タングステン鋼中の炭化物の焼鈍に伴う 挙動と焼入におよぼすその影響*

斎 田 義 幸**

Yoshiyuki Saita: The Behavior of the Carbides in Tungsten Steel During Annealing and its Effect on Subsequent Hardening. The behavior of carbides in the tungsten steel containing 1.45% C 4.86% W during annealing and its effect on subsequent hardening were investigated by means of electrolytic isolation, and chemical and X-ray analyses of carbides. It was found that the carbide phases present in the annealed conditions varied with annealing temperature; $M_{23}C_6$ occurred alone in the isothermally annealed specimens at 700°C, which changed partially into M_6C and WC after annealing between 800° and 900°C and completely into Fe_3C and WC between 1000° and 1200°C. In the commercially hardened condition, the concentration of carbon in the matrix increased progressively with increase of the annealing temperature prior to hardening, but that of tungsten decreased remarkably by the annealing between 900° and 1100°C and oil quenched hardness decreased consequently. It may be concluded that the spoiling of tungsten steel results from a lowering of hardenability due to the decrease of tungsten in the matrix by the carbide changes during annealing.

(Received December 6, 1963)

I. 緒 言

950°C 付近の温度で焼鈍されたタングステン鋼は、その後正常な焼入れを行なっても十分硬化せず、焼入れ後の硬度と抗磁力が低下して、いわゆる spoiling をおこすことが古くから知られている⁽¹⁾⁽²⁾。佐藤ら⁽³⁾は、タングステン鋼中の $M_{23}C_6$ 型炭化物が A_1 変態点直下の長時間焼鈍によつて M_6C または WC に分解することを明らかにした結果、タングステン鋼における spoiling の原因は、過焼鈍によつてオーステナイトに溶解しやすい $M_{23}C_6$ が難溶な M_6C または WC に分解することに起因する焼入性の劣化によるものであると推定した。しかしながら、実際上 spoiling をおこす焼鈍温度は、950°C 付近の比較的高温であるとされているので、その原因を明らかにするためには、変態点以上の温度における炭化物の挙動を知ることが必要である。

このような観点から、700°~1200°C の温度範囲の焼鈍に伴う炭化物の挙動と、それがその後の焼入れにおよぼす影響について検討し、spoiling の原因をより明確にしようと試みた。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

試料は、高周波溶解炉で真空溶解された Table 1 に示すような組成の鋼を用いた。7 kg の鋼塊を 15 mmφ に鍛伸した後、予備的な熱処理として、1250°C に 10 分間加熱

後 700°C の塩浴中に急冷して、その温度で 15 時間保持する恒温変態焼鈍を行なつて、 $M_{23}C_6$ 以外の変化物を含まない標準状態とした試料について、その後の実験を進めた。

Table 1 Chemical composition of steel. (wt%)

C	Si	Mn	P	S	W
1.45	0.17	0.49	0.022	0.012	4.86

(1) Specimen (Anode) (5) Inlet of N_2 gas
(2) Copper plate (Cathode) (6) Outlet of N_2 gas
(3) Diaphragm (7) Glass filter
(4) Glass funnel (8) Gum stopper
Fig.1 Apparatus for electrolytic isolation of carbides.

** 名古屋市工業研究所 (Nagoya Municipal Industrial Research Institute, Nagoya)

* 1963 年 10 月本会名古屋大会に発表

(1) S. Evershed: J. Inst. Ele. Eng., **63** (1925), 725.
(2) W. Zieler: Arch. Eisenhütt., **3** (1929), 61.
(3) 佐藤, 西沢, 大橋: 本誌, **22** (1958), 141.

