

(ii) 水鈍加熱時間として 800°C において 120mn 間位が有効であり、それにより軟化の目的を達することができる。

(iii) 急速加熱して、しかも短時間保熱で水中急冷を繰返して行くと、水鈍回数 5~6 回で軟化の目的を達することができる。しかしながら大型のもの、或いは形状複雑なものは水鈍割れを発生することがあるので油鈍が有効である。

(iv) 変態点以上の温度に加熱すると水中急冷により却つて硬化し、時には焼割れを発生するので水鈍温度 800°C を臨守する必要がある。(昭和 30 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) M. A. Grossman & E. C. Bain "High Speed Steel"
- 2) 大和久重雄: 鉄道技術研究所彙報, 第 3 卷, 第 7 号, 高速度鋼の迅速軟化焼鈍法

実用特殊鋼の炭化物の電解分離による研究 (I)*

(軸受鋼の炭化物について)

佐藤 知雄**・西沢 泰二***・本田 裕***

STUDY ON CARBIDES IN PRACTICAL SPECIAL STEELS BY ELECTROLYTIC ISOLATION (I)

(On Carbide in Ball Bearing Steel)

Tomo-o Sato, Dr. Eng., Taiji Nishizawa and Yutaka Honda

Synopsis:

Studies on carbides in steel, generally, have been carried out as they were in steel matrix. While, recently, some direct investigations of them isolated from steels were reported.

The present paper deals with a direct investigation of carbide extracted electrolytically from a ball bearing steel by chemical analysis, X-ray diffraction method and electron-microscopic examination.

The electrolysis for extraction of carbide in the present study was carried out under the following conditions: 0.5N hydrochloric acid solution, current density 10 mA/cm², hydrogen atmosphere. The results obtained were as follows:

- 1) Carbide in the ball bearing steel (1.13% C, 1.42% Cr) annealed at 750°C for 5 hrs contained 7.21% Cr.
- 2) Cr content of ferrite in the annealed steel was about 0.24%, and that of austenite at 840°C (usual quenching temperature of this steel) was about 0.9%.
- 3) Cr content of undissolved carbide contained in austenite at quenching temperature increased with the heating time at the temperature.
- 4) In tempering process of the hardened steel, the carbide precipitated from the matrix (martensite and retained austenite) at low temperature, such as 300°C or 400°C, had nearly the same content of Cr as that of the matrix (1.42% Cr). But the carbide precipitated by tempering at above 450°C had large amount of Cr which increased with the rise of temperature and holding time.
- 5) Electron micrographs of carbide isolated from the steel variously heat treated such as that from lamellar pearlite, troostite, sorbite, and spheroidized structures, were shown.

I. 結 言

鋼の諸性質はその中に含有される炭化物の組成、形状、大きさ、およびその分布状態などによつて著しく影

響を受けることは周知の事柄である。従来鋼中の炭化物

* 昭和 30 年 4 月本会講演大会にて講演

** 東北大学金属工学科, 教授, 工博

*** 東北大学金属工学科

に関する研究は炭化物が鋼中に存在しておるままの状態
で顕微鏡, X線分析, 磁気分析, 熱膨脹測定などによ
つて行われたため, その研究は間接的であり, また定性
的であつた. 然るにドイツにおいて 1940 年頃より E.
Houdremont, P. Klinger¹⁾, W. Koch²⁾, F. Wever³⁾
などにより, クエン酸ソーダを主電解液として鋼中の炭
化物を電解分離する研究が行われてきた. また一方ア
メリカにおいては同じ頃より W. Craft⁴⁾, M. Cohen⁵⁾な
どが稀塩酸を電解液として同様の研究を数多く行つた.

以上の諸研究は鋼試料を陽極として電気分解を行い,
組織中の電気化学的に卑性なる基質を溶解し, 貴性なる
炭化物を陽極残渣として分離し, 後者について種々の角
度から直接的, 定量的に研究したものであつて, この方
法によつて鋼の組織に関する諸現象をより一層明瞭に把
握することができ, 著しい成果を挙げている.

