

軸受鋼材に現わるゝ粗大炭化物について

(軸受鋼の研究第 1 報)

(昭和 27 年 4 月本會講演大會にて講演)

出口喜勇爾*

ON HUGE CARBIDES IN THE BALL-BEARING STEEL BILLETS

(STUDY ON THE BALL-BEARING STEEL (I))

Kiyoji Deguchi

Synopsis: The authors observed often huge carbides which could not be considered to appear in simple alloy steel such as the ball-bearing steel ($C \approx 1.0$, $Cr \approx 1.5\%$), referring to the equilibrium diagram, generally at the cores of the steel billets. These carbides appeared at the phosphorus-rich parts in the segregation strip bands in the longitudinal section of the billets. Their appearances were almost same as the elongated slags of the manganese-sulphide series and in many cases they coexisted with these slags too. By many microscopic examinations of the production billets, they were closely connected with the segregating degree of the impurities which were apt to segregate, such as carbon or phosphorus, and the solidifying conditions of the molten steel in the ingot-cases had the decisive influences. After the solidification, it was difficult to eliminate them by the ordinary hot-workings or heat-treatments. By referring the results of microscopic examinations of the longitudinal sections of the many test-ingots which contained various amounts of carbon and phosphorus respectively and the results of examinations of the structures just after solidification of these samples, to the equilibrium diagrams of Fe-C-P and Fe-C-Cr series, it seemed that these huge carbides separated out as the eutectics at the places where the grain boundary segregations of carbon, phosphorus, etc. increased over the definite degree, or that they were the coagulations of the carbide θ which separated out by the solubility limit while cooling after solidification at the segregation parts, such as above described. Now these huge carbides dissolved at about 1060°C which was much higher than the solubility temperature in the equilibrium diagram, and in many cases the colonies of the fine particles rest undissolved at the places where the huge carbides were situated. These particles seemed to be the phosphide series, and, at about 1160°C , all of them dissolved too.

Next the authors measured the hardness differences by the micro-hardness tester, not only at the huge carbides, but also at the segregation parts after heat-treatment. For example, the huge carbides had the hardness about 1300 kg/mm^2 . Then the authors studied the influences of the added elements; when carbon increased near to the upper limit, though in the specification range, and when phosphorus to about $0.04 \sim 0.05\%$, the huge carbides became to appear very much. Sulphur accelerated their appearances considerably, aluminium and titanium, added as the deoxidizing materials, suppressed a little, vanadium suppressed also a little, but tungsten and molybdenum accelerated on the contrary. Based on these results the authors considered the device to decrease appearance of the huge carbides.

I. 緒 言

り周縁に向い檢鏡して行く場合、焼鈍材ならば、球状炭

軸受鋼材の顯微鏡検査に於て、鋼片の斷面を中心部よ

* 日本特殊鋼株式会社



(A)

(B)

寫眞第1

×400 (1/2 縮寫)

化物の外に寫眞第1 (A) に示す如き粗大炭化物が主として中心部に於て、或は相當外周部に於てさへも、認められる場合がある。これは鑄造したまゝの鋼塊に於ても主として芯部に於て認められるものであつて、寫眞第1 (B) はこれを示す、かゝる粗大炭化物は普通の鍛延、熱處理によつては消失せず、顯微鏡検査に於ては勿論この爲に不合格と判定される。蓋しこれは粗大なる非金属介在物と同様に使用状態に於て摩擦面に悪影響を及ぼすと考えられるからである、

所で軸受鋼の如きC約1.0, Cr約1.5% という簡単な成分に於ては、平衡状態圖によればかゝる粗大炭化物が出現する筈がないのであるが、實際の軸受鋼製造作業に於てはこれの出現に悩まされる、よつて筆者はこれの生成原因、性状、生成防止対策について始めて詳細に研究したので、こゝに報告する次第である、

II. 不合格品中粗大炭化物によるものゝ統計的調査

約1ヶ年にわたり現場製品の焼鈍鋼片 (970°C 焼準 780°C 加熱, 約6°C/h 冷却) の顯微鏡検査を行つた中不合格と判定されたものゝ内訳 (%) を示せば第1表の通りである、鋼片の中心部と半径の中央部に於ける判定結果であつて、粗大炭化物に基因するものは20~30% を占める。

