

© 1983 ISIJ

ころがり疲れによつて生成した板状炭化物の諸性質 論文

坪 田 一 一*

Some Properties of Platelike Carbides Generated by the Rolling Contact Fatigue

Kazuichi Tsubota

Synopsis:

A study has been made on the characteristics of the platelike carbides formed under the rolling track during the thrust type rolling fatigue tests. By EPMA analysis, chemical shift measurements by EPMA of C-K bands, and electron microscope observations, the platelike carbides are found to be cementites and ϵ carbides formed independently at a ratio of 1 to 1.

EPMA analysis shows that concentrations of Mn and Cr in the platelike carbides are the same as in the matrix. The platelike carbides, cementites or ϵ carbides, are etched dark by alkaline sodium picrate in similar tone. When heated to 800°C, the platelike carbides dissolve into the matrix as the spheroidized cementites do.

1. 緒 言

スラスト型ころがり疲れ試験機¹⁾(以下スラスト試験機, その試験片をスラスト試験片と記す)によつてころがり疲れ試験(以下スラスト試験と記す)を行うとスラスト試験片に生じたはく離の直下に板状の炭化物状組織(これを前報²⁾と同様板状炭化物と記す)が生成する。

スラスト試験片にはすでによく知られている Dark etching constituent(D.E.C.)^{3)~7)}や White etching constituent(W.E.C.)^{7)~12)}などのマイクロ組織変化も生成するが, スラスト試験の場合これらのマイクロ組織変化ははく離の直接原因にはならず, 上述の板状炭化物がはく離と最も密接な関連を有し, はく離の約 80% はこれを起点として生ずる²⁾。

板状炭化物は転動面から最大せん断応力作用域にかけて存在する酸化物系介在物などの応力集中域に主として生成し¹³⁾, そのかたさは約 Hv 1300 であり²⁾, 軸受鋼のマルテンサイト中の炭素量よりかなり多くの炭素を含んでいる¹⁴⁾。このことは板状炭化物の生成にはころがり応力による炭素の拡散と酸化物系介在物の存在という二つの要因が関与することを示している。

ころがり疲れ試験中に転動面下に炭化物が生成することはすでに J.A. MARTIN ら⁹⁾, H. SWAHN ら¹⁵⁾, R. ÖSTERLUND¹⁶⁾ら, K. FUJITA¹⁷⁾らなどによつて報告されているがこれらのどの報告にも明確な化学組成や結晶構造は示されていない。

スラスト試験において生成した板状炭化物は上述の報告に見られる炭化物よりかなり大きいことと, 生成形態がかなり異なるので, その組成や結晶構造を解明することには大いに興味がある。またスラスト試験における寿命(はく離までの応力総くり返し数, 以下同じ)と実用軸受の寿命が定性的によく一致する⁸⁾といわれているのでスラスト試験における寿命を決定する板状炭化物の組成および構造などが解明できればころがり疲れ強さを改善するための知見が得られる可能性もある。

そこで本実験では板状炭化物の組成をX線マイクロアナライザーで分析し, その結晶構造を電子顕微鏡による電子線回折により解析した。さらに板状炭化物の場合その結晶構造の同定は電子線回折のみでは不十分と考えられるのでX線マイクロアナライザーによるCのケミカルシフト測定を行い電子線回折結果と比較した。またピクリン酸ソーダによるマイクロ腐食時の色調の変化を観察し板状炭化物の簡易同定法としてのピクリン酸ソーダ腐食の可能性を調査した。さらに板状炭化物とマトリックス中に分散する球状セメントイトとの性質の差異を知る一つ的手段として高温加熱実験を行った。

2. 試料および実験方法

2.1 供試材

本実験で用いたスラスト試験片の鋼種は 1.0%C-1.4%Cr 鋼, 1.0%C-1.6%Cr 鋼, 1.0%C-0.75%Si-1.4%Cr 鋼, 1.0%C-1.5%Si-1.4%Cr 鋼, 0.9%C-1.25%Cr

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 5 月 25 日受付 (Received May 25, 1982)

* 山陽特殊製鋼(株)技術研究所 (Technological Research Laboratories, Sanyo Special Steel Co. Ltd., 3007 Nakajima Shikama-ku Himeji 672)

鋼である。これらをスラスト試験片に加工した後、焼入れ、焼もどしによりそのかたさを HrC 62~63 に調整した。本実験ではこれらのスラスト試験片のはく離の直下に生成した板状炭化物について種々の調査を行つた。

ころがり疲れ試験条件についてはすでに報告²⁾したのでここでは省略する。

2.2 X線マイクロアナライザー分析

X線マイクロアナライザー(島津製, ARL-7型, 以下 EPMA と記す)により板状炭化物の定量分析を行つた。分析時, 研磨のままでは板状炭化物の位置を明確に観察することができないので, 分析前にピクラルルによつて試験片を腐食した。

