

(a) (Fe Mn) O and Mn silicate.
(b) Mn silicate. $\times 400(2/3)$

Photo. 2. Typical micrographs of deformed inclusions in case of Si-Mn deoxidation.

圧延温度と変形量との関係を見ると SiO_2 系およびマンガンシリケート系介在物はともに圧延温度が低い場合の方が変形量は大きい。また小型介在物の変形量は、Mn 脱酸の場合と同様に非常に小さい。

V. 結 言

以上まとめると次のようになる。

(1) 圧延された鋼中に存在する介在物周辺の基地鉄の変形状態を観察する際には、まず試料表面を morris 液で電解研磨し、さらに塩化第二鉄塩酸溶液で腐食するのが有効である。

(2) 脱酸反応により生成したと思われる大型介在物の量は脱酸剤添加量 (Si あるいは Si-Mn) の増加によりそれほど著しく減少しないが、主として凝固過程で生成したと考えられる小型介在物のそれは著しい。脱酸剤添加量の増加の割合に対して介在物面積率の低下率は減少する。

(3) Si 脱酸鋼中の共晶状を示す介在物は、 SiO_2 あるいは FeO 介在物の変形量に比べてその変形量は著しく大きい。

(4) Si-Mn 脱酸鋼中の介在物は脱酸剤添加量の増加とともに FeO に比してマンガンシリケートの占める割合が増加し、それとともに変形量も増大する。

文 献

- 1) 内山, 角田: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1468~1470
- 2) 内山, 角田: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 496~498
- 3) F. K. TKACHENKO and L. G. SERGEIKO: Stal (1963) p. 460~462 (In English).
- 4) 学振資料: 19 委 6592 (介在 61). [八幡製鉄提出]

(129) 軸受鋼中の非金属介在物の認定

(軸受鋼中の非金属介在物に関する研究—I)

神戸製鋼所, 中央研究所 No. 64291

工博 成田 貴一・那須 進
日本高周波鋼業, 富山工場 ○佐々木 威

Identification of Nonmetallic Inclusion in Ball Bearing Steel.

(Study on nonmetallic inclusion in ball bearing steel—I)

Dr. Kiichi NARITA, Susumu NASU
and Takeshi SASAKI.

I. 結 言

最近におけるめざましい製鋼技術の進歩^{1)~4)}とともに、軸受鋼の製造においても幾多の新技术が取り入れられ、その材質向上に大きな成果があげられつつあるが、軸受鋼のように集中応力のきわめて高い条件下で使用される材料においては微視的な非金属介在物 (以下介在物と記す) といえどもその形態ならびに析出状態のいかんによつては軸受の寿命に大きな影響をおよぼし、転動疲れ破壊などを誘起する原因になるといわれている⁵⁾。しかし現在なおこれに対しては明確な結論は得られてはいない。そこで著者らは鋼中の非金属介在物に関する研究の一環として軸受の寿命におよぼす介在物の影響について検討をおこなうことにした。しかしながらこのような問題を検討する場合には、まず軸受鋼中に存在する介在物の組成、物理化学的特性、形態、分布ならびに析出状態などを明確に把握することが必要である。このような立場から、本報においては、軸受鋼中に存在する介在物の認定とその特性について検討をおこなった結果を報告する。

II. 供試材および実験法

供試材はいずれも軸受鋼 2 種 (SUJ-2, JIS) 相当材であり、その一般化学成分組成を示すと Table 1 のとおりである。供試材は A, B および C の 3 種の塩基性電弧炉溶製材であり、D は消耗電極式アーク再溶解材、E は連続鑄造材であり、SKF はスエーデン製の軸受鋼材である。

軸受鋼中の非金属介在物の組成ならびに特性を明らかにするため、上記の各供試材について介在物の (1) 光学顕微鏡的観察ならびに顕微鏡下における腐食試験、(2) 電子顕微鏡的観察、(3) 酸化物系介在物の定量分析およびそのほかの微量元素分析、(4) X線回折ならびに電子線回折などをおこなった。