III. 粗大炭化物の生成原因

1) 現場製品の検査より知られる諸事項

筆者が従來多數の軸受鋼の現場製品の焼鈍鋼片の顯微鏡組織を検査して來た經驗より粗大炭化物に關する事項を列擧すれば次の通りである。

(i) 鋼片の芯部に多く、周縁部に行くに従い少くなり、半径の1/4~1/3の外周部に於ては餘り認められない。

(ii) 鍛延方向に斷面を檢鏡する場合、縞状に組織が偏析して居るが、その中、高P偏析部 (硝酸アルコールで腐蝕した場合腐蝕され難く白く見える部分) に現われる。

(iii) 縞状偏析と同様、太物では著しく認められるが、細物になる程認められなくなる。

(iv) 析出状況及性状は Mn-Sulphide の如く細長く析出して居るものもあるが、鋼塊に於ては多くは頭部芯部の結晶粒界等に不規則に現われ、その周圍には Pro-eutectoid carbide が Lamellar 状に美しく現われて居り (寫眞第1 (B)), 鍛延されるとその方向に長く伸びて居る。又析出する場所も Slag の多い所に多く、概して Mn-Sulphide 系 Slag と共存するが、然し Slag の多いものに必ずしもこの粗大炭化物が多いとは限らない。

(v) 1100°C 前後に加熱する時は、かゝる粗大炭化物は形状が大きい爲に他の炭化物に比し固溶し難いが、徐々に消失する様である。

(vi) 同一チャージであつても、かゝる粗大炭化物が相當析出して居る鋼片と、全然認められないものがある事があるが、然し一般には粗大炭化物の多いチャージは何れの鋼片も多かれ少なかれ析出して居る様である。

(vii) 腐蝕液による腐蝕状況より推定して、この粗大炭化物は他の炭化物と異なる種類の炭化物とは考え難く、同じくθが大部分であつて、唯形状が甚だしく大きいのみと考えられる。

(viii) C% の多いものにはどうしても多く析出して居る傾向がある様であり、規格範囲内では Cr% には殆ど影響されない。

(ix) 酸素製鋼したものゝ粗大炭化物に關しては、他のしないチャージと比較して異なる。

製鋼條件の影響としては、熔解時間の長いチャージの方が粗大炭化物は少い様でもあるが、然しこれは判然としないので、實驗室的に 35KVA の高周波爐によつて Ferro-Cr 投入後それぞれ 8min 及 1h 經過して出鋼し

第 1 表

	Net Work 残存の爲	Slag の爲	粗大炭化物 の爲	炭化物不均一 及偏析の爲	Blow Hole の爲
鋼片中心部	18.0	39.5	28.0	10.0	4.5
半径中央部	42.0	26.5	22.0	6.5	4.0

第 2 表

No.	チャージ	C	Si	Mn	P	S	Cr	
1	4302	1.00	0.25	0.43	0.018	0.016	1.64	
2	4303	1.00	0.27	0.44	0.019	0.018	1.51	
3	4478	0.91	0.22	0.52	0.019	0.030	1.40	
4	4479	0.91	0.25	0.52	0.053	0.027	1.45	
5	4480	0.89	0.22	0.43	0.120	0.025	1.42	
6	4481	0.89	0.64	0.59	1.060	0.027	1.40	
7	4382	1.00	0.21	0.48	0.022	0.016	1.55	
8	4383	1.02	0.21	0.46	0.048	0.016	1.58	
9	4384	1.02	0.23	0.46	0.126	0.017	1.48	
10	4385	1.02	0.50	0.60	1.110	0.017	1.53	
11	4403	1.45	0.22	0.48	0.025	0.023	1.44	
12	4404	1.45	0.23	0.48	0.067	0.024	1.51	
13	4405	1.40	0.20	0.39	0.129	0.018	1.44	
14	4406	1.43	0.53	0.45	1.030	0.023	1.51	
15	4407	1.90	0.21	0.41	0.028	0.023	1.49	
16	4408	1.90	0.21	0.45	0.069	0.027	1.44	
17	4409	1.93	0.22	0.47	0.139	0.026	1.42	
18	4410	1.90	0.57	0.43	1.192	0.027	1.47	
19	4372	0.92	0.22	0.37	0.021	0.005	1.68	
20	4373	1.01	0.21	0.32	0.023	0.013	1.68	
21	4376	1.10	0.21	0.32	0.022	0.018	1.61	
22	4375	1.19	0.21	0.36	0.023	0.011	1.67	
23	4358	1.09	0.22	0.35	0.022	0.024	1.71	
24	4367	1.07	0.21	0.34	0.020	0.078	1.65	
25	4371	1.07	0.20	0.36	0.021	0.103	1.59	
26	4325	0.96	0.23	0.48	0.018	0.030	1.57	Al 0.33
27	4357	1.04	0.25	0.35	0.022	0.013	1.73	0.08
28	4324	0.92	0.24	0.43	0.019	0.022	1.63	Ti 0.04
29	4356	1.04	0.21	0.35	0.022	0.013	1.65	tr.
30	4320	0.97	0.25	0.47	0.021	0.026	1.65	0.15
31	4321	0.92	0.24	0.46	0.019	0.024	1.66	V 0.43
32	4355	1.01	0.20	0.35	0.020	0.022	1.80	0.30
33	4316	1.03	0.28	0.45	0.020	0.028	1.46	W 0.44
34	4322	0.99	0.27	0.50	0.030	0.024	1.61	Mo 0.20
35	4323	0.96	0.26	0.47	0.019	0.028	1.60	0.68