まず、標準状態の試料を $700^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ の各温度に 2 時間加熱後、 25°C/hr で徐冷した一連の焼鈍試料から炭化物を分離し、化学分析および X 線分析によつて炭化物の組成を調べた。X 線分析は自記 X 線分析装置を用いて行ない、 $\text{CoK}\alpha$ 線を使用した。ついで、これらの焼鈍試料を 850°C に 2 時間加熱後、氷冷食塩水中に急冷もしくは油冷して、急冷された試料については未溶解炭化物を分離して、その組成と matrix 中に固溶した C および W を定量し、油冷試料については焼入硬度と顕微鏡組織を調べた。さらに補足的な実験として、標準状態の試料から分離した M_{23}C_6 を $700^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ に加熱して、その分解過程についても検討した。

炭化物の電解分離は、Fig. 1 の装置を用いて行ない、 10 mA/cm^2 の電流密度で、45~50 時間電解した。電解液は、数種の電解液について比較試験を行なった結果、 $0.4\text{ N Cl}_2 + 2\%$ クエン酸溶液を採用した。

III. 実験結果および考察

1. 焼鈍組織中の炭化物

Fig. 2(a) および (b) は、焼鈍組織中の炭化物の存在比率と鋼の炭化物含有量の焼鈍温度による変化を示したもので、炭化物の存在比率は、それぞれの炭化物の最強回折線

Fig. 2 Effect of annealing temperature on integrated intensities and weight per cents of carbides in annealed specimens.

の積分強度の比で示されている。Fig. 2(a) から明らかなように、炭化物の組成は焼鈍温度によつて著しく異なり、 $800^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ で焼鈍された試料においては、いずれも WC が存在し、その存在比率は 1000°C 焼鈍後が最大となる。また、 $800^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 焼鈍後は WC のほかに M_6C が存在す

るが、佐藤ら⁽⁴⁾は、 $1.1\% \text{ C}$, $2.39\% \text{ W}$ 鋼の焼入れにおいて同様のことを認め、加熱に伴なつて $\text{M}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{WC}$ および $\text{M}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{M}_6\text{C}$ の二つの炭化物反応が進行すると推定した。この鋼においては、生成される M_6C の量はきわめて少なく、加熱に伴なつて進行する炭化物反応は、 $\text{M}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{WC}$ が主体であると考えられる。 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ で焼鈍された試料においては、 M_{23}C_6 に代つて Fe_3C が現われるが、同一温度に加熱後水冷した試料の顕微鏡組織を調べた結果、各温度で存在する未溶解炭化物は、 1000°C では WC と少量の Fe_3C , $1100^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ では WC のみであることがわかつた。したがつて、焼鈍組織中に現われる Fe_3C のほとんど大部分は、冷却の途中でオーステナイトから析出したものと考えられる。焼鈍試料の顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。 1000°C および 1200°C で焼鈍された試料 (Photo. 1 (c) (d)) に見られる、灰色の三角形結晶は WC である。

鋼の炭化物含有量は、Fig. 2(b) に示されるように、焼鈍温度 $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の間で約 9% 減少する。この原因は、加熱によつて M_{23}C_6 から WC が生成されると同時に Fe が遊離され、これが matrix 中に溶けこむためであろうと推定されるが、このことに関しては次節で述べる。

つぎに、炭化物の C 濃度および W 濃度の焼鈍温度による変化を Fig. 3 (a) に、フェライト中の W 固溶量の変化を Fig. 3 (b) に示した。炭化物の C 濃度および W 濃度は、WC 生成量とまったく対応して 1000°C 焼鈍後が最大となる。これに対して、フェライト中の W 固溶量は焼鈍温度 900°C 付近で最小値を示している。 $700^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ における W 固溶量の減少は、標準状態でフェライト中に固溶された W が、その後の焼鈍によつて一部析出するためであり、 1100°C 以上の高温における増加は、オーステナイト中の W 固溶量が加熱温度の上昇とともに増加することに起因するものと考えられる。フェライト中の W 固溶量の著しく大きい 1200°C 焼鈍試料においては、フェライト中に固溶した W の焼入れにおよぼす影響も無視出来ないと思われる。