電解分離法には上述の如くクエン酸ソーダ法と塩酸法
とがある. 塩酸法はクエン酸ソーダ法に比較して若干劣
る点もあるが, 操作が容易であり, かつ経済的な方法で
あるから, 著者等の研究においては, まず塩酸法の信頼
性を検討し⁶⁾た結果, 専らこの方法を採用することとし
た.

本報告は (Fe, Cr)₃C 型の炭化物 (所謂 θ 相) を有す
る軸受鋼について, 熱処理による炭化物の挙動を化学分
析, X線分析, および電子顕微鏡によつて研究したもの
である.

II. 電 解 分 離 法

電解法として容量約 1 l のガラス製電解槽⁶⁾を用い,
試料を陽極とし銅棒を陰極として電解を行い, 陽極残
渣 (炭化物) を電解槽の下部に取付けたガラス・フィル
ター上に捕集する. 陰極はこれに生じた電着物が落下し
て炭化物に混入せぬようにガラス・フィルターを下端に
貼つたガラス管中におく, 炭化物特にセメントは酸化
性溶液により著しく浸蝕されるので, 水を電解 (電流 1
A) して得られる水素を常に電解液中に送入して, 電解
雰囲気還元性にすると共に, 電解液の攪拌ならびに液
上の試料の酸化防止をはかつた. なお捕集した陽極残渣
の洗滌および乾燥なども水素雰囲気中にて行い, 微細炭
化物の酸化防止につとめた.

電解液としては塩酸溶液を用いた. 即ち炭素鋼につい
ての基礎実験⁶⁾によれば 0.5 N 塩酸溶液が良結果を与え,
特に微細組織の炭化物を電解分離する場合には, 水酸化
鉄の沈澱を防止するためクエン酸を添加した 0.2 N 塩
酸 + 5% クエン酸 溶液が適当である.

電流密度は鋼の組織ならびに炭素含有量を考慮して決
定しなければならないが, 本研究においては基礎実験⁶⁾
により 10 mA/cm² とした.

III. 実験結果および考察

試料としては第 2 種軸受鋼 (SUJ 2) を使用した. そ
の化学組成は Table 1 に示す如くである.

Table 1. Chemical composition of a ball bearing steel.

C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)	Ni (%)
1.13	0.25	0.35	0.024	0.019	1.42	0.24

Table 2. Composition of carbide and ferrite in the annealed steel.

	C (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)
Carbide	6.69	1.19	7.21	0.17
Ferrite	—	0.18	0.26	0.25

(1) 焼鈍鋼の炭化物ならびに基質の組成

Table 2 は 750°C に 5 h 焼鈍した軸受鋼の炭化物を
電解分離することにより, 炭化物ならびに基地鉄の化学
組成を決定した結果である. 同表にて明らかなように軸
受鋼の炭化物の Cr 濃度は, その鋼の Cr 含有量 (1.42%)
に比して著しく高く 7.21% である. Mn も Cr と同様
に基地鉄よりも炭化物へ多く固溶し, Ni は基地鉄へ多
く固溶してある. 一般に焼鈍鋼中における特殊元素の地
鉄と炭化物に対する分配には一定の法則性⁷⁾があり, 炭
化物中の特殊元素濃度は鋼の炭素量ならびに特殊元素量

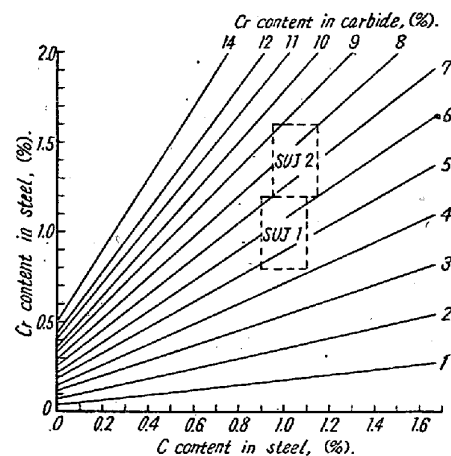


Fig. 1. Relation between C and Cr contents of chromium steels and Cr content of carbide in them.

