる結果^{(1)~(3)}と対比しつつ切削耐久性に考察を加えた。

II. 実験試料および実験方法

Table 1 Chemical composition of high speed steel samples.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Mo	V	Co
X 1	0.80	0.21	0.29	0.017	0.003	0.06	4.18	10.91	0.16	1.79	—
X00	0.83	0.14	0.49	0.024	0.004	0.05	3.90	12.24	0.23	1.82	4.35
X000	0.79	0.20	0.48	0.012	0.003	0.01	3.79	16.10	0.19	1.71	9.70
HX 2	0.79	0.16	0.29	0.018	0.005	0.08	4.06	17.88	0.51	0.80	—
XM 1	0.86	0.13	0.29	0.022	0.006	0.03	3.85	7.19	4.91	1.77	—
XVC 1	1.38	0.32	0.35	0.009	0.013	0.12	3.90	8.07	0.97	4.03	—

今回の実験に供した試料は Table 1 に示す XVC 1 鋼であつて, 切削性能その他の考察に便ならしめるため, すで

に報告せる高速度鋼の化学成分を比較表示した。XVC 1 鋼は他のものに比し, C および V に特色がある。試料の寸法および熱処理条件はつぎのとおりである。

焼鈍: 880°×2 hr

焼入: 900°×5 min (塩浴中) 予備加熱, 1260°×2 min 油冷

焼戻: 300°, 500°, 575°, 750°, および 750°×1 hr

試料仕上寸法: 10 mmφ×80 mm l (各 2 本)

上記のごとく熱処理せる試料を 02 エメリーで表面研磨し, ベンゾールで洗浄して表面積, 重量を測定したのち既報⁽¹⁾の電解装置を用い炭化物を抽出した。電解条件はつぎのとおりである。

電流密度; 10 mA/cm²

電解液; 0.2 N HCl + 5 % クエン酸溶液

電解時間; 20×50 hr

抽出せる炭化物はアルカリ処理および真空乾燥を行なつ

III. 実験結果および考察

1. 化学分析

電解分離して得た炭化物の化学分析結果ならびにそ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 Ta-

** 日立金属工業株式会社安来工場

* 1959 年 11 月本会大阪大会に発表

(1) 小柴, 木村, 原田: 鉄と鋼, 44 (1958), 1186.

(2) 小柴, 木村, 原田: 鉄と鋼, 45 (1959), 608.

(3) 小柴, 木村, 原田: 鉄と鋼, 投稿中.

(4) 佐藤, 西沢, 村井: 鉄と鋼, 45 (1959), 511.

ble 2 に示す。また試料中の各種元素の炭化物に濃縮される割合を Fig.1 に、2 次硬化の起る 575° 焼戻の際の他の

くに急激に増加する。C の拡散は 300° のごとき低温にても盛んである。W, V, Mo, Cr などは 575° 以上にて拡散が

Table 2 Chemical composition of carbides and matrix of XVC 1

Heat treatment	wt % of carbides	Chemical composition of carbides								Chemical composition of matrix							
		C	Si	Mn	Cr	W	Mo	V	Fe	C	Si	Mn	Cr	W	Mo	V	
As annealed (880°)	20.03	6.88	0.14	0.39	10.75	37.50	4.15	19.78	19.86	—	0.36	0.34	2.19	0.70	0.18	0.09	
As quenched (1260°)	8.34	4.80	0.10	0.42	3.74	24.35	3.60	19.19	39.76	1.07	0.34	0.35	3.92	6.59	0.73	2.65	
Tempering at	300°	9.95	6.93	0.10	0.39	3.53	25.24	3.52	18.50	38.41	0.77	0.34	0.34	3.94	6.17	0.69	2.43
	500	10.93	8.87	0.10	0.38	4.28	31.13	3.84	18.30	29.50	0.46	0.35	0.35	3.85	5.24	0.62	2.28
	575	15.73	7.44	0.15	0.36	7.44	31.95	3.82	18.58	27.89	0.25	0.36	0.34	3.24	3.62	0.44	1.32
	650	17.58	7.05	0.15	0.36	8.65	34.10	4.10	19.12	25.24	0.17	0.35	0.35	2.89	2.51	0.30	0.81
	750	18.82	6.96	0.15	0.40	9.95	37.50	4.25	19.56	19.96	0.09	0.36	0.34	2.50	1.29	0.21	0.43

高速度鋼中の炭化物および基質の化学組成を XVC 1 鋼と比較して Table 3 に示す。

Fig.1 Concentration percentages of elements in carbides, electrolytic separated from XVC 1.

