

軸受鋼炭化物の電解分離における電解電位について*

上野 学**・中島 宏興**

ELECTROLYTIC POTENTIAL IN ELECTROLYTIC ISOLATION
OF CARBIDES OF BALL-BEARING STEELS*Manabu Ueno and Hirooki Nakashima*

Synopsis:

In isolation of carbides of bearing steels their matrices do not always completely dissolve electrolytically. There is the so-called "peeling phenomenon" of the matrix in some samples.

In this report, effect of the electrolytic potential and the copper content in steels on this phenomenon is discussed.

(1) In electrolytic isolation of carbides of bearing steels the peeled matrix increases its amount, when the steel is quenched from higher temperature. This phenomenon is due to the reason why retained austenite increases at the higher quenching temperature and electrolytic potential of the matrix becomes nobler.

(2) The less copper content in steels, the baser the electrolytic potential of the steels without current and the less the amount of the peeled matrix. Electrolytic potential of bearing steel specimen is baser in the annealed than in the quenched state.

(3) The amount of the peeled matrix has a distinct relation to the copper content of the steels: its coefficient of correlation is 0.86. It is presumed that even a slight copper content in steels has at least a great influence on electrochemical properties of the steels.

I. 緒 言

軸受鋼の炭化物を電解分離する際に、試料によつては炭化物が純粋に分離されないで基地鉄の一部が残査の中に混入してきて、電解分離の収率が 100% 以上になる場合があることを前に報告した。この現象は試料の陽極溶解に際して、基地鉄が完全に溶解しえずにその一部が剝離して炭化物とともに残査となるためと考えられる。高速度鋼のごとき高合金鋼においては溶解すべき基地が電気化学的に非常に貴 (noble) であるために、基地の剝離現象が起り易いことを Cohen²⁾ 等が報告している。彼らは分離された炭化物が非磁性であることを利用して残査から炭化物と剝離した基地とを磁氣的に分離している。軸受鋼においても、セメントタイトに Cr が約 10% あるいはそれ以上含まれているのでキューリー点は 50°C あるいはそれ以下になり、磁氣的分離方法も考えられるが、技術的には必ずしも容易ではなく、筆者たちは残査の中の metallic Fe の化学分析値をもつて剝離した基地鉄の量とした。しかし、この方法もちろん完全とはいえないが本報告では一応この方法を用いた。

炭化物を分離する原理は、基地が炭化物に比べて電気化学的に卑 (base) であることを利用して基地のみを電解で溶解するのである。それで基地が電気化学的に炭化

物の電解電位に近づくると溶解し難くなり、その一部分が溶解しえないままで剝離してくるのではないかと考えられる。そしてこれとともに炭化物も電気化学的に侵蝕され易くなるであろう。軸受鋼の電解電位をいろいろな面から測定し、基地鉄の剝離現象との関係および化学組成の影響などを求めたのでここに報告する。

II. 実験試料および実験方法

実験試料は SKF 軸受鋼、真空熔解鋼および塩基性電気炉鋼で全部で 10 種類である。その化学組成は Table 1 に示すとおりで、No. 1 から No. 7 までの塩基性電気炉鋼は原料の配合割合が註の欄に記入してあるとおりのものである。SKF 鋼はパイプ材、その他は棒材であり、これらから 8 mm ϕ \times 100 mm の丸棒試験片を削出し鉛浴中で各温度に 30 min 加熱後油焼入をした。

電位の測定は電位差計を用い、飽和カロメル電極と組合せて行つた。その結線図は Fig. 1 のとおりである。

電解分離は 0.2N 塩酸 + 3% クエン酸溶液で、電流密度 10 mA/cm²、電解時間 48 h の条件で行つた。

熱処理後に残存するセメントタイトの量は lineal ana-

* 昭和 32 年 4 月本会講演大会にて発表

** 金属材料技術研究所

Table 1. Chemical composition of specimens.