によつて決定せられる。Fig. 1 は θ 相のみを含有する低 Cr 鋼の C および Cr 量と、その炭化物の Cr 濃度との関係⁷⁾を示したもので、図中に軸受鋼第1種、第2種の組成範囲が点線で附記してある。本研究に使用した軸受鋼の炭化物の Cr 量 (Table 2) はよくこの結果と一致し、第2種は第1種よりも炭化物に固溶する Cr 量が大で 6~9.3% 程度である。

(2) 焼入鋼中の炭化物ならびに基質の化学組成

Fig. 2 は 750°~1000°C の各温度に 1 h 保持した後

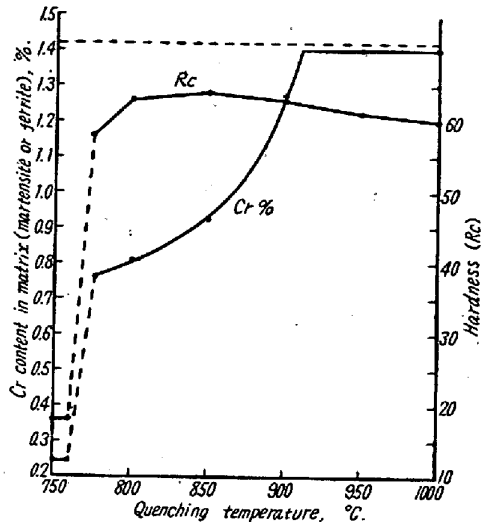


Fig. 2. Effect of quenching temperature on Cr content in matrix.

水焼入した場合、焼入温度と硬度および基質 (マルテンサイト+残留オーステナイト) に固溶した Cr 量との関係曲線である。ここに基質に固溶した Cr 量は炭化物量および、その Cr 含有量の分析値から算出したものである。この図によつて知られる如く $A_{1-\theta}$ 変態点 (768°C) を境として Cr のフェライトとオーステナイトへの溶解度の差が著しく顕われ、それ以上の温度では θ 相のオーステナイトに対する溶解度の変化に伴い、Cr の溶解量が増加してある。しかしして 908°C 付近において炭化物は完全にオーステナイトへ溶解し終る。従つてそれ以上の温度ではオーステナイトの Cr 含有量は鋼の Cr 分析値 (1.42% Cr) と一致する筈であるが、本図において曲線がこの値を示す点線と一致せず、やや低値となつておるのは実験の誤差に基くものである。各温度から焼入れた試料のロックウェル C 硬度も $A_{1-\theta}$ 点を境として不連続的に高くなり 850°C 焼入試料にて最高値を示すが、それ以上の温度から焼入したものは残留オーステナイトのためやや低下する。一般に軸受鋼の焼入温度は 840°C 付近が採用されるが、この時基質オーステナイトの Cr 固溶量は 0.9% 程度であることがこの図から知られる。

しかしてその他の Cr は、焼入の際にオーステナイトに未溶解にて残留する炭化物に固溶してある。

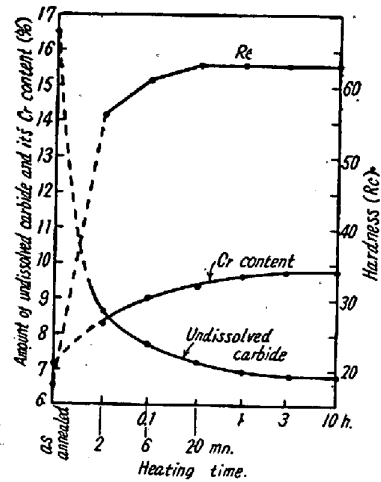


Fig. 3. Changes of amount of undissolved carbide and its Cr content, due to holding time at quenching temperature (800°C).