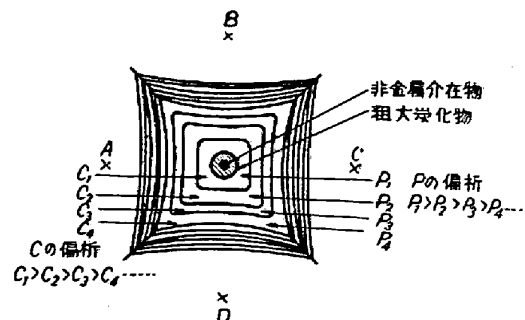
た 8kg 鋼塊につき調査した結果によれば、粗大炭化物に關しては何等の差異は認められなかつた。第 2 表 No. 1, 2 はその成分を示す。又別に當研究所に於て高 C 及低 C の Ferro-Cr をそれぞれ使用して熔製した 8kg 鋼塊につき調査した結果では、かゝる粗大炭化物の析出状況には差異のなかつた事が報告されて居る。

これらの諸事項によつて推定するに、粗大炭化物は、C 或はその溶解度を減ずる P の如き偏析し易い不純物の偏析状況と密接の關係があり、鑄型内で熔鋼が凝固する時の條件が決定的影響を及ぼし、凝固に際して上記偏析状況に影響を及ぼす如き造塊條件のみが粗大炭化物の生成に間接的に影響すると考えられる。凝固後は、普通の鍛延や熱處理によつては一般には除去し難い様である。

2) 生成原因の定性的推察

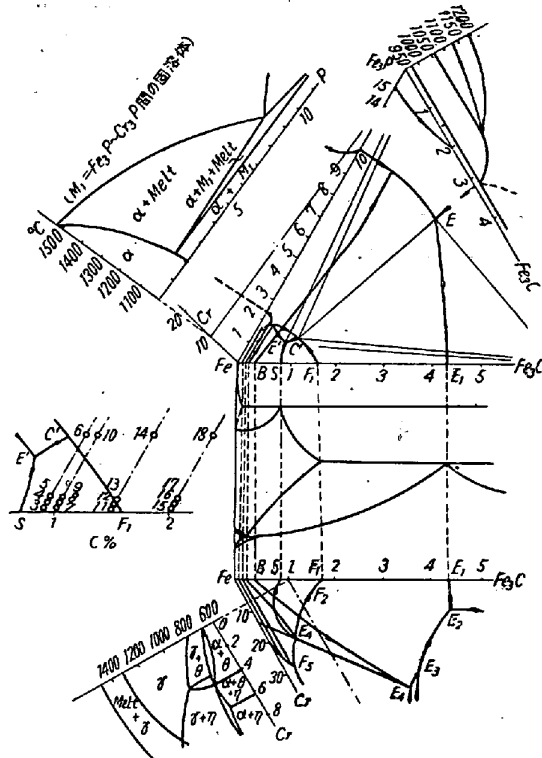
前項によつて粗大炭化物の生成原因を定性的に次の様

に推定した。即ち第 1 圖に於て、例へば A, B, C, D なる結晶がそれぞれの核を中心として凝固して行く時、それらの結晶粒界特にその交叉部に近くなるに従い、C 濃度が高くなると共に不純物特に P 等の濃度が著しく高くなつて凝固點が低下し、最後に凝固する所には硫化物



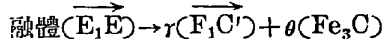
第 1 圖

の如き Slag が出る場合が多い。扱てこゝに粗大炭化物が現われる理由として次の2通りの考え方がある、即ち



第 2 圖

(i) 凝固の時に既に粗大炭化物が高P部に生成する即ち第2圖に於て Fe-C-P 系状態圖によれば、凝固に際し初晶オーステナイトの晶出に伴い初晶間の融體はC及Pが多くなり平均C量 1.0% 位でも