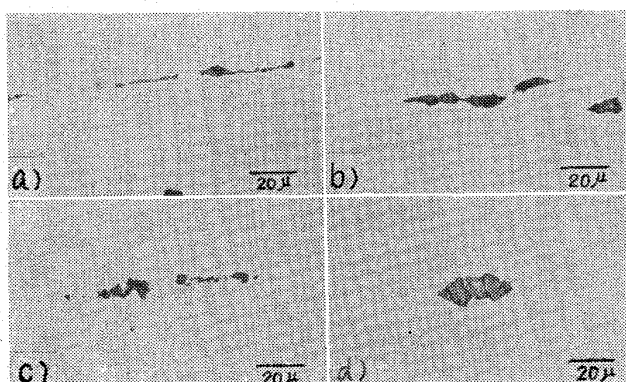
III. 実験結果

1. 軸受鋼中の介在物の光学顕微鏡的形態

本実験供試材中に認められる代表的な介在物の形態を示すと Photo. 1 のとおりである。通常の塩基性電弧炉製材中に認められる介在物とくに酸化物系介在物は、供試材中の Al 量によつてこととなり、比較的 Al 量の少ない供試材 B (Al: 0.002%) では淡灰色~灰色を帯び、加工方向に変形した A 型介在物が多く、B および C 型介在物は少ない。一方比較的 Al 量の多い供試材 A-1 および 2 (Al: 0.014, 0.019%) では A 型介在物は少なく、無色透明または灰色~褐色を帯びた粒状あるいは

Table 1. Chemical composition of the specimens. (%)

	Specimens	Size mm ϕ	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Al	[A]	(Al)
Electric arc furnace	A-1	5.1	1.08	0.28	0.35	0.009	0.005	1.46	0.06	0.04	0.014	0.010	0.004
	A-2	8.8	1.03	0.28	0.34	0.008	0.005	1.49	0.06	0.04	0.019	0.015	0.004
	B	8.8	0.98	0.34	0.37	0.009	0.015	1.49	0.12	0.07	0.002	0.001	0.001
	C-1	11.0	1.01	0.31	0.41	0.015	0.006	1.42	0.07	0.05	0.010	0.007	0.003
	C-1	6.7	1.03	0.34	0.44	0.014	0.006	1.41	0.07	0.05	0.014	0.010	0.004
Consumable electrode arc remelting	D-1	6.7	1.01	0.32	0.41	0.014	0.006	1.59	0.06	0.03	0.010	0.009	0.001
	D-2	6.7	1.03	0.32	0.41	0.014	0.006	1.53	0.07	0.03	0.010	0.009	0.001
Continuous casting	E	9.0	0.99	0.28	0.42	0.007	0.006	1.56	0.01	0.05	0.004	0.002	0.002
	SKF-1	11.0	1.01	0.29	0.30	0.018	0.008	1.36	0.03	0.02	0.008	0.004	0.004
	SKF-2	6.8	1.05	0.31	0.40	0.014	0.009	1.60	0.02	0.01	0.006	0.004	0.002



a) Atype inclusion in specimen C-1
 b) Atype inclusion in specimen B
 c) Btype inclusion in specimen A-2
 d) Ctype inclusion in specimen D-1

Photo. 1. Microscopic observation of non-metallic inclusion.

は結晶状介在物が多く、 α - Al_2O_3 の典型的なB型介在物がかかり認められる。Al量が0.010~0.014%程度の供試材 C-1 および 2 では典型的な B 型介在物はほとんど認められず、暗灰色~黒灰色の結晶を包含したガラス状ケイ酸塩あるいは硫化物と石竹色を帯びた結晶状介在物とが多くみられる。SKF 材中に存在する介在物は供試材 C-1 および 2 とほとんど同じであるが、介在物は一般にそれよりも小さく、量的にも少ない。消耗電極式アーク再溶解材 D-1 および 2 中に認められる介在物はいずれも加工方向に著しく変形した灰色~暗灰色のケイ酸塩および淡灰色を帯びた硫化物、石竹色または褐色の結晶状介在物などであるが、光学顕微鏡的には他のいずれの供試材よりも量的に少ない特長がある。連続铸造材 E 中に認められる介在物はやはり淡灰色~灰色を帯びた硫化物およびケイ酸塩と無色透明または黒褐色を帯びた結晶状介在物であるが、他の供試材に比較して介在物の大きさが非常に小さく、しかも均一に分散している傾向がある。これは連続铸造における凝固条件が他の造塊の場合と異なり、凝固速度が著しく早いためであると考えられる。