EPMA 分析の際の標準試料として, Fe, Mn, Cr についてはそれぞれの純金属を用いたが, C 分析には軸受鋼塊中に生成する巨大炭化物 ($(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$)¹⁸⁾ を用い, N 分析には S45C のガス窒化層を用いた。巨大炭化物中の C 含有量は約 6.7% であるから EPMA 分析時の巨大炭化物からの C-K α 線のピーク高さ と板状炭化物からのそれとの比によつて板状炭化物中の C 含有量を求めた。この場合 C-K α 線の Fe と Cr の吸収補正量の差については実質的に問題にならないと判断し吸収補正は行わなかつた。

一方ガス窒化した S45C の窒化物層は表面側では X 線回折によれば γ' -Fe $_4$ N + ϵ -Fe $_{2-3}$ N であつたが, ϵ -Fe $_{2-3}$ N の回折線の強度が弱かつたこととガス窒化物層の地鉄直近は主として γ' -Fe $_4$ N¹⁹⁾ であるから, 地鉄直近の窒化物層から得られる N-K α 線のピーク高さを約 6% の N (γ' -Fe $_4$ N 中の N 量) に相当するものとし板状炭化物からの N-K α 線のピーク高さとの比から板状炭化物中の N 含有量を求めた。なお分析に供した窒化物層の全深さは約 8 μ であり窒化物層内の地鉄側の分析位置は地鉄から約 2~3 μ の位置であつたから EPMA の電子ビームは窒化物層内に完全に入つていたと思われる。

C と N に関するこのような標準試料を用いた分析方法は若干厳密さを欠くが, C に関しては純炭素を標準試料にするよりは板状炭化物がそのマイクロ組織観察時の色調とそのかたさ²⁾ からセメンタイトにかなり近い組成を持つと推定されることから標準試料としては巨大炭化物の方が純炭素より適当と考えられ, N については適当な標準試料がないこともあるが C の場合と同様 Fe-N 系化合物の一種である窒化物層を標準試料とすることが適当であると判断した。

2.3 電子線回折

抽出レプリカ法によつて板状炭化物を抽出し電子顕微

鏡(以下 TEM と記す)による電子線回折により板状炭化物の結晶構造を調査した。板状炭化物の抽出には(4% スルホサリチル酸 + 2% 塩化リチウム)メタノール液により電解抽出を行つた。この液は透明であるから電解により板状炭化物が基地面から“突出”してくる様子を電解中に観察することができる。このように基地面から“突出”した状態にした後板状炭化物をアセチルセルローズ膜を用いて物理的にはく離した。その後カーボン蒸着を行いレプリカを作成した。TEM 観察時の電圧は 200 kV である。なおアセチルセルローズ膜で物理的に板状炭化物をはく離する前に走査型電子顕微鏡(以下 SEM と記す)により腐食状態を立体的に観察した。

電子線回折によつて得られた d 値をセメンタイトおよび ϵ 炭化物について報告されている ASTM カードの d 値と比較し結晶構造を決定した。

2.4 C-K band スペクトルのケミカルシフト測定

板状炭化物中の C の K band スペクトルのケミカルシフト^{20)~23)}を EPMA により測定した。測定条件は加速電圧 10 kV, 電流 0.05~0.1 μ A であり X 線回折格子はステアリン酸鉛である。

板状炭化物の C-K band スペクトルと比較する標準試料として EPMA 分析に用いた巨大炭化物と, 1.0% C-1.4%Cr 鋼を 1050°C \times 30' 加熱して球状セメンタイトをすべて固溶させた後 150°C \times 120' 焼もどしにより析出する ϵ 炭化物²⁴⁾を用いた。これら以外の炭化物を標準試料に用いなかつた理由は, 焼入れ, 焼もどしにより HrC 62~63 に調整した軸受鋼中にはこれら二種類の炭化物が含まれていること, 板状炭化物が従来の実験からこれらと同様の炭化物である可能性があると考えられること, 1%C 以下の C と 2% 以下の Cr を含有する鋼中には Fe $_3$ C 以外の安定炭化物が存在しないこと²⁵⁾, 本実験のようなスラスト試験条件下では試験片はあまり高温にはならず²⁾ ϵ 炭化物が γ 炭化物²⁶⁾等に変化することはないと考えられること, などによる。

2.5 ミクロ腐食試験

ピクリン酸ソーダのアルカリ溶液²⁷⁾により板状炭化物を腐食した。この試薬はセメンタイトおよびその他の炭化物を着色し, $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$, $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$ を着色しないといわれている。板状炭化物がこの試薬で着色すれば後者の炭化物との区別が可能であり, ピクリン酸ソーダで着色しない W.E.C. との区別も可能である。