これらの結果から XVC1 鋼の炭化物は、他の高速度鋼に比較して鋼中の C, V の含有量が多いところから当然これら C, V の含有量

盛んとなる。これは XVC 1 の 2 次硬化の最高値を示す温度と一致しており、2 次硬化の原因が炭化物と関係あることがうかがえる。さらに焼戻温度を上げると炭化物の析出はさらに増加し、炭化物量、組成共焼鈍状態に近づく。

(iii) 焼鈍状態では炭化物量は約 20 % で、C, V, W, Mo はほとんど全部炭化物を形成しており、Cr は約 55 % が炭化物を形成している。また Mn は基質に多く固溶している。

(iv) 色の変化は焼入 → 575° 焼戻 → 焼鈍に対し、黒 → 灰 → 黒と変化し、他の高速度鋼炭化物とほぼ同一である。この変化は X 線の消費効果とも一致し、結晶の完全性、粒度などとも関係していることが推察される。

2. X 線分析

X 線分析は Philips 社製 X 線回折装置を用いカウンター法によつた。対陰極は Cu および Fe とし、走査速度 0.5 ~ 1°/min, 走査範囲 $2\theta = 20 \sim 150^\circ$ とした。電解分離せる炭化物粉末をさらにメノー乳鉢で粉碎せる試料の X 線回折線

Table 3 Chemical composition of carbides and matrix. (Tempering at 575°)

Steel	wt % of carbides	Chemical composition of carbides						Chemical composition of matrix					
		C	Cr	W	Mo	V	Co	C	Cr	W	Mo	V	Co
X 1	14.46	4.64	8.79	46.05	0.58	6.38	—	0.15	3.40	4.97	0.09	1.02	—
X 00	17.54	4.13	7.26	48.30	0.68	5.87	1.31	0.13	2.90	4.57	0.13	0.96	5.00
X 000	20.99	3.38	5.02	50.10	0.50	4.91	3.43	0.10	3.21	7.06	0.10	0.86	11.37
HX 2	23.54	3.03	6.60	54.93	1.38	1.97	—	0.10	3.28	6.47	0.25	0.44	—
XM 1	17.67	4.19	7.19	28.52	20.52	3.91	—	0.15	3.13	2.61	1.55	0.95	—
XVC 1	15.73	7.44	7.44	31.95	3.82	18.58	—	0.25	3.24	3.62	0.44	1.32	—

も増加している。しかし炭化物量は C が多いにもかかわらず X1 鋼と同程度であることは、X1 鋼などの炭化物は M_6C が主体であつたのに対し、MC が多く存在するためと推察される。しかし熱処理過程における炭化物の化学組成の変化は他の高速度鋼とほぼ同一の傾向を示している。

(i) 焼入によつて焼鈍状態における炭化物量の約 60 % がオーステナイトに固溶し、約 40 % が未溶解炭化物として残存している。

(ii) 焼戻により炭化物は漸次増加し、575° においてと

Table 4 X-ray analysis of carbides from XVC 1.

Heat treat.	As quenched 1260°	Tempering (°C)					As annealed 880°
		300	500	575	650	750	
Carbide							
M ₆ C	12	12	14	12	11	54.5	63.5
M ₂₃ C ₆	0	0	0	0	0	Tr	7.5
MC	88	88	86	88	89	45.5	29.0

$M_6C(3, 3, 3):M_{23}C_6(3, 3, 3):MC(1, 1, 1)$ の強度比率を Table 4 に示した。比較のため他の高速度鋼の焼鈍、焼入

および 575° 焼戻の場合の同様のデータを **Table 5** に示した。XVC 1 鋼は他の W を主体とする高速度鋼中の炭化

Table 5 X-ray diffraction data of carbides.