2. 軸受鋼中の介在物の化学的特性

一般的に認められる圧延方向に塑性変形した淡灰色~暗灰色の無定形状介在物は硫化物 (Fe, Mn)S および鉄・マンガノケイ酸であり、前者は煮沸ピクリン酸で、後者は 20%HF で容易に腐食される。Al 量の少ない供試材 B (Al: 0.002%) に多く認められる変形した赤褐色~黒褐色の介在物は鉄・マンガノケイ酸塩であり、20%HF で腐食される。Al 量の多い供試材 A-1, 2 および C-2 に認められる無色透明~暗灰色の粒状および結晶状介在物は Al_2O_3 であり、10% 硝酸・アルコール、10%クロム酸、煮沸ピクリン酸ナトリウム水溶液、10%塩酸アルコールおよび 20% HF のいずれにも腐食されない。0.006~0.019%程度の Al を含む供試材中に認められる石竹色の結晶状介在物は (Fe, Mn)O \cdot Al_2O_3 であり、暗灰色~黒褐色の結晶状介在物は Al_2O_3 , (Fe, Mn)O \cdot Al_2O_3 , $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ であり、いずれも 20% HF にも腐食されない。

3. 軸受鋼中の窒化物

Table 2 に示した N 定量分析結果より明らかなごとく、供試材を還元性のうすい鉱酸、たとえば 6N 塩酸で処理した場合に得られる不溶性残渣中には 0.0008~0.0049%程度の N が含まれている。ところが本実験に用いた供試材中の微量元素分析結果によれば、Al 以外には、V, Ti, Zr などの造窒化物元素はほとんど含まれていない。したがって安定な窒化物は合金元素でクロムの窒化物であると考え、供試材を 6N 塩酸または 6N 硫酸で処理して得た不溶性残渣について化学分析をおこなった。その結果を示すと Table 3 のとおりであり、さらに各供試材を 830°C で 15min 加熱処理して油焼入したのち、140°C で 1 hr 低温焼鈍した試料、すなわちボールベアリングの使用条件と同じ条件下における試料について 6N 塩酸にとけない残渣中の Cr を定量した結果、Cr 量はかなり少なく、0.0005~0.0015%であり、同残渣中の N は 0.0002~0.0008 であり、Cr と N との比はほぼ CrN の組成比に対応している。

早久任、胡田⁶⁾はクロム鋼中の N の分析をおこない C を含有するクロム鋼においてのみ 6N 塩酸不溶性残渣中に Cr が存在する事実を発見し、熱処理によつて Cr および N 量に変化し、セメントタイトの析出する領域にのみ

Table 2. Chemical analysis of nitrogen and spectroscopic analysis of miner elements in the ball bearing steel.

Specimens	N (%)				Miner element									
	N	[N]	(N)	AlN	Ca	V	Mo	Ti	Co	Sn	As	Zr	Pb	Sb
A-1	0.0097	0.0081	0.0016	0.0082		+	-	±	tr	tr	tr	-	-	-
A-2	0.0058	0.0050	0.0008	0.0021										
B	0.0054	0.0045	0.0009	none	+	tr	-	-	tr	±	tr	-	-	-
C-1	0.0070	0.0031	0.0039	0.0044	tr	tr	-	-	tr	±	tr	-	-	-
C-2	0.0117	0.0084	0.0033	0.0114	+	tr	-	-	tr	±	tr	-	-	-
D-1	0.0057	0.0045	0.0012	0.0041	±	tr	-	-	tr	±	tr	-	-	-
D-2	0.0058	0.0043	0.0015	0.0038	+	-	-	-	tr	±	tr	-	-	-
E	0.0064	0.0015	0.0049											
SKF-1	0.0089	0.0053	0.0036	0.0035	±	tr	-	-	-	±	-	-	-	-

[N] and (N) show the amount of dissolved and undissolved nitrogen by dilute mineral acid respectively.

Table 3. Analysis of the residue extracted with dilute hydrochloric acid and sulfuric acid.

