

電解分離による軸受鋼の炭化物の挙動について†

上野 学*・中島 宏興**

BEHAVIOR OF CARBIDES IN BALL-BEARING STEELS BY ELECTROLYTIC ISOLATION

Manabu Ueno and Hirooki Nakashima

Synopsis:

The carbides of the ball bearing steels are isolated electrolytically and their nature is investigated. The results are as follows.

(1) Electrolytic isolation of the carbide of the annealed ball-bearing steels is more effectively performed (its efficiency is about 92%). But in case of the hardened steels its efficiency falls to about 70~80%. In some material the matrix undissolves partly and contaminates the residue of the carbides.

(2) The annealed ball-bearing steels contain the carbide about 15%. Cr, Mn, and V are contained more in the carbide and Ni in the matrix, and particularly Cr is conspicuous. In SKF steels Cr content of cementite is 9.23%, and in home-made steels 8.79%. The carbide contains 98% (SKF) and 93% (H.M) of the total Cr.

(3) When the bearing steels are heated above A_1 , the chemical composition of the non-dissolved cementite changes as follows. Cr increases with the temperature, V also a little, Mn decreases first and increases somewhat afterwards.

(4) The ball-bearing steels are usually hardened at 820~840°C, at this state the non-dissolved cementite content is 8~9% in SKF steels and 7~8% in home-made steels. The chemical compositions of the matrix are 0.5% C, 0.5~0.6% Cr and 0.2% Mn in SKF steels and 0.5% C, 0.6~0.7% Cr and 0.3% Mn in home-made steels.

I. 緒 言

軸受鋼の寿命が熱処理した場合に残存するセメンタイトの量とかなり密接な関係のあることを実験者の一人は前に報告した。この場合残存するセメンタイトの量そのものよりはその時の基地の組成がより大きい影響をもつものと考えられる。軸受鋼の炭化物が球状化焼鈍した状態でどういう組成をもつか、また熱処理によつてその組成がどう変化するか、あるいはまたその時の基地の組成はどうであるかなどのことを調べるために炭化物を電解分離によつて分離して研究した。その結果をここに報告する。

II. 実験試料および実験方法

実験試料としては SKF パイプ材と国内産塩基性電気炉鋼を使用した。後者は普通の軸受鋼より鍛造比が高く なつている。両者の化学成分は Table 1 の通りでいずれも JIS の軸受鋼第2種に相当する。

上記材料から 8 mm ϕ \times 100 mm の丸棒を削り出し、これを 780~900°C で 20°C おきにそれぞれ 30mn 鉛バス中に保持して油焼入をした。

炭化物の電解分離にクエン酸ソーダ法と塩酸法の二種類があることは周知のことである。この実験では塩酸法を用いた。装置は東北大学の佐藤教授の考案した装置²⁾を用い

Table 1. Chemical composition of ball-bearing steels.

	Mark	C	Cr	Mn	Si	P	S	N	Ni	Cu	V
Made in Japan	HM	0.98	1.37	0.41	0.32	0.011	0.005	0.0027	0.31	0.22	—
SKF tube	SKF	1.04	1.47	0.31	0.29	0.025	0.019	0.0027	tr.	0.03	0.011

† 昭和 31 年 10 月本会講演大会にて発表

* 科学技術庁, 金属材料技術研究所

** 工業技術院, 機械試験所

電解条件はつぎの通りである。すなわち電解液は 0.2N 塩酸+5%クエン酸 2l, 電流密度は 10mA/cm², 電解時間は 48h で電解中水素ガスを通して還元性雰囲気にした。

残存セメンタイトの量は Hurlbut counter を用いて lineal analysis によつて測定した。

III. 実験結果

(1) 電解分離

まず電解分離がどの程度うまく行われているかを見ることにしよう。

各温度で熱処理をした場合に未溶解で残存するセメンタイトの量を lineal analysis で測定し、この値を基準とした。その値は Fig. 1 および Fig. 2 の「未溶解炭化物量」という曲線で表され、熱処理によるセメンタイトの溶けこみの様子は SKF (SKF パイプ材のことで以下略称する) も HM (国内産塩基性電気炉鋼の略称) も大体似た傾向を示し、A₁ 点を越えるとかかなりのセメンタイトが溶解しそれ以後大体温度の上昇に比例して溶解している。