なる共晶反應が起る、特に Cr が含まれる時は、Fe-C-Cr 系に於ける E_2E_1 共晶反應に對應するオーステナイト (F_2F_1) のC量を減ずるため、更にC量低いものにも起り得る事が推定される。扱てかゝる共晶反應は Fe-C-P 系のみから見れば、Pが偏析して局部的に約 1% 程度に迄ならなければ起らないのであるが、實際には Cr が約 1.5% 含まれ、且凝固の際初晶オーステナイトの晶出に伴い融體はPと共にCの濃度が高くなるから、Pは 1% より相當低くともこの共晶反應が起り得ると考えられる。凝固に際してこの様な共晶反應が起れば粗大炭化物が高P部に現われる筈である。又凝固後の變化によつても次の如く粗大炭化物の生成が考えられる。

(ii) 鋼塊の内部の最後に凝固する部分にはCや特にP等を多量に固溶した γ 固溶體が生ずるにより一旦全部凝固し終つた後、更に冷却するときは $A_1-\theta$ 變態によつて固溶飽和限以上の炭化物が析出される。所が高P部に於ては炭化物の溶解度は小なるため容易に炭化物が析出

しこれが凝集して粗大な炭化物を形成することも考えられる。勿論この際Cの一部は低P部へ擴散するのであろう。これらの粗大炭化物は高温度に加熱すれば再固溶するであろうが、かゝるP等の著しき偏析部が擴散によつて消失しない限りは冷却に際して再びそこに現われるであろう。又鍛延によつて高P部が細長く綫狀に伸びれば矢張り粗大炭化物は細長く現われる譯である。

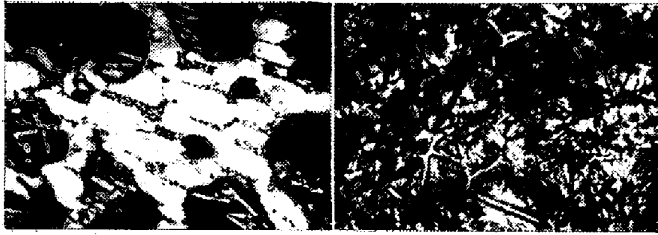
但しこの際焼鈍によるPの擴散は一般には殆ど不可能であるが、Cは擴散し易いため焼鈍する事により高P部より溶解度大なる低P部へ移動する、従つて高P部のC%を Fe-C-P 系の共析線 E_1S 或は Fe-C-Cr 系の F_1S 線にまで低める事が出来れば粗大炭化物は消失する譯である。

3) C及Pの相對的影響

上記2説の何れが眞なるかを検討する爲に次の様な實驗を行つた、即ち Cr は約 1.5% 一定とし、Cは 0.9, 1.0, 1.5, 2.0%, P は 0.01, 0.05, 0.1, 1.0% と變化して 8kg 鋼塊を熔製し、凝固したまゝのこれらの鋼塊縱斷面に於ける粗大炭化物の析出狀況を檢鏡する一方、各チャージに於て別に 25mm 角鑄型に熔鋼を注入し、これが凝固すると直ちに鑄型より出して水中焼入し切斷檢鏡し凝固した直後の組織を調べた。この 25mm 角試料はその後更に燒準、完全燒鈍してからも檢鏡した。熔製した試料の化學成分を第2表 No.3~18 に示す。

これらの顯微鏡組織の調査結果を略述すれば次の通りである。

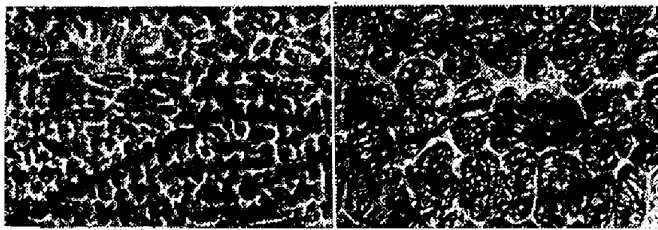
(i) 先づ 8kg 鋼塊斷面の檢鏡結果では、C 0.9 (No 3~6) と 1.0% (No.7~10) の兩 Series では概して類似して居るので、C 1.0% Series について述べる。P 0.02% 程度では鋼塊の頭部の芯部に僅かに粗大炭化物が認められるのみであるが、P 0.05% 程度に増加すると芯部の粗大炭化物が相當増加するのみならず半徑の中央部でも所々に認められ、P 0.1% になると、これが更に少しく増す。而して P 1.0% になると、鋼塊の芯部は勿論周縁部に到る迄樹狀晶的に全面網目狀に粗大炭化物が析出して居るが、これらの炭化物間に薄黒い微點より成る共晶組織を示すものが多い。次に C 1.5% Series について見ると、これでは P 0.01~0.05% では鋼塊芯部のみならず半徑中央部にも粗大炭化物が著しく析出して居り、P 0.1% では芯部に現わるゝ粗大炭化物にのみ共晶組織が認められる。寫眞第 2 (A) はその一例を示す。P 1.0% では C 1.0% Series のそれと概して同様である。最後に C 2.0% Series について見ると、何れ