Fig. 3 は軸受鋼の試片 (10mm ϕ ×50mm) を 800°C に加熱し、種々なる時間保持した後水焼入した場合の未溶解炭化物量*とその炭化物中の Cr 量を示してある**。これによれば 800°C では 2mn の加熱によつて大部分の炭化物はオーステナイトに溶解し、その後は徐々に溶解してこの温度の平衡値に達する。硬度もまた最初の 2 mn の加熱によつて急激に高くなるが 20 mn 以上の加熱で一定となる。

未溶解炭化物の Cr 量は一定加熱温度でも、時間の経過と共に増加の傾向にある。これは焼鈍状態においてフェライトと炭化物との間に分配されて平衡状態にあつた Cr が、高温にてオーステナイトと炭化物との間に分配されて新平衡を保たんするために起る現象と考えられる。

(3) 焼戻による析出炭化物の化学組成

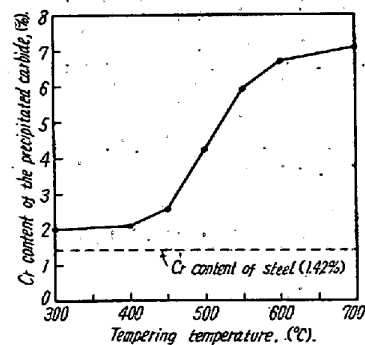


Fig. 4. Cr content of the precipitated carbide by tempering.

Fig. 4 は 950°C (完全オーステナイト範囲) から水焼入した試料を 300°~700°C の各温度に 1 h 焼戻した場合、析出炭化物の Cr 量を分析した結果である。また Fig. 5 は 950°C より焼入した試料を、曲線に附記した温度に種々なる

* オーステナイトに固溶した炭素は電解分離の際、無定形炭素として電解残渣に若干吸着するものと考えられるが、その重量は極めて僅少である。
** 分離炭化物中の C 量は上記の理由により、現在では正確な値が得難い。

時間焼戻した場合の析出炭化物の Cr 量を示したものである。Fig. 4 によれば 400°C 以下の焼戻によつて析出する炭化物の Cr 量は鋼の Cr 組成と大差はないが、

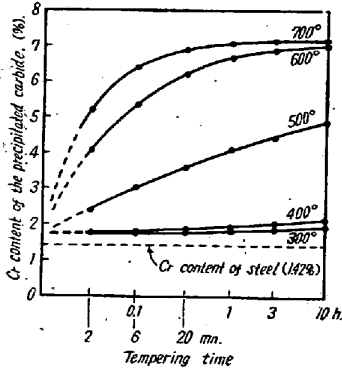


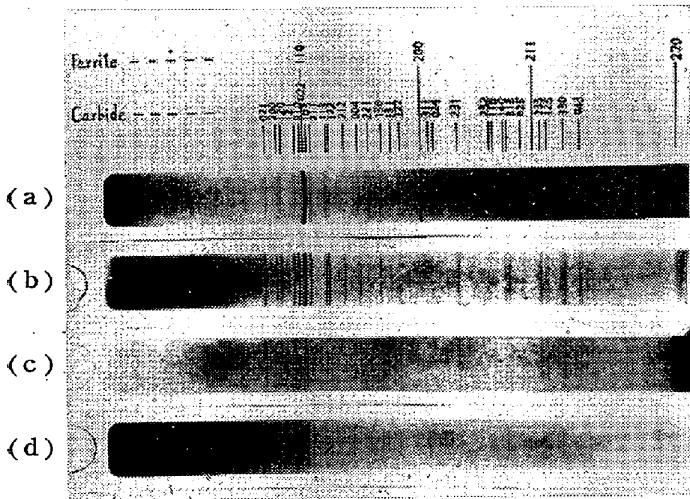
Fig. 5. Effect of tempering time on Cr content of the carbide precipitated at various temperatures.

450°C 以上では急激に増加して平衡値に近づく。また Fig. 5 によれば焼戻温度が高い程炭化物の Cr 量は、その平衡値に急速に近づく。これらの理由については次の如く考えられる。すなわち 400°C 以下の温度では Cr 原子の基質中における移動が困難であるに反し C 原子は比較的容易に移動ができて、300°~400°C の低温焼戻においてまず基質の Cr 量とはほぼ等しい Cr 量の炭化物が析出し、高温になるに従つて基質中の Cr が炭化物中へ平衡量まで置換固溶する。

(4) X線分析

i) 焼鈍鋼ならびにこれより分離した炭化物

Photo. 1 は X線廻折像で、(a) は 750°C に焼鈍した



- (a) Ball bearing steel annealed at 750°C.
- (b) Carbide isolated from the steel annealed at 750°C.
- (c) " " from the steel tempered at 250°C for 1 h.
- (d) " " from the steel tempered at 200°C for 1 h.