Specimen	Solvent	Al	Si	Mn	Fe	Cr	N
C-1	6N-H ₂ SO ₄	0.0039	0.0009	0.0002	0.0009	0.0162	0.0042
	6N-HCl	0.0042	0.0005	0.0004	0.0008	0.0150	0.0039

6N 塩酸不溶性残渣中にNおよびCrが存在する事実から、(Fe, Cr, N)₃Cが析出するという見解を発表している。しかしながら Table 3 の分析結果より明らかなように不溶性残渣中の量は非常に少なく、また後述のX線回折および電子線回折結果によれば、6N 塩酸残渣中にはNaCl型の窒化クロムCrNが存在するという事実より、(Fe, Cr, N)₃Cの存在には若干の疑問がある。

4. 酸化物系介在物定量分析結果

温硫酸法により供試材中の酸化物系介在物の定量をおこなった結果を示すと Table 4 のとおりである。これより明らかなごとく、Al量の多い供試材A-1, 2およびC-2ではAl₂O₃が他の供試材に比較して多く、Al量のもつとも少ない供試材BではAl₂O₃量は少なく、SiO₂量が多い。すなわち通常の塩基性電弧炉溶製材ではAl量の多い供試材ほど酸化物系介在物中におけるAl₂O₃の占める比率が大きくなり、またAl₂O₃系介在物そのものの量も多くなる。しかしながら消耗電極式アーク再溶解材DにおいてはAl量が比較的多いにもかかわらずAl₂O₃量はきわめて少ない。これは消耗電極式

アーク再溶解時における溶鋼の精錬作用にもとづくものである。一方連続铸造材EにおいてはAl量が比較的少ないにもかかわらず、Al量のやや多い供試材たとえばSKF材よりもむしろ多く、したがって溶鋼の凝固過程が介在物の質とか分布状態に大きな影響をおよぼすことがわかる。

なおJIS法により各供試材の清浄度を測定した結果、清浄度はO量の多い試料ほど悪くなる傾向にあり、消耗電極式アーク溶解材がもつとも清浄であり、SKF材がこれにつき、通常の塩基性電弧炉溶製材および連続铸造材がこれについている。

5. X線回折および電子線結果

介在物の結晶構造および組成を認定するために、供試材を6N硫酸に抽出した残渣および供試材を1000°Cで1hr加熱したのち油焼入した試料の電解抽出残渣のX線回折ならびに電子線回折、エキストラクションレプリカ法による制限視野電子線回折をおこなった。その結果の1例を示すと Table 5 のとおりである。すなわちX線回折および電子線回折結果は本実験の範囲内でよく一致

Table 4. Chemical analysis of non-metallic inclusion and analysis by vacuum fusion of oxygen in the ball bearing steel. (%)

Specimens	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	Calculated [O]	Vacuum fusion [O]
A-1	0.0112	0.0003	none	0.0002	none	0.0048	0.0062
A-2	0.0100	0.0004	"	0.0002	"	0.0044	0.0043
B	0.0007	0.0082	trace	0.0005	trace	0.0047	0.0056
C-1	0.0069	0.0009	none	0.0002	none	0.0037	0.0071
C-2	0.0078	0.0003	trace	0.0003	trace	0.0039	0.0046
D-1	0.0013	0.0028	none	none	none	0.0021	0.0021
D-2	0.0016	0.0023	"	"	"	0.0020	0.0021
E	0.0053	0.0022	trace	0.0002	"	0.0037	0.0044
SKF-1	0.0032	0.0007	none	0.0005	none	0.0020	0.0026

Table 5. X-ray and electron diffraction analysis.

Specimen	X-ray diffraction	Electron diffraction
A-2**	α -Al ₂ O ₃ (Corundum) Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (Sillimanite) FeO·Cr ₂ O ₃ (Chromite)	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (Andalusite) Al ₂ O ₃ ·3FeO·3SiO ₂ (Alumandite) 3 Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (Mullite) FeAl ₂ O ₄ (Hercynite)
B*	Fe ₂ SiO ₄ (Fayalite) CrN (Chromium Nitride)	Fe ₂ SiO ₄ (Fayalite) FeO·Cr ₂ O ₃ (Chromite)
C-1*	α -Al ₂ O ₃ (Corundum) Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (Andalusite) 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (Mullite) Al ₂ O ₃ ·3MnO·3SiO ₂ (Spessartite) MnSiO ₃ (Rhodonite) FeO·Cr ₂ O ₃ (Chromite) CrN (Chromium Nitride)	α -Al ₂ O ₃ (Corundum) Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (Sillimanite) 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (Mullite) Al ₂ O ₃ ·3MnO·3SiO ₂ (Spessartite) Fe ₂ SiO ₄ (Fayalite) CrN (Chromium Nitride)
D-1**	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (Mullite) Al ₂ O ₃ ·3FeO·3SiO ₂ (Alumandite) FeO·Cr ₂ O ₃ (Chromite)	—
E-1*	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (Mullite) Fe ₂ SiO ₄ (Fayalite) MnSiO ₃ (Rhodonite) FeO·Cr ₂ O ₃ (Chromite) CrN (Chromium Nitride)	—
SKF-2	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (Mullite) Fe ₂ SiO ₄ (Fayalite) MnSiO ₃ (Rhodonite) FeO·Cr ₂ O ₃ (Chromite)	—