(A) 写真第2 (B) ×400 (1/2縮寫)

もすべて白鉄と同様の組織をして居り、オーステナイトデンドライトの變化したパーライトとレデブライト或はステダイトより成つて居るが、共晶中のセメンタイトがあたかも初晶セメンタイトの様に見える。これらによつて見ればC或はPが高い程粗大炭化物の析出も多くなり、共晶組織も又現われ易くなる。

(ii) 25mm 角焼入試料について見ると、C 0.9, 1.0 % Series ではP約 0.1% 迄は写真第3 (A) に示す如



(A) 写真第3 (B) ×400 (1/2縮寫)

く、針状組織のオーステナイトが樹状に發達して居るがその中には炭化物や燐化物は現われていない。然しP 1.0% では、同 (B) に示す如く、凝固の際初晶オーステナイトの樹状品の粒界に既にステダイト共晶が析出して居る。次に C 1.5% Series ではP約 0.05% 迄は單一なる γ 相のみから成るが、P 0.1% になると、前掲写真第2 (B) に示す如く、僅かに共晶が析出して居る。更に C 2.0% Series になると、何れも共晶を析出して居り、Pが増す程その量を増す。これによつて見れば、凝固の際既に共晶炭化物を析出して居るもの、即ち第2圖 Fe-C-P 系に於て曲線 F_1C' よりも右側にあるものは C 0.9, 1.0% では P 1.0%, C 1.5% では P 0.1% 以上、C 2.0% では全試料である事を知る。これを擴大して第2圖に同時に示してある。

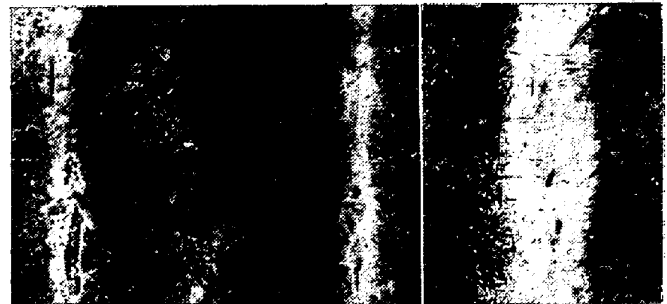
以上 (i) (ii) を綜合すると第2表に於ける No. 3~5 7~9, 11~12 は Fe-C-P 系の $F_1C'/E'S$ の範圍内にあり、これらでは前記「生成原因の定性的推察」に於ける (ii) の場合に相當する。従つて軸受鋼に現われる粗大炭化物は凝固の際Pの多い部分に於て固溶限減小の爲、又局部的に共晶として、析出したものであらう。

尙 Fe-C-P 系の F_1C' , $E'S$ が Cr 1.5% 含有の爲に低C側に少しく移動して居る事は、Fe-C-Cr 系の F_4F_1 , F_4S の彎曲程度からも推定されるが、上記實驗結果によれば、Cr 1.5% 含有により F_1 點即ちC約 1.7% は約 1.5% に、S 點即ちC約 0.9% は約 0.7% に移動して居る事を知る。

IV. 粗大炭化物の固溶温度

C 約 1.0%, Cr 1.5% 試料に於ける炭化物 θ は第2圖 Fe-C-Cr 系のみから考えると、C 1.0% の切斷狀態圖から見ても明かなる如く、約 900°C に於て完全に γ 中に固溶する筈である。又前節に述べた如く粗大炭化物と雖も炭化物固溶界面によつて析出したものならば、Fe-C-P 系のみから考えると、三元共晶E即ちステダイト (C 1.90%, P 6.89%) の共晶温度が 950°C であるから、少くとも 950°C 以上では熔融する筈である。よつてこの點を検討する爲に、研究所に於て熔解したものと現場より送附されたる検査用試料の中で、粗大炭化物の多いもの多数を取り、これを高温度に加熱水冷して檢鏡し、粗大炭化物の變化を調べた。但しこの際加熱温度は段階的に上昇して行つた。

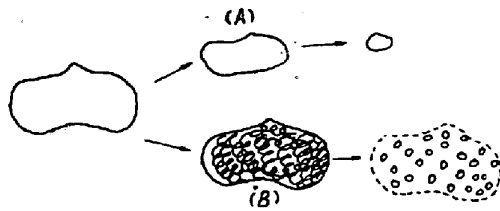
先づ 1050°C × 1h 加熱した場合には、殆ど溶け込まないでもとの塊状のままに残存して居る炭化物もある



(A) 写真第4 (B) ×400 (1/2縮寫)