2. 遊離 M_{23}C_6 の加熱による分解

鋼中の M_{23}C_6 から M_6C および WC が生成される機構を考察するために、標準状態の試料から分離した M_{23}C_6 を 10^{-4} mmHg の真空中で、 $700^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ に 2 時間加熱後徐冷して、X 線分析によつてその変化を調べた。Table 2 はその結果をまとめたものである。 A_1 変態点以下の温度でなされた佐藤ら⁽³⁾の実験では、遊離状態の M_{23}C_6 は 550°C から分解を開始しているが、本実験においては、 700°C の加熱ではまったく分解しなかつた。しかしながら、 800°C では一部が M_6C , WC および Fe に分解し始め、 900°C ではその大部分が WC と Fe に分解し、 1000°C に至れば全部が分解して、WC, Fe_3C および Fe になる。これらの結果を、鋼中の M_{23}C_6 の焼鈍に伴なう変化と比較すると、両者はきわめてよく一致する。したがつて、変態点以上の

(4) 佐藤, 西沢, 大橋: 鉄と鋼, 44 (1958), 149.

加熱に伴なって進行する鋼中の $M_{23}C_6$ の M_6C および WC への変化は、本質的には $M_{23}C_6$ の分解反応によるもの

Fe によって炭化物から遊離された Fe が matrix 中に溶けこむためと解釈される。1000°C 加熱後に Fe_3C が現われ

(a) Isothermally annealed at 700°C

(b) Conventionally annealed at 800°C

(c) Same as (b) at 1000°C

(d) Same as (b) at 1200°C

Photo.1 Photomicrographs of specimens annealed at the indicated temperatures. ($\times 1000$)

Fig.3 Effect of annealing temperature on compositions of carbides and matrix in annealed specimens.

と考えられ、また焼鈍試料中の炭化物量が WC の増加とともに減少するという Fig.2(b) の結果は、 $M_{23}C_6 \rightarrow WC +$

Table 2 X-ray analysis of the decomposition products from $M_{23}C_6$, isolated from steel then heated in vacuum at the indicated temperatures for 2 hrs.

Temp. (°C)	Decomposition products
700	$M_{23}C_6$
800	$M_{23}C_6 + M_6C + WC + Fe$
900	$Fe + WC + M_{23}C_6$
1000	$Fe + WC + Fe_3C$

る機構としては、 $M_{23}C_6 \rightarrow Fe + WC$ の反応が進行するにつれて、残りの $M_{23}C_6$ 中の W 濃度が低下し、遂には Fe_3C になるということが推定されるが、確証を得るには至らなかった。

3. 焼入硬度におよぼす焼鈍温度の影響

Fig.4(a)~(c) は、700°~1200°C の各温度で焼鈍された試料を、常用焼入温度の 850°C に 2 時間オーステナイト化した後水冷食塩水に急冷して未溶解炭化物を分離し、その存在比率、C および W 濃度ならびに鋼中の含有量を定量した結果である。焼鈍組織中に現われる炭化物のうち、850°C でオーステナイトに溶けこむのは、 $M_{23}C_6$ と Fe_3C で、 M_6C と WC はほとんど不溶であるので、未溶解炭化物中の $M_{23}C_6$ と Fe_3C の存在比率は減少し M_6C と WC のそれは増加している。炭化物中の W 濃度もこれに対応して増加

する。

Fig. 5 (a) は、同一試料の matrix 中の C および W 固溶

Fig. 4 Effect of annealing temperature on integrated intensities, compositions and weight per cents of undissolved carbides in specimens quenched from 850°C.