*: Residue extracted by dilute sulfuric acid.

** : Electrolytic isolation residue.

しており、Al 量の少ない供試材においては Fe₂SiO₄ (Fayalite) などのケイ酸塩、Al 量が約 0.010%あるいはそれ以上の供試材においては α -Al₂O₃ (Corundum)、3Al₂O₃·2SiO₂ (Mullite) および Al₂O₃·SiO₂ (Sillimanite) などのアルミノ・ケイ酸塩が認められ、酸化物系介在物の結晶構造は溶鋼の脱酸条件によつて著しく影響されるが、各供試材の溶製法にはほとんど関係ないことがわかる。しかしながら先に述べたように酸化物系介在物の量ならびに分布状態におよぼす溶製法の影響はかなり大きい。また 6N 硫酸抽出残渣について X 線回折および電子線回折をおこなつた結果、明瞭な CrN の回折線が



Photo. 2. Electron micrograph and diffraction pattern of the chromium nitride obtained in the residue extracted by dilute sulfuric acid.

認められた。Photo. 2 は CrN の微細な針状結晶と、その電子線回折像の 1 例を示したものであり、軸受鋼中に析出するクロムの窒化物は NaCl 型の立方格子をもつた CrN であることを認めた。

IV. 結 言

軸受鋼中の非金属介在物に関する研究の一環として、軸受鋼 (SUJ-2) 中の介在物についてその組成、形態、物理化学的特性、分布ならびに析出状態などを調べた。その結果を要約するとつぎのとおりである。

1. 軸受鋼の溶製過程における脱酸条件は酸化物系介在物に質的变化をあたえる重要な因子であり、酸化物系介在物の結晶構造は溶鋼成分とその脱酸条件によつてほぼ決定される。一方介在物の量ならびに分布状態を支配する重要な因子は軸受鋼の溶製方式である。すなわち、

2. 消耗電極式アーク再溶解材は通常の造塊材 (塩基性電弧炉溶製-大気中造塊材) に較べてかなり少なく、清浄であり、連続造塊材では介在物の量は通常の造塊材と変りないが、概して小さく、しかも均一に分布している傾向がある。なお本実験に供したスウェーデン材についてはその溶製履歴は明らかでないが、清浄鋼という立場からいえば消耗電極式アーク再溶解材についていることは注目に値する。

3. 軸受鋼材中には窒化物として NaCl 型の窒化クロム CrN が析出することを確認した。

文 献

- 1) 西原, 八木, 成田, 栗原: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1733
- 2) 加藤: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1659
- 3) Yu. A. SHUL'TE et al: Stal (in English), (1960), p. 37
- 4) 牛島清人, 金属学会報, 1 (1962), p. 381
- 5) R. F. JOHNSON, et al: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 196 (1960), p. 414
- 6) 早矢仕, 胡田: 鉄と鋼, 25 (1939), p. 1035

669, 14, 1620, 192, 45, 1620, 197, 22

1543, 422, 8

(130) X線マイクロアナライザーによる鋼中非金属介在物の同定

東北大学選鉱製錬研究所 No. 64292
 工博 三本木貢治・工博 大森 康男
 富士製鉄, 室蘭製鉄所

○沢 井 巖

Quantitative Analysis of Nonmetallic Inclusion of Steel by the Electron Probe Microanalyser.

7P1877~1880
 Koji SANBONGI, Yasuo OMORI and Iwao SAWAI.