	Steel	X 1	X 00	X 000	HX 2	XM 1	XVC 1
	wt % of carbides	20.21	21.75	26.44	30.00	22.85	20.03
As annealed	M ₆ C	82	83	83	94	86	63
	MC	6	6	7	1	7	29
	M ₂₃ C ₆	12	11	10	5	7	8
As quenched	wt % of carbides	8.44	9.80	11.93	14.04	10.03	8.34
	M ₆ C	100	100	94	100	97	12
	MC	0	0	6	0	3	88
Tempering at 575°	wt % of carbides	14.46	17.54	20.99	23.54	17.67	15.73
	M ₆ C	100	94	94	100	90	12
	MC	0	6	6	0	7	88
	M ₂₃ C ₆	0	0	0	0	3	0

物と全く異なり、M₆C は 750° 焼戻と焼鈍の際のみ主体となり、他の熱処理過程では MC がもつとも多く存在する。他の高速度鋼で MC が多少とも有効に働いていると考えられるのは X 00, X 000, および XM1 鋼のみであつて、その 3 鋼種にあつても主体はすべて M₆C の新しい析出である。しかるに XVC 1 では 650° 焼戻までは MC と M₆C の比率が変化せず、主として MC の変化が諸性質に有効に働いていると考えられる。

回折強度は分離ままの試料では X 線の消費効果により、

Fig. 2 Change of X-ray diffraction intensity by powdering (XVC 1, MC).

不安定でかつ焼戻状態では非常に弱い、一度粉碎すると **Fig. 2** に示すごとく回折強度は著しくまし、かつ M₆C (3,3,3) + M₂₃C₆ (3,3,3) + MC (1,1,1) の強度和がほぼ一定となる点からこの粉碎後の強度比率で結晶分析の結果を得たのである。この消費効果は粗大結晶および異方性が存在しない粉末である点から、結晶内部の不安定な析出が関係しているものと推察される。

M₆C は $a_0 \div 11.05$, M₂₃C₆ は $a_0 \div 10.55$ でいずれも f.c.c. MC は $a_0 \div 4.16$ で NaCl 型の f.c.c. であるが、これらの炭化物の格子面よりの回折線強度比率はかならずしも一定

でなく、**Fig. 3** に示すごとく変化する。MC の他の回折線強度の変化もこの (2,0,0)/(1,1,1) および (2,2,0)/(1,1,1)

Fig. 3 X-ray diffraction intensity of carbides from XVC 1.

により Fe が W または Mo などと置換するに際してある程度の規則性を保ち進行し、とくに M₆C では多量の置換のため電顕観察でもみられるように 焼戻 750° 以上で格子定数にも大きな変化のある⁽²⁾⁽³⁾再結晶が進行するのではないかと考えられる。

Fig. 4 Weight % of carbides in steel and estimated composition of carbides (XVC 1).

W, M₆C にあつては Fe と W の置換のみの推定にとめ、さらに詳細には特性 X 線の選択と counting rate computer の利用による精度よい回折線強度の測定が必要と考えられる。

MC は 650° まではほとんど VC と考えてよく、W の固溶は 750° 焼戻で約 10% である。M₆C にあつては焼入および 575° 焼戻までは Fe_{8-x}W_xC ($x < 1$) であり、その後炭化物の急激な増加とともに、Fe_{8-x}W_{1+x}C となり、750° 焼戻および焼鈍状態では Fe_{4-x}W_{2+x}C まで進行する。

3. 切削耐久力

(5) Metal Reference Book, (1958).