Photo. 1. X-ray powder spectra of the carbide.

軸受鋼、(b) は同鋼より電解分離した炭化物のそれである。(a) においてはフェライトの廻折線は強く、炭化物

のそれは比較的弱いのに反し、(b) では炭化物の廻折線のみが極めて明瞭に現われておる。また (b) においてはフェライトの廻折線が全く見られないのは炭化物が鋼中より純粋に電解分離されたことを立証しておる。

ii) 低温焼戻により析出した炭化物

Photo. 1 の (c), (d) は 950°C から水焼入した後、それぞれ 250°, 200°C に 1 h 焼戻した軸受鋼から電解分離した炭化物の廻折像で、(c), (d) は何れも弱い廻折線を示すが (b) と同じ結晶構造を示しておる。また (c) の廻折像は (b) と同様に (103) が強く現われておるが、(d) では廻折線の相対的強度が異なり、(121) が強く現われておる。これは析出炭化物の二次元的な発達に基因するものと考えられる⁹⁾。なお 150°C に 1 h 焼戻した軸受鋼から電解分離した残渣の X 線分析においては、セメンタイ型炭化物に相当する廻折像は現われなかつた。

(5) 電子顕微鏡による観察

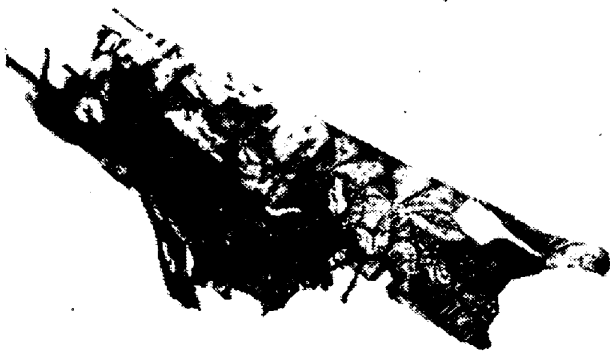
Photo. 2 は熱処理した軸受鋼から電解分離した炭化物を、透過型電子顕微鏡によりレプリカを用いず直接観察したもので、倍率は何れも 10,000 倍である。(a) は 950°C から 700°C まで炉中冷却して得られた層状パーライト組織中の炭化物であつて、板状に発達しておる。なお特有な縞目が生じておることは注目すべきことである。(b) は同鋼を A₁-θ 変態点直下に 5 h 球状化焼鈍した場合の炭化物、(c) は同鋼を 950°C から水焼入した後 500°C に 1 h 焼戻した場合の炭化物で、極めて微細な針状を呈しておる。また (d) は焼入後 700°C に 1 h 焼戻した場合の炭化物で、(c) と比較して球状化しつつあるのが見られる。なお (b), (c), (d) の炭化物は何れも連結集合して見えるが、これは炭化物が微細なため、電子顕微鏡の試料台に乗せる際密集したものであつて、鋼中においては 1 粒、1 粒が独立に存在しておつたものである。

IV. 結 言

(1) 軸受鋼 (1.13% C, 1.42% Cr) 中の炭化物量は焼鈍状態では約 16.5%、その Cr 含有量は 7.21% である。(Fig. 3)