I. 結 言

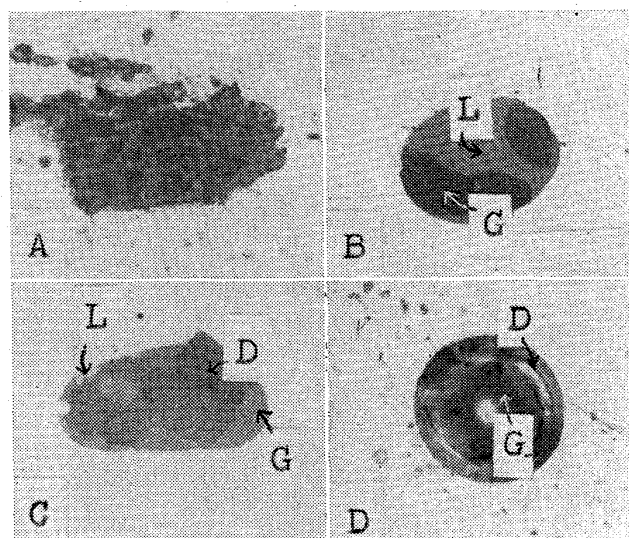
1958 年以降冶金学および鉱物学などの分野において、微小部の分析機器としてX線マイクロアナライザーの利用が重視され、すでに数多くの報告がなされている。当所においても日立製作所製 XMA-4 型マイクロアナライザー (以下 EPMA と呼ぶ) を用い、当所の供試々料の特殊性を考慮した応用試験計画にもとずき各種の測定を行なってきた。この間 i) 10kV までの低加速電圧の採用. ii) 試料電子電流を高めるための電子銃傾斜装置の採用. iii) 同じく電子電流密度を高めるための電子銃および陽極の幾何学条件の改良. iv) 試料微動装置の改良. などを行ない、かなりの性能向上を得ている。本報告はこの試験計画の一環として試みた鋼中非金属介在物の同定結果について述べる。

II. 供 試 々 料

供試々料は富士製鉄室蘭製鉄所より提供された鋼中介

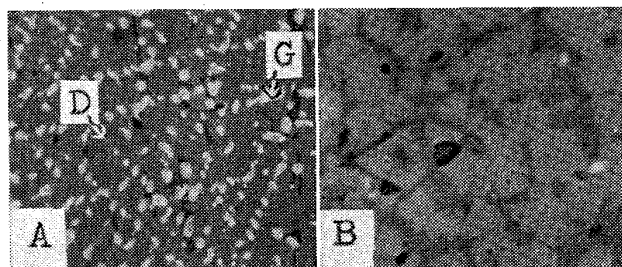
在物とスライム法による抽出介在物で、その大部分は同所の研究報告として本誌に発表されている^{2)~4)}。

試料の製鋼造塊条件を Table 1 に示す。鋼中非金属介在物試料の採取位置は 52A が鋼塊頭部、11-1, 58A, 11B が底部である。これらの試料をエメリー紙およびバフ研磨(アルミナ乳剤)したのち、顕微鏡観察を行なった。その結果 Photo. 1 A~D に示すとき介在物が認められる。一方スライム法による抽出介在物は INI-5 お



(A) 11-1, (B) 52A, (C) 58A, (D) 11B ×400(1/1)
 L=Light grey phase, G=Grey phase, D=Dark grey phase.

Photo. 1. Non-metallic inclusions in steels.



(A) INI-5, (B) INI-8 ×400(1/1)
 L=Light grey phase, G=Grey phase, D=Dark grey phase.

Photo. 2. Isolated non-metallic inclusions.

Table 1. Chemical analysis of ladle and the deoxidation practice of tested ingot.

Sample	Type of steel	Chemical analysis of ladle %					Dioxidizer for ladle g/t		Dioxidizer Al for mold g/t	Weight ingots of t	Taken position
		C	Mn	Si	P	S	Fe-Mn	Al			
11-1	Rimmed	0.07	0.29	0.01	—	0.020	2790	10	472	14.2	Bottom of ingot
52A	"	0.068	0.275	0.005	0.007	0.031	3925	105	103	14.6	Top of ingot
58A	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Bottom of ingot
11-B	Semi-killed	0.12	0.40	0.040	—	0.025	Fe-Mn: 3430 Fe-Si: 588	78.4	120	15.0	"
INI-5	Rimmed	0.03	0.12	0.002	—	—	—	—	—	0.002	Bottom of ingot
INI-8	Capped	0.08	0.34	>0.01	—	0.016	—	Approx. 100	Approx. 100	14.1	Slab