が、写真第4 (A) の様に單一なる炭化物相が崩れんとしつゝあるものもある。勿論この温度以下では全然溶け込まない。1060°C × 1h 加熱では、白色塊状の炭化物は崩れてしまつて写真第4 (B) に示す如く、その跡に微細なる粒々が残つて居るものと、これの種く近くでもまだ依然として塊状をして残存して居る粗大炭化物が若干見受けられる事もある。而してこの温度以上に加熱したものでは何處を研磨して檢鏡しても、もはや塊状の粗大炭化物は認める事が出来ず、狀態圖より考えられる固溶温度よりも遙に高温度に於て固溶する事を知る。

以上によつて見ると粗大炭化物の固溶狀況は第3圖



第 3 圖

(A) の様に、少しづつ溶け込んで段々小さくなると云うのではなくして同圖 (B) の様に、塊状の炭化物が先づその形のまゝで崩れ、基地に溶け込み、而して最初粗大炭化物のあつた範囲内に小さな粒が多数集团的に残存するのであると考えられる。而して粗大炭化物が Sulphide 系 Slag とよく共存して居た様に、これら微粒の集團も又 Slag と共存して残つて居るものが認められる。これにより最初の粗大炭化物は單一なる θ とは考え難い事となる。然しかゝる微粒集團の認められる箇所は最初に粗大炭化物が認められた箇所よりは相當少い故に、粗大炭化物の固溶には上記 (A)(B) の何れも起つて居り、粗大炭化物生成には前記 2 説が何れも起つて居ると考えざるを得ない。而して各種の腐蝕液で檢した結果では、かゝる微粒は矢張り或る種の磷化物系のものと考えられる。

扱て、前節に於て述べた様に、軸受鋼に於ては P が相當に偏析して 0.1% 程度になつても (第 2 圖によれば恐らく 0.7% 前後になつても)、又 C が偏析して 1.5% 近くになつても、凝固直後に於ては決してかゝる微粒の異相は認められなかつたから、これを段々と高温度に加熱する時は、鋼の熔融前に固溶する筈である。よつて更に加熱温度を上昇して試験した所、1140°C になつてもまだ少しく残存して居り、1150~1160°C になると僅かに認められる場合もあるが、餘り判然としなない。概して 1160°C 前後で殆ど固溶してしまふものと考えられる。

こゝで粗大炭化物が溶け込んだ跡に残つて居る微粒につき少しく考察して見よう。Fe-C-Cr 系状態圖より、これが θ 以外の Cr 炭化物であるとは考えられない。蓋し Cr は規格範囲内に於ては殆ど偏析しないと考へられるからである。而して既述の實驗結果によつて明かなる如く、粗大炭化物は C, P が増す程増加するのであるから、この微粒も又當然増加すると考へてよい。第 2 圖に於て Fe-Cr-P 系の Cr 10% の切斷状態圖¹⁾を見ると (これよりも Cr 低き點に於ける切斷状態圖なき爲)、 Fe_3P と Cr_3P との間の固溶體 M_1 が α 中に析出する事になつて居るが、これは Cr 10% に於てさへ約 1050°C 以下に於てあり、Cr が低下すれば更にこの温度

は低下する筈であるから、かゝる M_1 系統のものではないと思われる。然る時は Fe_3P-Fe_3C 系²⁾ のものと推定せざるを得ない。Fe-C-P 系に於て C' 點が C', E' \rightarrow E'S と變化して炭化物固溶限界面を形成する際、C', E' 點共に Fe_3C , Fe_3P 點と共軌する故、高 P 高 C 偏析部に於て Fe_3P が少量析出する可能性は考えられる。 Fe_3P は 967°C で Fe_3C と共晶を作るものゝ様であるが、熔けるのは約 1200°C である。一旦かゝる微粒が析出すればこゝに粗大炭化物が生成する事は容易に理解される。

V. 粗大炭化物及偏析部の顯微硬度

軸受鋼々片の斷面を檢鏡する際見受けられる所の粗大炭化物や顯微鏡的偏析部に於ては當然化學成分が偏析して居る筈であるが、これを定量的に測定する事は出来ない。然しこれら偏析部に於ては硬度も相當に相違して居る筈であつて、これは顯微硬度計によつて測定出来る。

今研究所で熔解した試料或は現場より檢査用に送附して來た試料につき各種熱處理を施したものの顯微鏡的偏析部の硬度を測定した結果を總括すれば次の通りである (單位はヴィツカース硬度と同様 kg/mm^2)