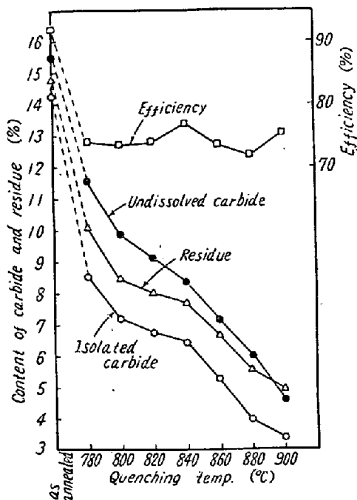


Fig. 1. Effect of quenching temperature on retained carbide content. (SKF)

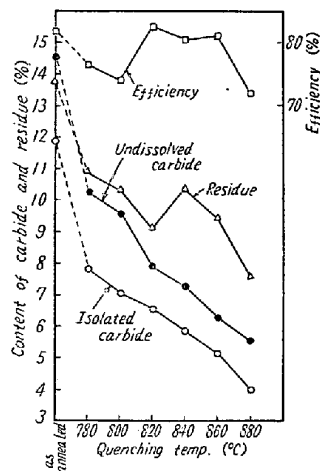


Fig. 2. Effect of quenching temperature on the retained carbide. (HM)

つぎに電解によつてえた残査の鋼に対する割合 (%) は SKF では Fig. 1 の「残査」という曲線のようになる。これを見ると焼入温度が高くなるほど lineal analysis による値に近づく。ところがこの残査を分析して見ると炭素の分析値は Table 2 のように焼入温度が高くなるにつれて非常に高くなっている。これは熱処理によつて基地に溶けこんだ炭化物の炭素が電解においてイオンとならずに元素状の形で炭化物に吸着して残査の

Table 2. C% of the residue.

Quenching temp.	C% of the residue
As annealed	6.82
780°C	9.42
840°	13.30
900°	18.80

中に入つて来るためである。この残査から炭化物の炭素と元素状の炭素をそれぞれ分析によつて求めることもできるが軸受鋼で存在する炭化物はセメンタイト (Fe, Cr)₃C であるから、炭化物の炭素量を約 6.7% (厳密には炭化物中の Cr 量によつて多少異なる) と考えて余分の炭素量および介在物量等を残査から除去した値が実際に電解分離によつてえられた炭化物の量と考えられ、Fig. 1 で「分離した炭化物量」というという曲線で表してある。この値と「未溶解炭化物量」(lineal analysis による値) との比が「収率」で SKF は Fig. 1 のように球状化焼鈍鋼で約 92%, 焼入鋼では 70~80% である。このように焼入鋼で電解分離の収率が悪くなるのはマルテンサイトやオーステナイトの電解電位がフェライトよりも貴であつてセメンタイトの電解電位に近づき、電解によつてマルテンサイトやオーステナイトが溶ける際にセメンタイトも同時に溶け易いためである。

一方 HM は Fig. 2 のように電解分離による残査の方が lineal analysis による値よりも高くなつている。これは電解に際して基地成分であるマルテンサイトやオーステナイトが完全に溶解しないのでその一部が未溶解で剝離し炭化物とともに残査の中に入つて来たためである。そこで HM についても残査から metallic Fe および元素状炭素等を除いたものが実際に電解分離によつてえられた炭化物の量で Fig. 2 で「分離した炭化物量」という曲線で表してある。また HM の「収率」は焼鈍鋼で約 82%, 焼入鋼で約 70~80% となつている。SKF とくらべると球状化焼鈍鋼でやゝ電解分離の収率が劣る。これは電解中にセメンタイトが侵蝕されたためであつて、SKF にくらべて HM はセメンタイトの電解電位と基地の電解電位との差が少ないと考えられる。しかしながらなぜ SKF の方がセメンタイトと基地の間の電解電位の差が大きいかということはまだ不明である。

(2) 焼鈍鋼の炭化物と基地の組成

球状化焼鈍鋼の炭化物を電解電位してその化学組成を調べると Table 3 のようになる。ferrite の組成は carbide の組成から計算したものである。

これを見ると Cr, Mn, V は炭化物の方が濃度が高

Table 3. Chemical composition of the carbide and ferrite in the annealed steels.