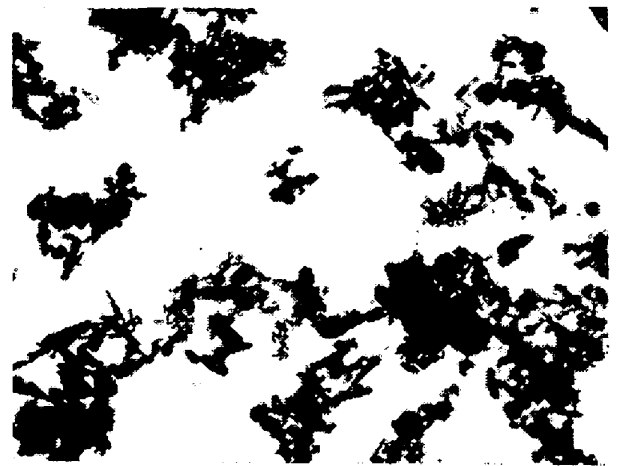
(2) 焼鈍状態においては基質(地鉄)中に 0.24% Cr を固溶し、約 840°C から焼入すると基質(マルテンサイト+残留オーステナイト)中の Cr 量は 0.9% 程度となる (Fig. 2)。

(3) 焼入加熱に際して、加熱保持時間の増加と共に未溶解炭化物中の Cr 量が増す。(Fig. 3)



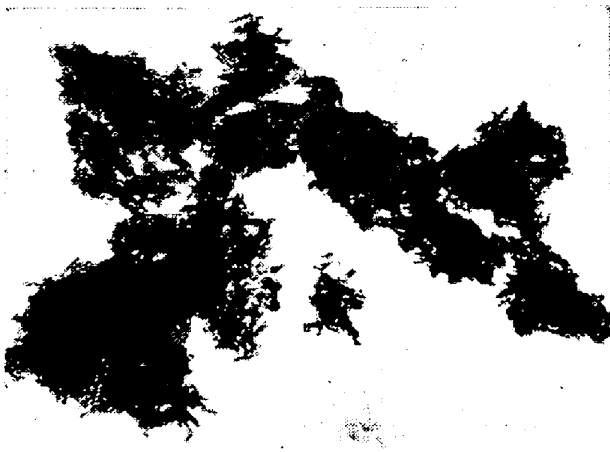
×10,000 (1/2 Contracted)

(a) Slowly cooled from 950°C in furnace.



×10,000 (1/2)

(c) Quenched from 950°C and tempered at 500°C for 1 h.



×10,000 (1/2)

(b) Annealed at 750°C for 5 hrs.



×10,000 (1/2)

(d) Quenched from 950°C and tempered at 700°C for 1 h.

Photo. 2. Electron micrographs of carbides isolated from ball bearing steel.

(4) 焼戻の場合、300~400°C においてはまず基質 (マルテンサイト+残留オーステナイト) の Cr 量とほぼ等しい Cr 量の炭化物が析出し、それ以上の温度の焼戻においては、高温となるほど、また時間の長いほど Cr 量の多い炭化物が析出し、時間の経過と共に焼鈍鋼中の炭化物の Cr 量 (7.21%) に漸近する。(Fig. 5)

(5) 焼戻した軸受鋼から電解分離した炭化物の X線分析によれば、200°C 以上の焼戻鋼においてはセメント型炭化物の析出が認められる。

(6) 軸受鋼から電解分離した炭化物を透過型電子顕微鏡により直接的に観察し、熱処理による炭化物の種々なる形状を明らかにした。

終りに臨み電子顕微鏡写真の撮影について特別の御配慮を得た東北大学科学計測研究所長、日比忠俊教授の御

好意に対し感謝する。(昭和 30 年 5 月寄稿)

文 献

- 1) E. Houdremont, P. Klinger u. Blaschczyk: Arch. Eisenhüttw. 15 (1941) 257
- 2) W. Koch: Stahl u. Eisen. 69 (1949) 1
- 3) F. Wever u. W. Koch: Stahl u. Eisen. 74 (1954) 989
- 4) W. Craft & C. M. Offenauer: A. I. M. E. 150 (1942) 275
- 5) J. D. Blickwede & M. Cohen: A. I. M. E. 185 (1949) 578
- 6) 佐藤, 金子, 西沢: 日本金属学会誌, 19 (1955), No. 5
- 7) 佐藤, 西沢: 日本金属学会誌, 19 (1955), No. 6
- 8) K. H. Jack: J. I. S. I. 169 (1951) 26