- (i) 粗大炭化物 = 約 1300
 - (ii) 粗大炭化物周縁の Lamellar Proeutectoid Carbide = 約 600
 - (iii) 鑄造状態のパーライト基地部 = 約 470
 - (iv) 完全焼鈍後の粗大炭化物周縁 = 約 400
 - (v) 完全焼鈍後の高 P 偏析部 = 約 270
 - (vi) 完全焼鈍後の普通基地部 = 約 215
 - (vii) 粗大炭化物固溶跡の微粒集團箇所 (水冷) = 約 1000
 - (viii) 高温加熱水冷後の高 P 偏析部 = 約 930
 - (ix) 高温加熱水冷後の普通マルテンサイト基地部 = 約 920
- (これはチャージにより可成り異り約 770 のものもある)

寫眞第 5 (A) は完全焼鈍後の粗大炭化物の硬度を、同 (B) は 1050°C 加熱水冷による粗大炭化物の固溶した



(A)

(B)

寫眞第 5

×400 (1/2 縮寫)

跡の微粒集團箇所の硬度を測定した壓痕の一例を示す。

VI. 各種添加元素の影響

粗大炭化物生成防止対策を考究する爲に、各種元素を少量添加した試験用 8kg 鋼塊を熔製しその縦断面を鏡して添加元素の影響を調べた。主なる試料の化学成分を第 2 表に示す。その結果を略述すれば次の通りである。

1) C の影響: これは P との相対的影響として既に述べた所であるが、軸受鋼の C の規格即ち 0.95~1.15% の範囲内に於ても如何程の影響があるかを更に詳細に検討する爲に No.19~22 につき調べた。この結果によれば粗大炭化物の量は成分規格範囲内であつても豫想以上に C% に影響される。即ち 0.95~1.0% 程度であれば、鋼塊の中心部には析出する場合もあるが半径の中央部では殆ど問題とするに足らない。然し C が更に増すと鋼塊の中心部では著しく多く析出して居るのは勿論、規格の上限程度例へば 1.15~1.20% になると半径の中央部に於てさへ著しく析出して居る事がある。よつて粗大炭化物生成軽減の爲には C は 0.95~1.0% 前後を目標とすべきである。

2) S の影響: No.23~25 について調べた結果、S が 0.05, 0.1% と増加しても粗大炭化物は少く増加する傾向があるが、P の様な著しい傾向は認められない、蓋し S の増加により Sulphide Slag が増加し、これが高 P 偏析部に於て粗大炭化物生成を間接的に促進させる結果と考えられる。

3) Al の影響: 構造用鋼に對しては、脱酸剤として添加する Al はオーステナイト結晶粒を微細化し、その作用は Al 約 0.03% の時に最も著しい、軸受鋼に於ても結晶が微細となる事は定性的には C, P 等の粒界偏析の程度を軽減し従つて粗大炭化物生成の確率を少くするものと推定されるので、No.26, 27 の如く Al を 0.05% 投入した鋼塊につき調査した。No.26 によつては豫想の様な好結果は得られなかつたが、No.27 によると若干結果がよい様である。

4) Ti 及 V の影響: Ti 及 V は C に對し Cr よりも親和力強く微細な炭化物を作り易く、粗晶粒をも微細化する性質があるので、Ti 0.02% (No.28, 29) 及び V 0.15~0.35% (No.30~32) を添加して試験した。それによれば、Ti は可成り好結果をもたらす、V も若干効果がある様ではあるが判然としなない。

5) W, Mo の影響: No.33~35 によつて試験した結果では、Mo 特に W は却つて粗大炭化物の生成を助ける様である。尙 Mo を添加した場合には粗大炭化物の

間に少く三元共晶が現われて居るものがある。

VII. 粗大炭化物の生成防止対策

以上述べた所によれば、粗大炭化物の生成を軽減又は防止する爲には、C 及 P 等が或る程度以上顕微鏡的に局部的偏析するのを防げばよいのであるが、一旦凝固した後では擴散によつて P の偏析を除去する事は一般には困難であるので、次の如き対策が考えられる。

- 1) C を規格の下限近くにする、即ち 0.95~1.0% を目標とする。
- 2) 原料を精選して P を出来るだけ低くする。
- 3) S も低い方がよい。
- 4) 保温剤を使用して、P 等の不純物の多く偏析する部分を出来るだけ押湯の方へ封じ込む。
- 5) Al, Ti の少量添加、V も少量なら添加した方がよい様である。
- 6) 焼鈍擴散もした方が効果はあると考えられる。
- 7) 鍛錬係数は大きい程よく、壓延よりも鍛錬による方がよい様であるが、要求の寸法と鋼塊の大きさの問題があるから改めて検討する豫定である。