		C	Cr	Mn	V	Ni
SKF	Carbide	6.73	9.23	1.21	0.045	—
	Ferrite	—	0.05	0.15	0.0047	—
HM	Carbide	6.72	8.79	2.10	—	0.19
	Ferrite	—	0.11	0.12	—	0.33

く、Ni は基地の方に高い。Cr はとくにこの傾向が大きくそのほとんど (SKF では全 Cr 量の約 98%, HM では約 93%) が炭化物に含まれている。Fig. 3 は電解分離した焼鈍鋼の炭化物の電子顕微鏡写真であつて、

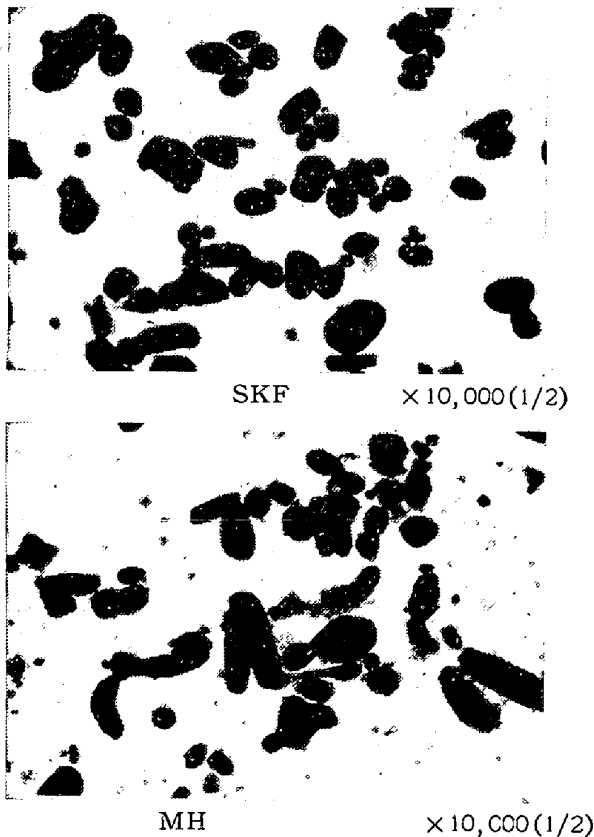


Fig. 3. Isolated carbides of the annealed steels.

SKF の炭化物は HM に比べてよく球状化しており、大きさも小さくまた均一である。写真で炭化物が重なり合っているのは電子顕微鏡の試料にした時に凝集したため鋼の中では各粒が均一に分布しているのである。なお HM は炭化物の間に小さい針状の粒子が見えるがこれは前にも述べたように主に基地のフェライトが完全に溶けきれずに残渣に入つて来たものと考えられる。

(3) 熱処理による炭化物および基地の組成変化

780~900°C に加熱して焼入れた時の炭化物の化学組成の変化を示したのが Fig. 4 である。Cr は炭化物の

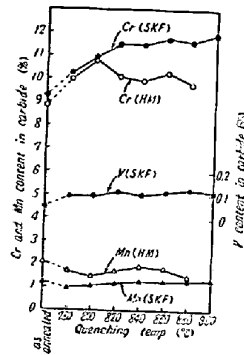


Fig. 4. Change of carbide compositions by quenching temperature.