Specimen	Mark	C	Mn	Si	P	S	Cr	Cu	Ni	V	Remark
SKF steel Vacuum-fusion steel Basic electric-arc furnace // // // // // //	S K F	1.04	.31	.29	.025	.019	1.47	.03	tr	.11	*Commercial steel A 55, B 30, C 15 A 55, B 30, C 15 A 40, B 30, C 30 A 40, B 30, D 30 A 50, C 50 D 55, E 50 A 40, B 30, E 30
	V	.98	.16	.34	.008	.004	1.44	.08	.18		
	R	.98	.41	.32	.011	.005	1.37	.22	.31		
	No. 1	.99	.43	.31	.019	.010	1.47	.11	.06		
	No. 2	1.06	.45	.34	.010	.012	1.44	.13	.08	.18	
	No. 3	.96	.39	.29	.020	.010	1.52	.12	.08		
	No. 4	.98	.50	.23	.023	.016	1.51	.11	.11		
	No. 5	.96	.43	.28	.020	.015	1.46	.11	.13		
No. 6	.95	.43	.16	.010	.012	1.33	.06	.06			
No. 7	.92	.44	.29	.026	.008	1.30	.09	.07			

* A: Market scrap, B: Works scrap, C: Iron sand, D: Charcoal iron, E: Sponge iron.

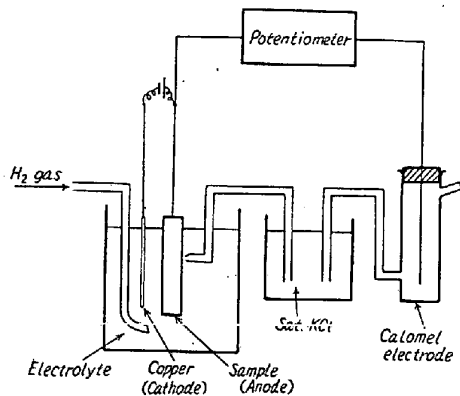


Fig. 1. Measuring apparatus for electrolytic potential (schematic)

lysis で測定し、この量を基準とした。

III. 実験結果および考察

1. 剝離する基地鉄の量と焼入温度

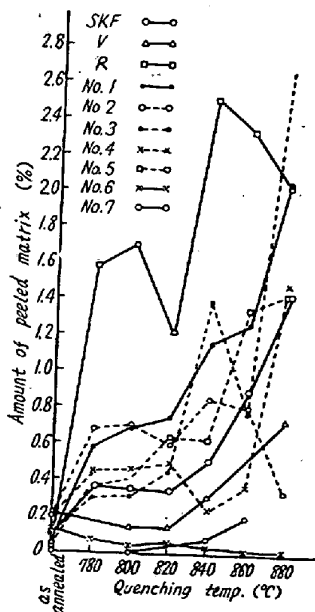


Fig. 2. Effect of quenching temperature on amount of peeled matrix.

上記の条件で電解すると試料によつて基地鉄の一部が未溶解で残渣の中に混入するわけであるが、この量を各焼入温度について求めてみると Fig. 2 のようになる。この図では剝離した基地鉄の量は電解によつて溶解した基地鉄の量に対する割合 (%) で表してある。図からわかるように、この量は基地鉄の溶解量に対してはわずかであるが、残渣の中で占める割合は大きく 20% をこえる場合もある。

大体の傾向としては、焼

入温度が高くなるほど剝離する基地鉄の量は増加している。また SKF 鋼と No. 6 鋼は熱処理温度にかかわらずその量は非常に少ない。

焼鈍鋼の場合には剝離する基地鉄の量は非常に少ないし、その上焼入鋼に比べて電解分離される炭化物の量も多く、metallic Fe としての分析値が非常に小さいのでその精度はやや疑わしい。焼鈍鋼においても電解分離の収率が 100% 以上になる場合には剝離現象が起つたと考えられるが、いずれにせよその量はわずかである。