(a) Isothermally annealed at 700°C

(b) Conventionally annealed at 1000°C

Photo. 2 Photomicrographs of specimens quenched in oil from 850°C after annealing at the indicated temperatures. ($\times 1000$)

量を示したもので、焼入後の matrix 中の C 固溶量が焼鈍温度の上昇とともにほぼ直線的に増加するのに対して、W 固溶量は、900°~1100°C で焼鈍された試料ではおよそ 0.1~0.3% のきわめて低い値となる。焼入後の matrix 中の W 固溶量が焼鈍温度によつて大巾に変わるの、つぎのような理由によるものと考えられる。焼鈍組織中にある、その後の焼入れの際オーステナイトに溶解しうる炭化物は、焼鈍温度の低い場合は W 濃度の高い $M_{23}C_6$ (標準状態では

8~21% W⁽⁵⁾) であるが、焼鈍温度の上昇とともに W 濃度が減少して遂には W 濃度のきわめて低い Fe_3C (0~1.2% W

Fig. 5 Effect of annealing temperature on compositions of matrices and hardness of specimens quenched from 850°C.

(6) になるので、焼入後の matrix 中の W 固溶量は焼鈍温度の高いものほど減少する。焼鈍温度 1200°C においては、Fig. 2 (b) に示されたように、焼鈍後フェライト中に多量に固溶された W がその後の焼入れで matrix 中に固溶されるために、例外的に W 固溶量が増加したものと考えられる。

Fig. 5 (b) は、最高焼入硬度と油冷硬度の焼鈍温度による変化を示したもので、最高焼入硬度は、厚さ 3 mm の小試験片を氷冷食塩水に急冷した時の硬度をもつて近似値とし

た。図から明らかなように、最高焼入硬度は、焼鈍温度の上昇とともに残留オーステナイトの増加に起因すると思われるわずかな減少を示すに過ぎないが、11 mmφ x 75 mm の円柱状試験片の油冷硬度は、900°~1100°C で焼鈍された試料では著しく減少し、明らかに spoiling が認められる。Photo. 2 (a) および (b) は、健全な試料と spoil された

(5) 佐藤, 西沢, 大橋: 本誌, 21 (1957), 663.

(6) 佐藤, 西沢: 本誌, 20 (1956), 342.

試料の油冷組織を比較したもので、前者が少量のトルースタイトを混じているのに対して、後者は全面にトルースタイトが発生し、焼入性がきわめて悪いことを示している。900°~1100°C 焼鈍試料におけるこのような焼入性の劣化が、matrix 中の C 固容量の減少に起因するものでないことは、Fig. 5(a) の結果から明白で、matrix 中の W 固容量の減少がその主な原因であると考えられる。

IV. 総 括

1.45% C, 4.86% W 鋼中の炭化物の焼鈍に伴う挙動と焼入れにおよぼすその影響について検討し、つぎの結果を得た。

(1) 標準組織中の $M_{23}C_6$ は 800°C 以上の焼鈍によって分解して WC を生成し、その量は焼鈍温度 1000°C 付近で最大となる。この場合、焼鈍状態で WC とともに存在する炭化物は 800°~900°C 焼鈍後は M_6C と $M_{23}C_6$ 、1000°~1200°C 焼鈍後は Fe_3C であった。

(2) 遊離状態の $M_{23}C_6$ は、800°C 以上の加熱によって、鋼中の $M_{23}C_6$ とほぼ同様の過程で WC, M_6C , Fe_3C などの炭化物と Fe とに分解する。

(3) 900°~1100°C で焼鈍された鋼は、その後の焼入れにおける焼入性が著しく劣下して、明らかに spoiling を起こすようになる。これらの鋼においては、焼入れ後の matrix 中の C 固容量は減少せず、W 固容量が著しく減少していることがわかった。

(4) これらの結果から W 鋼における spoiling の原因をつぎのように推定した。焼鈍に伴って $M_{23}C_6 \rightarrow WC$ の分解反応が進行すると同時に、焼鈍状態で WC と共存する易溶性炭化物は $M_{23}C_6$ から Fe_3C に移行する。そのために高温で焼鈍された鋼では、その後の焼入れにおけるオーステナイト中の W 固容量が低くなり焼入性が劣化する結果、spoiling を起こすようになる。

終りに本研究に対して御懇篤な御教示を賜った村上武次郎博士に深く感謝の意を表する。