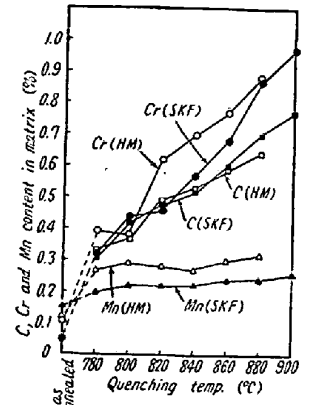


Fig. 5. Changes in matrix compositions by quenching temperature.

基地への溶け込みと同じように A₁ 点を越えるとかかなり増加し、SKF は温度の上昇とともに増加しているが HM は大体一定のようである。Mn は SKF は最初は一寸減少しているが後は大体一定のようである。HM は値がやゝばらついているが大体一定のようである。V は A₁ 点をすぎるとやゝ増加しそれ以上の温度ではごく僅か増加している。

炭化物の化学組成から基地の化学組成を計算したのが Fig. 5 で SKF も HM も大体同じような曲線になる。軸受鋼は普通 820~840°C から焼入れるがこの時の基地の組成は SKF では 0.5% C, 0.5~0.6% Cr, HM では 0.5% C, 0.6~0.7% Cr 程度である。

(4) 熱処理による炭化物の溶けこみの様子

軸受鋼を A₁ 点以上に加熱してセメンタイトを基地へ溶解させた場合、未溶解で残存する炭化物は例えば Cr の含有量が高くなつている。この現象は元来焼鈍状態で存在するセメンタイトの組成が異なつていて Cr の低い炭化物が最初にとけ Cr の高い炭化物は最後まで残るためであるか、あるいは A₁ 点以上で平衡する炭化物の Cr は高く、加熱に際して基地の Cr が炭化物の中へ入つて行くためであると考えられる。どういう炭化物がとけ易いかを見る一方法として焼鈍鋼、840°C、900°C 焼入鋼の 3 つについて残存する炭化物の大きさを測定した。その結果は Fig. 6 の通りで、試料のある断面を見たのであるから炭化物の実際の大きさではないが、3 つの間の比較はできる。焼鈍鋼は炭化物の小さいものが最も多く、焼入温度が高くなるほど大きいものが多くなつている。つまり加熱に際してすべての炭化物が均一に溶けて小さくなるのではなくて、小さい炭化物が最初に溶けて無くなり、大きい炭化物は最後まで残るものと思われる。

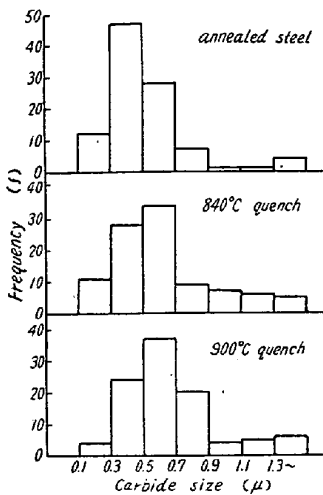


Fig. 6. The histogram of retained carbide size at each quenching temperature.

(5) 焼戻で析出する炭化物

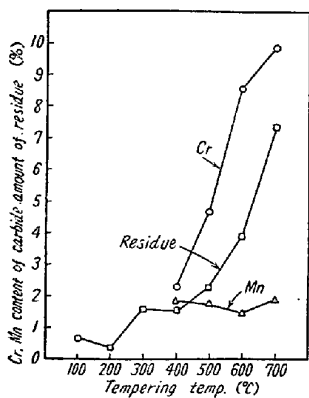


Fig. 7. Chemical composition of the carbide at each tempering temperature.