2. 電流を流さない時の表面電位と焼入温度

まず焼鈍鋼および焼入鋼を 0.2N 塩酸+3%クエン酸溶液に浸漬した時の試料表面の電位を測定すると Fig. 3

のようになる。これを見るとその電位はいずれも(標準水素電極の電位を 0 として) (-) であるが、焼鈍鋼は焼入鋼よりもかなり低い電位を示す。鋼種別についていうと、SKF 鋼が最も低く No. 6 鋼がこれにつき他の鋼は大體等しいが R 鋼が最も高い電位を示している。そして電位の低いほど電解に際して溶解し易いと考えられる。しかし実際に電流を流して電解してみると焼鈍鋼の場合は電解電位がその傾向を示しているが、焼入鋼の場合は電解中の電位は必ずしもその傾向をはつきり示していない。

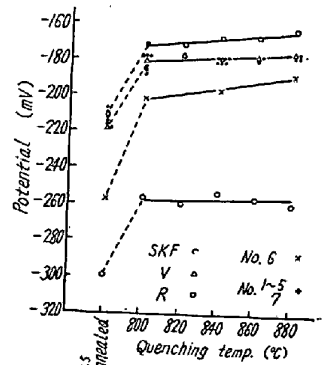


Fig. 3. Effect of quenching temperature on electrolytic potential without current.

Fig. 4 から、電解によつて剝離する基地鉄の量と電流を流さない時の電解電位の関係を見ると、SKF 鋼や No. 6 鋼のように電解電位の単なるものは剝離基地鉄量が少なく、また焼鈍鋼は焼入鋼に比べて全般的に電位も低く剝離基地鉄の量も少ない。そして電解電位が約 -190

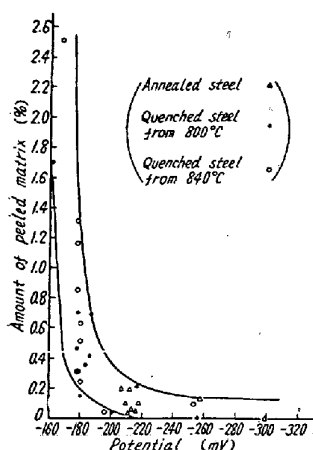


Fig. 4. Effect of electrolytic potential on amount of peeled matrix.

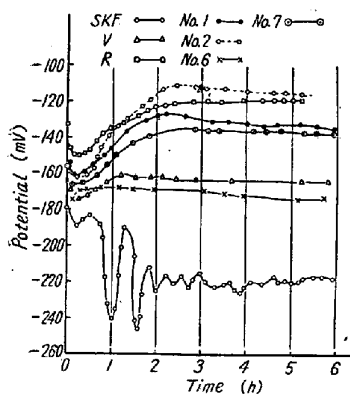


Fig. 5. Electrolytic potential of annealed steels in electrolysis (current density 10mA/cm²)

鋼は小さい凹凸が全面に認められるが他の試料の表面は滑かである。この現象が電解電位の変動と関係をもっていると考えられるがその理由はよく解らない。

次に電流密度を変化させながら焼鈍鋼の電解電位を測

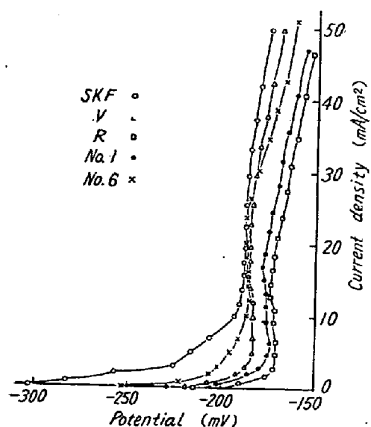


Fig. 6. Effect of current density on electrolytic potential.

mV より高いものに剝離基地鉄の量が多いといえる。しかし剝離基地鉄の非常に多いR鋼でもその電解電位は -160mV 以下でありその差が非常に小さいから、ここに臨界線を引くことは危険である。

3. 電解中の電解電位

a) 焼鈍鋼

焼鈍鋼を、この実験の電解条件である 10mA/cm² の電流密度で電解しながらその電位を測定するとFig. 5 のようになる。

電解中の電位は全体としては SKF 鋼が最も低く、No.6 鋼、V 鋼がこれに次ぐ。そしてこれらの試料が剝離基地鉄の量も最も少ない。曲線の形を見ると SKF 鋼のみが電解中その電位に変動がはげしく、変った特性を示しているが、他の試料は傾向としては全部似ている。電解後の試料の表面を観察すると、SKF

定すると Fig. 6 のようになる。これを見ると、電流密度の低い時は SKF 鋼、No.6 鋼の電解電位は他の試料に比べてかなり低いが、10mA/cm² 以上になるとあまり差がなくなる。普通、電解は 10mA/cm² で行っているがこの図から見ると、10~20mA/cm² では電位がほとんど一定でありこの範囲での電解では電解分離の収率はほぼ一定と考えられる。

c) 焼入鋼

基地鉄の剝離現象のいちじるしいのは焼入鋼であり、電解電位も焼入鋼においていちじるしい相異が見られるのではないかと考えたが、実際には Fig. 7 のように焼

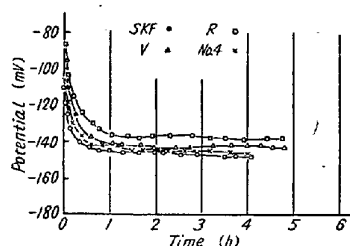


Fig. 7. Electrolytic potential of quenched steels in electrolysis (current density 10mA/cm²)

鈍鋼と異なりその電位にはほとんど差異が認められない。この理由は試料表面に固着している分離炭化物の層が全体的に電流を流れ難くしていることも一因と考えられるが決定的な理由とは考えられずはつきりしない。

4. 鋼中の Cu 量と剝離基地鉄量

電解を困難にするであろうと想像される元素は、軸受鋼では第一に Cu が考えられる。わが国の軸受鋼は原材料の関係から Cu や Ni が多少含まれることは避けられない。しかしその量は通常わずかであり、その程度では実用上差支えないと考えられている。この実験で使用した試料鋼に含まれる Cu の量も R 鋼を除いては非常に少ない。しかし Cu の標準電位は +0.345V で Fe の -0.43V に比べてはるかに貴であり、Cu の存在は電解を困難にするであろうと予想される。今鋼中の Cu 含有量と剝離基地鉄の量を 780, 800, 820, 840°C の各温度で焼入れた試料について求めるとFig.

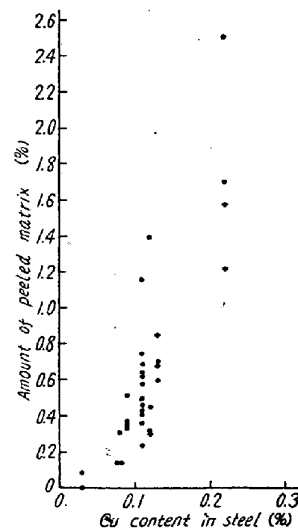


Fig. 8. Relation between copper content in steel and amount of peeled matrix.

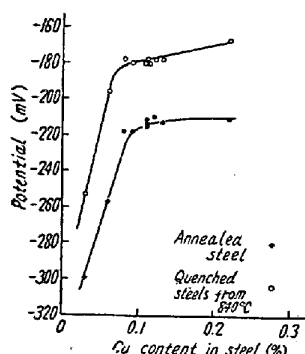


Fig. 9. Effect of copper content on electrolytic potential without current.