2.6 高温加熱実験

あらかじめピクラルルにより腐食をしてマイクロ組織を観察しておいた板状炭化物を 10⁻⁵ Torr 以下の真空中で加熱し, 常温まで冷却後カーボン二段レプリカ法によ

つて高温加熱後の板状炭化物の変化を観察した。本実験では加熱温度を高めながら断続的に観察した。この場合板状炭化物の周囲には球状セメンタイトが多数分散しているので高温加熱時の挙動をそれらと直接比較することができる。

3. 実験結果

3.1 X線マイクロアナライザー分析結果

EPMAにより板状炭化物組成の定量分析を行った。分析した元素はFe, Mn, Cr, C, Nでありこれら以外の元素は板状炭化物中で検出されなかつた。

Table 1にEPMA分析結果を示す。この結果から板状炭化物中のMnおよびCrの濃度はマルテンサイトマトリックス中のそれとほとんど同じであり、また板状炭化物にはCを5~8%含有するFe-C系と、Cを4~8%, Nを0.5~5%含有するFe-C-N系とが存在することが判明した。なおCとNの分析値に若干変動があるのは板状炭化物の厚さが不足してEPMAの電子ビームが板状炭化物内に完全に入らないものがあるためであろう。

一般に鉄窒化物中のNはCとかなり置換しうるが、鉄炭化物中のCはNとほとんど置換できないといわれている²⁸⁾。また ϵ -Fe₂₋₃(C, N)の場合(C+N)量は最大約11%まで含有される²⁹⁾といわれており、この数値は本実験の場合のFe-C-N系板状炭化物における(C+N)の最大値とほぼ一致している。

本実験の場合板状炭化物生成域の温度がスラスト試験時の潤滑油温である30~31°C以上の著るしい高温(たとえば300°C以上)になるとは考えられない²⁾のでいわゆる χ 炭化物²⁶⁾などはおそらく生成せず、Table 1の分析結果から推定すると板状炭化物はFe₃Cと ϵ -Fe₂₋₃(C, N)であると推定される。また本実験結果から板状炭化物はCとNのみの拡散によつて生成し、Mn, Crな

どの合金元素はころがり疲れ試験中に拡散しないことが判明した。

Table 1の結果はランダムに選んだ板状炭化物に関するものである。この結果によると鋼番A~Cでは両系の炭化物が生成しており同一鋼番の場合でもFe-C系とFe-C-N系とが存在することがわかる。D~Hについては分析数が少ないのでいずれかの系の板状炭化物に分離する傾向を化学成分の差異から考察することは困難であるが、A~Cにおいて両系の板状炭化物が生成していることから考えるとさらに分析数を増せばA~Cと同様両系の板状炭化物が検出されると考えられ、また化学成分的にもいずれかの系に分離すべきものとも考えにくい。このようなことから結局板状炭化物にはFe-C系とFe-C-N系が存在し、Table 1から明らかのようにその生成比率はほぼ1:1であると考えられる。さらに板状炭化物の厚さや長さの大小によつて特定の成分系に分離するという傾向も見られなかつた。なお一つの板状炭化物の組成はほぼ一定であり、同一の板状炭化物内で組成がFe-C系からFe-C-N系に変化するような例は見出せなかつた。