焼戻温度は針状に析出するが、焼戻温度が高くなると球状化する様子が Fig. 8 の電子顕微鏡写真からよく判る。

IV. 結 言

(1) 軸受鋼の炭化物の電解分離は焼鈍鋼ではかなりうまく行われる (SKF 軸受鋼は収率約 92%) が、焼入鋼では成績が劣る (収率 70~80%)。またある種の材料は基地が一部未溶解で残渣に混入する。

(2) 球状化焼鈍した状態でセメンタイトは約 15% 存在し、Cr, Mn, V は炭化物により多く、Ni は基地

村上, 初田³⁾ は低Cr 高C 鋼で存在するセメンタイトに Cr の高いものと低いものがあるといっている。軸受鋼においてもオーステナイトから冷却の際に初析のセメンタイトは Cr が高くしかも球状化焼鈍した時に大きく凝集し、焼入加熱の際にこの Cr が高くて大きいセメンタイトが最後まで残るのではないかと考えられる。しかしこの問題はこゝで断定を下すことは困難で今後の研究にまたねばならない。

SKF 軸受鋼 (1.05% C 1.55% Cr, 0.34% Mn) を 1050°C×1h 加熱して炭化物を完全に溶解せしめて焼入れ、これを 100~700°C で 1h 焼戻した時に析出する炭化物を電解分離した結果が Fig. 7 である。低温の焼戻の時にえられた残渣は基地と元素状の炭素と思われる。Cr は焼戻温度の上昇とともに増加している。また焼戻温度が低い

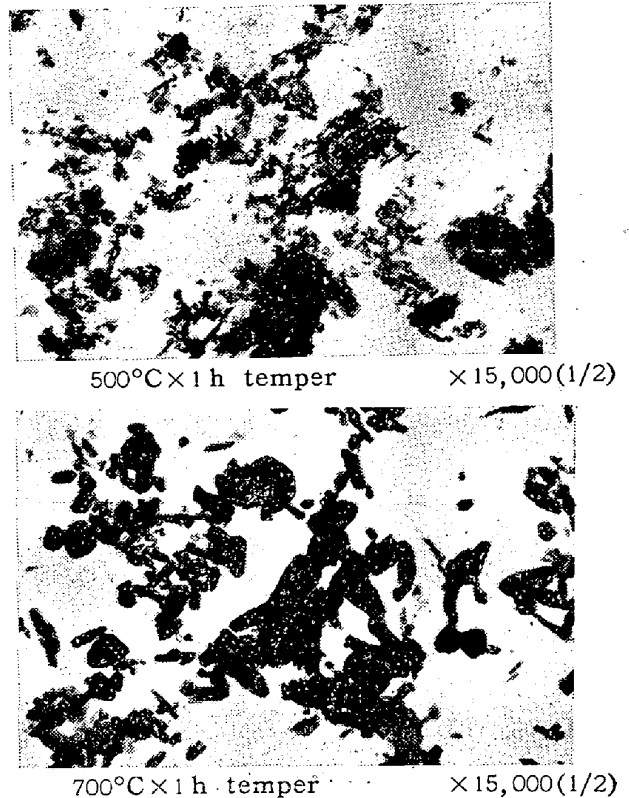


Fig. 8. Isolated carbides of the tempered steel.

により多く固溶している。特に Cr はこの傾向がいちじるしくセメンタイトの Cr 濃度は SKF 軸受鋼で 9.23%, 国内産軸受鋼で 8.79% でそれぞれ全 Cr 量の 98% および 93% がセメンタイトに含まれている。

(3) A₁ 点以上に加熱した場合未溶解で残存するセメンタイトの化学組成の変化は、Cr は温度が高くなるとともに増加し、V もやゝ増加している。Mn は最初はやゝ減少しているがその後はやゝ増加している。

(4) 軸受鋼の普通の焼入温度は 820~840°C であるが、この時に未溶解で残存するセメンタイトの量は SKF 軸受鋼で 8~9%, 国内産軸受鋼で 7~8% である。またこの時の基地の化学組成は SKF 軸受鋼は 0.5% C 0.5~0.6% Cr, 0.2% Mn, 国内産軸受鋼は 0.5% C, 0.6~0.7% Cr, 0.3% Mn である。

なお、この研究の一部は文部省科学試験研究費によるものである。(昭和 31 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) 上野, 三橋, 中野: 機械試験所所報, 9 巻 5 号 (1955) 213
- 2) 佐藤, 金子, 西沢: 金属学会誌, 19 (1955) 336
- 3) 村上, 初田: 鉄と鋼, 18 (1932) 399