の変化とはほぼ同様に焼戻過程の進行、とくに W のごとき重い元素の拡散が盛んとなる 575° 以上において増加する。また M₆C にあつては一度増加せるものが減少している。これは合金元素の拡散

以上の X 線分析と化学分析の結果の考察から、炭化物内の組成を推定し **Fig. 4** に示す。

X 線の反射能⁽⁵⁾の値がほぼ同一の Fe, Cr, V などが共存するため、MC にあつては V と

XVC 1 鋼の切削耐久力比率⁽⁶⁾ (X 1 鋼を 100 とする) を Fig. 5 に示す。試験条件はつぎのとおりである。

切削工具：バイト 15 mm 角剣バイト型

切削条件：切込 1.0 mm 送り 0.5 mm

被切削材：Ni-Cr-Mo 鋼 ($H_B=350\sim360$)

XVC 1 は炭化物量は X 1 と同程度であるにもかかわらず、X 00 に近い良好な性質を示している。使用状態である 575° 焼戻で MC が存在しない HX 2 および X 1 が悪い

切削耐久力を示している。これは基質中に広く分散しやすい。硬くて小さい MC⁽⁸⁾⁽⁹⁾ が、大きな結晶に成長しやすい M_6C 間にないためであろう。X 00, X 000 にはさらに Co の添加が基質を改善しているものと考えられる。XVC 1

Fig. 5 Ratio of cutting durability. 鋼にあつては M_6C 主体の高速度鋼と異なり、基質に分散せる MC が切削性能をほとんど決定しているように考えられる。

IV. 結 言

以上高 C-高 V 高速度鋼 (XVC 1) の各熱処理試料から炭化物を電解分離し、化学分析、X 線分析その他を行つてその化学組成、構造などを究明しつぎの結果を得た。

(1) 焼入によつて焼鈍状態の炭化物量の約 40% が未溶

(6) 小柴、田中：日立評論，**39**(1957)，735；1197。

(7) 小柴、木村、原田：日立評論，**41**(1959)，1381。

(8) 佐藤、西沢、村井：鉄鋼中の炭化物，**1**(1958)，9。

(9) 佐藤、西沢、石原：本誌，**23**(1959)，403。

解炭化物として存在し、W 系統の高速度鋼では焼入時に存在する炭化物は M_6C が大部分で MC が少量存在するのと全く逆の組成で、この鋼の焼入時未溶解炭化物は大部分が MC で約 88% をしめし、 M_6C が少量存在する。炭化物の化学組成は VC および $Fe_{6-x}W_xC$ ($x < 1$) と推定される。

(2) 500° 以下の焼戻において、炭化物の析出は若干存在し炭化物中の C がとくに低温で増加する。しかし Fe 含有量が減少しておるから、この低温焼戻においても Fe と炭化物形成元素との置換がわずかながら進行していることが推察される。

(3) 575° 焼戻において炭化物の析出量が急増し、炭化物を形成する各種元素の炭化物中の含有量が増加し、炭化物への濃縮率も急増する。X 線消衰効果、回折線間強度比率にも異常が起る。

(4) 焼入から 650° 以下の焼戻においては、炭化物内の MC, M_6C の組成比はほとんど変化なく、また炭化物の形状もかわらないが、750° 焼戻において $M_{23}C_6$ がわずかに析出し M_6C の析出量も急激に増加してその組成比は MC より多くなる。炭化物の形状も新しく薄片状炭化物が析出しており、X 線分析結果より新しく析出した M_6C と推定される。VC は $V_{0.9}W_{0.1}C$ 、 M_6C は $Fe_{6-x}W_{1+x}C$ と示される組成となる。

(5) 焼鈍状態では M_6C , MC, $M_{23}C_6$ (組成比 6:3:1) の 3 種類の炭化物が存在するが、他の高速度鋼に比較して MC を多量に含有する。

(6) 炭化物量は X 1 高速度鋼に匹敵するが、切削能力は X 1 鋼よりすぐれている。これは硬く小さい MC が基質に広く分散しているためと考えられ、実用高速度鋼の切削性能の良否はこの基質に分散する MC の存在によつても左右されるようである。

終りに臨み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名誉所長菊田博士、御協力いただいた光石氏に衷心より謝意を表する。