VIII. 總 括

以上述べた所を總括すれば次の通りである。

- 1) 軸受鋼の如き簡単な成分に於ては平衡状態圖では現われない筈の粗大な炭化物が鋼材の主として芯部に現われる。
- 2) かゝる粗大炭化物は鋼材の縦断面の縞状偏析部の中、高 P 偏析部に現われ、析出状況は Mn-Sulphide 系の伸びる Slag と殆ど同様で、かゝる Slag と共存する事も多い。
- 3) 現場製品の多數の顕微鏡検査結果によれば、C 或は P の如き偏析し易い不純物の偏析状況と密接の關係があり、鑄型内で熔鋼が凝固する時の條件が決定的の影響を及ぼし、凝固後は普通の鍛延や熱処理によつて除去する事は困難である。
- 4) C 及 P の量を相對的に變化した多數の試験用鋼塊の縦断面の鏡結果及びこれらの凝固直後の組織を調べた結果を Fe-C-P, Fe-C-Cr 系状態圖等と照合するに、かゝる粗大炭化物は凝固の際 C 及び P 等の粒界偏析が或る程度以上著しくなつた箇所に於て、凝固の際共晶として析出し、或は凝固後の冷却の途中固溶限界面によつて析出した炭化物 θ が凝集したものと考えられる。
- 5) これらの粗大炭化物は状態圖的に考えられる固溶温度よりも遙に高き 1060°C 前後に於て一應固溶し、そ

の跡に小さき粒子の集團が残留する場合が多い。これは燐化物系のものと考えられるが、1160°C 前後に於てこれも全部固溶する様である。

6) 粗大炭化物のみならず各種熱処理後の各偏析部の硬度變化を顯微硬度計によつて測定した。例えば粗大炭化物の硬度は約 1300 (kg/mm²) である。

7) 粗大炭化物の生成に及ぼす添加元素の影響としては、Cは規格範囲内でも上限近くになると、又 P は 0.04~0.05% になると著しく多く現われる。S は少しく生成を助長し、脱酸劑として添加する Al, Ti は少しく抑制し、V も若干効果がある様であり、W, Mo は却つて助長する。

8) これらの結果により粗大炭化物生成を軽減防止す

る爲の諸對策を考慮した。

終りに臨み本研究の發表を許可されたる大河原社長、種々御教導下されし玉置研究部長、村上武次郎先生、石原製鋼部長、並びに顯微硬度測定にて御世話になつた東工大横山教授に對し、深甚の謝意を表し、又多數の試料の調製に御盡力下されし製鋼部阿部氏、布袋田氏その他關係各位、研究森脇氏に厚く御禮申し上げると共に、諸實驗を熱心に遂行した松本、中島、土澤、佐藤の諸君の勞を多とする。(昭和 27 年 1 月寄稿)

文 献

- 1) R. Vogel, G. W. Kasten, Arch. Eisenh., 12 (1938~39), 387.
- 2) R. Vogel, Arch. Eisenh., 3 (1929/30), 369.

時計ゼンマイ材料の研究(II)

(昭和 25 年 11 月本會講演大會にて講演)

三橋 鐵太郎*・上野 學*・中川 龍一*・津谷 和男*

STUDY OF THE WATCH-SPRING MATERIAL (II)

*Tetsutaro Mitsuhashi, Manabu Ueno,
Ryuichi Nakagawa and Kazuo Tsuya*

Synopsis:

Referring to the watch-spring, it may be classified in two, according to its size, for watches and for clocks. In general the former containing about 0.95~1.2 per cent carbon has the mixed structure of the sorbite and the spheroidal cementite, and the other containing about 0.70~0.85 per cent carbon has the sorbite structure having a few spheroidal cementite. On this second report the authors made research on what effect the size of the spheroidal cementite will give to the mechanical properties of the watch-spring.

The results were as follows:

(1) At the B heat-treatment, when the cementite size was below 2.8μ the fatigue breaking number, the torque test value, the proportional limit and the Young's modulus were at the maximum value while the permanent strain and the damping capacity were at the minimum value.

(2) At the D heat-treatment, namely-below about 4.1μ of the cementite size the mechanical properties became worse abruptly and above this size they became the worst.

(3) At the A heat-treatment, namely the spheroidal cementite being absorbed in the austenite, the mechanical properties were inferior to the B heat-treatment. (Refer to Fig. 1 according to the means of the marks A, B, C, D, E, F, heat-treatment.)

I. 緒 言

時計は小型時計と大型時計とに大雑把に大別し得る。小型時計のゼンマイでは C は 0.95~1.2% であつて、

球狀セメントイトとソルバイトとの混合組織で、大型時計のゼンマイでは C が 0.7~0.85% であつて、大部分がソルバイト組織であり、それに若干の球狀セメントイトが混合している事が多い。従來球狀セメントイトに關

* 工業技術廳機械試験所