3.2 電子線回折

前述のEPMA分析によりあらかじめ化学成分の判明している板状炭化物の抽出レプリカを作成し、制限視野回折により板状炭化物の結晶構造を解析した。

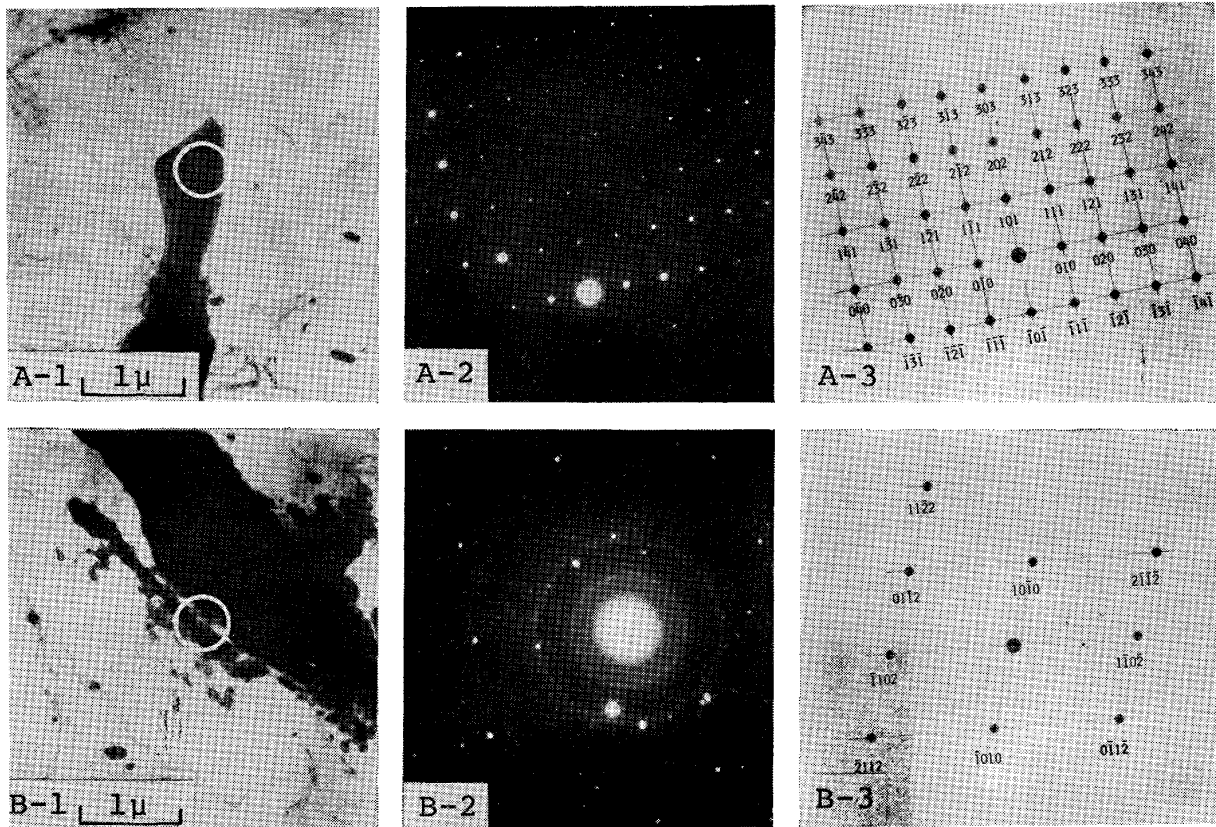
Photo. 1に電子線回折写真の一例を示し、Table 2にそのd値を示す。この結果からFe-C系板状炭化物のd値はセメンタイトのd値に一致し、Fe-C-N系のそれは ϵ -炭化物のそれに一致した。

Photo. 1-Aのセメンタイトに相当する回折パターンは鮮明であるがPhoto. 1-Bの ϵ 炭化物に相当するパターンはあまり鮮明でない。この理由は回折した板状炭化物の厚さが大きく電子線の透過が不十分であつたためと考えられる。またPhoto. 1-B中の ϵ 炭化物に合致する

Table 1. EPMA analysis of platelike carbides.

Steel	T. P. No.	Plate carbides of Fe-C group						Plate carbides of Fe-C-N group							
		Chemical composition of platelike carbides				Mn, Cr content in matrix		Chemical composition of platelike carbides				Mn, Cr content in matrix			
		C%	N%	Mn%	Cr%	Mn%	Cr%	C%	N%	Mn%	Cr%	Mn%	Cr%		
A	1	7.65	0	0.31	0.88	0.34	0.90	A	13	5.17	1.58	0.33	0.92	0.34	0.90
A	2	6.19	0	0.32	0.90	"	"	A	14	7.19	1.50	0.30	0.87	"	"
B	3	5.10	0	0.30	0.87	"	"	B	15	5.45	0.67	0.29	0.91	"	"
B	4	5.01	0	0.29	0.88	"	"	B	16	6.56	0.75	0.34	0.85	"	"
C	5	5.80	0	0.34	0.87	0.38	0.92	B	17	4.01	4.21	0.37	0.83	"	"
C	6	5.67	0	0.40	0.85	"	"	C	18	4.46	3.75	0.40	0.90	0.38	0.92
C	7	6.34	0	0.35	0.95	"	"	C	19	6.19	2.08	0.34	0.94	"	"
C	8	5.58	0	0.42	0.94	"	"	F	20	5.83	0.50	0.30	0.90	0.33	"
C	9	6.56	0	0.36	0.89	"	"	G	21	4.70	0.50	0.35	0.90	0.31	0.94
D	10	6.75	0	0.30	1.10	0.34	1.03	H	22	8.36	2.25	0.40	0.86	0.44	0.81
E	11	5.83	0	0.31	0.94	0.33	0.92	H	23	6.30	4.72	0.40	0.85	"	"
E	12	4.88	0	0.35	0.88	"	"	—	—	(5.85)	(2.05)				
\bar{x}		(5.95)	(0)												

*Chemical composition of steel used : A, B, C, F : 1% C-1.4% Cr steel, D : 1% C-1.6% Cr steel, E : 1% C-0.75% Si-1.4% Cr steel, G : 1% C-1.5% Si-1.4% