

(67) 軸受鋼における鋼中窒素の動態について

不二越鋼材工大沢真澄

On Behavior of Nitrogen in Ball-Bearing Steel.

Masumi Ohsawa.

I. 緒言

軸受鋼の諸性質におよぼすNの影響については、従来あまり研究がなく、0.01%程度以上では軸受の衝撃値を低下するともいわれ、市販品に含有せられる程度のN量では、学振法による全N量と軸受の寿命との間には一義的な関係はあまりないとの見方もある。しかし、国産材のN量はやや高く、含Cr鋼の分析N量はその熱処理履歴によつて変化するものと信じられており、Alキルド鋼に含まれるAINは熱処理によつて変化し、オーステナイト域において見掛上 $Al+N \rightleftharpoons AlN$ のように可逆的に反応するといわれているので、本稿ではとりあえず熱的履歴に伴うNの動態を探究する目的から、軸受の製造過程すなわち溶解、鍛圧、焼準、焼鈍、焼入焼戻の各

Table 1. Chemical composition of specimens.

C%	Si%	Mn%	Cr%	P%	S%	Cu%	Ni%
1.01	0.21	0.36	1.42	0.016	0.006	0.13	0.11

Table 2. An example of nitrogen content in the raw materials commonly used for the ball-bearing steel. (JIS method)

Materials	Total N%	Sol. N%	Insol. N%
Fe-Cr (L. C.)	0.0673	0.0598	0.0075
	0.0755	0.0688	0.0067
	0.0501	0.0456	0.0045
Fe-V	0.0231	0.0113	0.0118
	0.0217	0.0113	0.0104
Fe-Mn	0.0255	0.0143	0.0112
	0.0240	0.0135	0.0105
Me-Al	0.0140	0.0029	0.0111
	0.0020	0.0010	0.0010
Fe-Si, Fe-Cr (H. C.)	Not determined due to being insoluble with acids		
Sponge iron	0.0018	0.0016	0.0002
Iron sand pig	0.0070	0.0041	0.0029
	0.0044	0.0030	0.0014
Bearing steel scrap	0.0075	0.0064	0.0011

工程におけるN量ならびにその形態の変化を調査した。

II. 試料ならびに実験方法

試料は塩基性電気炉で溶製せるAlキルドSUJ2の19mmφ熱間圧延材で、試料の分析値および配分原料に含まれるN分析値の一例をTable 1, Table 2に示す。試片は逐次、焼準、球状化焼鈍、焼入焼戻を施し、それぞれの状態における溶解N、不溶解NをJIS法により分析した。さらに、各試料について塩酸(1+1)処理による不溶解残渣の組成分析を行い分析結果から若干の考察を行った。

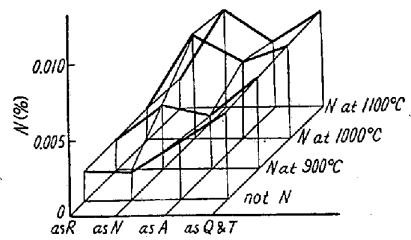
III. 各工程における窒素量の推移

(1) 溶解から圧延まで

造塊より鍛造圧延工程を経過する間に、溶解Nは減少し不溶解Nはいちじるしく増加して、圧延終了状態においては全Nの内容は反転する(図省略)。これはオーステナイト域にくり返し加熱徐冷される間にAl, Crなどの難溶性の窒化物が析出することに起因するものと考えられる。還元末期における不溶解Nの増加は、還元期におけるFe-Cr, Fe-Siなどの添加により、Cr, Siなどの難溶性窒化物の生成に因るものと推察する。

(2) 焼準状態

圧延以後の工程については溶解NをFig. 1, 不溶解NをFig. 2に図示した。これによると焼準温度の高くなるにつれて溶解Nは増加し、不溶解Nは逆に減少する。



Note R: rolled (slow cooled)
N: normalized (air cooled)
A: annealed at 780°C (furnace cooled)
Q&T: quenched at 800°C and tempered at 160°C

Fig. 1. Variation in soluble nitrogen content for ball-bearing steel with heat-treatment.

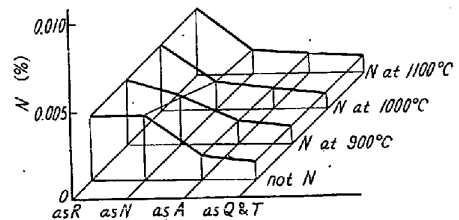


Fig. 2. Variation in insoluble nitrogen content for ball-bearing steel with heat-treatment.

Table 3. Chemical analysis of insoluble residue extracted by hot hydrochloric acid process(1+1).

Heat-treatment (ref. to note in Fig. 1)	Dried at 40°C			Ignited at 700°C in oxygen stream						Sol. N %	Total N%
	C %	Insol. N %	Wt. %	Cr ₂ O ₃ %	FeO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	MnO %	Wt. %		
As R	0.0046	0.0038	0.040	21.9	2.9	15.7	59.6	nil	0.042	0.0018	0.0056
As N (900°C)	0.0042	0.0029	0.062	16.1	3.3	26.7	53.8	nil	0.032	0.0043	0.0072
As N (1000°C)	0.0034	0.0016	0.104	3.1	1.3	6.4	89.1	nil	0.090	0.0068	0.0084
As N (1100°C)	0.0044	0.0013	0.104	8.8	1.5	7.3	82.5	nil	0.080	0.0066	0.0079
As A	0.0038	0.0013	0.030	10.8	5.8	11.7	71.7	nil	0.024	0.0037	0.0050
As A (N 900°C)	0.0024	0.0013	0.020	31.7	11.7	23.3	33.3	nil	0.012	0.0036	0.0049
As A (N1000°C)	0.0028	0.0011	0.030	6.9	5.8	10.0	77.4	nil	0.038	0.0051	0.0062
As A (N1100°C)	0.0014	0.0011	0.010	16.7	10.0	23.3	50.0	nil	0.012	0.0044	0.0055
AsQ&T	0.0064	0.0009	0.180	1.2	0.9	1.9	96.0	nil	0.164	0.0059	0.0068
AsQ&T (N 900°C)	0.0078	0.0010	0.190	1.1	0.7	2.1	96.1	nil	0.182	0.0060	0.0070
AsQ&T (N1000°C)	0.0046	0.0008	0.168	0.8	1.7	2.5	95.0	nil	0.150	0.0062	0.0070
AsQ&T (N1100°C)	0.0080	0.0009	0.168	1.4	1.8	2.7	94.1	nil	0.142	0.0062	0.0071

(Sample weight 5g)

(3) 焼鈍状態

この状態における溶解Nは未焼準のものだけがやや増加しているが、焼準せるものは焼準温度のいかにかわらなくとも減少している。不溶解Nは焼準すると否とにかかわらず大体同一値を示し、焼準状態よりも減少している。

(4) 焼入焼戻状態

この状態における溶解Nはいずれも増加してほぼ一定値を示し、不溶解Nは焼鈍状態よりわずかに減少しておりほとんど差がない。焼入状態における不溶解Nは皆無に等しいが、焼戻によつて窒化物を析出し不溶解Nを増加する。

IV. 塩酸(1+1)処理による不溶解残渣の組成について

前述の試料の一部(5g)をHCl(1+1)にて溶解し、その不溶解残渣を遠心分離→洗条(水、アルコール、エーテル)→乾燥(40°C)→秤量→炭素定量(酸素気流中700°C)→秤量→SiO₂定量(HF処理)→融解(K₂S₂O₇)→組成分析(吸光光度法)の順序に処理した。Table 3に示した灼熱残渣の組成分析結果から判明する点は

(1) 乾燥残渣中のC%は焼入焼戻状態で最大であり、焼準、焼鈍の順序に少くなる。これはオーステナイトへ未溶解の炭化物のCが濃集する結果と考える。

(2) 残渣は酸素気流中灼熱により窒化物、炭化物は酸化物となるはずであり、灼熱残渣中にMnOが含まれていないのは、微量のMn窒化物が存在するとしてもこれはHCl(1+1)に溶解するためであろう。

(3) 各試料ともに組成中SiO₂の占める比率は圧倒的に多く、とくに焼入焼戻状態においては90%以上を

占めている。この理由は、Siの窒化物が存在するとしても、きわめて安定な化合物であつて稀酸に溶けないためと、HCl(1+1)に可溶性のSiがゲル化して残渣中に混入するためであろうと考える。

(4) 組成中Cr₂O₃%は焼鈍状態にて最も多く、焼入焼戻状態でもつとも少い。軸受鋼においては、含有するCrの大部分はセメンタイト中に濃縮せられており、焼入状態における炭化物量は焼鈍状態の約1/2に低下すること、さらにCr窒化物の分解は700°C付近ではじまり900°Cで最もさかんであるといわれているので、熱的にAlN⇌Cr窒化物なる可逆反応が起り得るものと考えられ、Cr₂O₃%の変動はこれらの現象の総合的な結果であろう。

(5) 残渣中のAl₂O₃%は焼準および焼鈍状態においては、可成り多いが、焼入焼戻状態では非常に少い。これはAlN⇌[Al]+[N]なる反応が高温になるほど右方に、冷却速度については徐冷するほど左方に移行することに因るものとする。鋼中にAlとNとが共存すればAlNを作っていると考えるとよく、残渣中のAl₂O₃%の中にははじめからAl₂O₃の形で存在した微量の脱酸生成物と、酸素気流中灼熱によるAlN→Al₂O₃とが含まれていると推察せられ、これらのAl₂O₃全部がもともAlNの形で存在したものと仮定しても、なお、過剰の不溶解Nが含有せられており、この差はAlN以外の窒化物すなわちCr、Siなどの窒化物の存在を予想せしめる。

文 献

大沢：不二越技報 Vol. 14 No.2 (1958) p. 39 参照