8 的になる。この両者の量の間の相関係数は0.86であり、かなり高い相関度で鋼中に含まれる微量のCuは剝離基地鉄の量に関係していると考えられる。また鋼中のCu含有量と電流を流さない時の試料の電解電位との関係はFig. 9のようになる。鋼中の微量のCuは電解電位に対して、剝離基地鉄の量に対するほど顕著ではないがやはりCu含有量の増加とともに電解電位も上昇している。これらの理由は概念的にはFig. 10のように説明できる。すなわち微量のCuは主に結晶粒

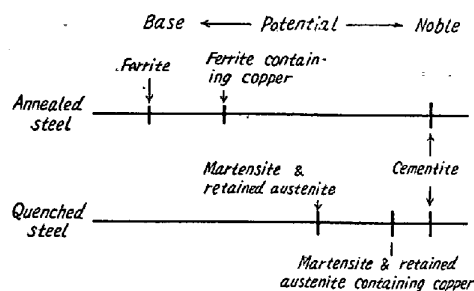


Fig. 10. Schematic diagram of electrolytic potential.

界に偏析していてこの部分は結晶粒内よりも電解電位が貴である。しかし基地がフェライトの場合にはセメンタイトに比べてその電位がはるかに卑であるから電解に際してこの部分も十分に溶解する。したがって焼鈍鋼の場合は剝離現象が少ない。しかるに焼入処理をして基地がマルテンサイトや残留オーステナイトであると、これらの電解電位はフェライトに比べてずっと貴でセメンタイトの電解電位に近づく。そうするとCuの少ない結晶粒内とCuの偏析している部分との間の電解電位の差が大きく影響するようになり、Cuの偏析している部分のマルテンサイトの電位はセメンタイトの電位に非常に近くなる。それで電解に際してCuの偏析している部分はその一部が未溶解でセメンタイトとともに脱落する。SKF鋼やNo. 6鋼のようにCuのほとんど含まれていない

鋼は、焼入鋼でも基地とセメンタイトとの電解電位の差がかなりあるので電解が完全に行われると考えられる。

また焼入温度が高くなるほどマルテンサイトや残留オーステナイトの量は多くなり、しかも含有する合金元素の量が多くなって電位が貴になるので、溶解し難くなり剝離基地鉄の量も増加する。

0.1~0.3%程度の微量のCuやその他の微量不純物が軸受鋼の耐久性に影響をもつかどうかについては、今までは一般に大きい影響がないとされており、今後の研究にまたねばならない。しかしこの程度のわずかなCuでも電気化学的な面ではかなり大きい影響をもつものであることが明らかとなった。

IV. 結 論

軸受鋼の炭化物を電解分離する際に起る基地鉄の剝離現象に基いて、電解電位を測定した鋼中に含まれる微量のCu量との関係を求めた。

(1) 軸受鋼の炭化物の電解分離に際して、焼入温度の高い試料ほど溶解せずに剝離する基地鉄の量が多い。これは焼入温度が高いほど残留オーステナイトおよびマルテンサイトの量が多く、しかもこの両者の電解電位が貴(noble)になつて溶解し難くなるためと考えられる。

(2) 鋼の中に含まれるCuの量が少ないほど電流を流さない時の電位は卑(base)で、剝離基地鉄の量も少ない。また焼鈍鋼は焼入鋼に比べて卑である。

(3) 剝離した基地鉄の量と鋼中の微量のCu量との間には相関係数0.86というかなり高い相関度で一義的な関係が見られ、微量なCuが少なくとも電気化学的にはかなり大きい影響をもつものと考えられる。

本研究に対して御援助を賜った河田第2部長に深甚の謝意を表す次第である。なお、この研究の一部は文部省の科学研究費による。(昭和32年12月寄稿)

文 献

- 1) 上野, 中島: 鉄と鋼, **43** (1957) 818
- 2) D. J. Blickwede, M. Cohen: AIME, **185** (1949) 578
- 3) 佐藤, 西沢: 日本金属学会誌, **20** (1956) 340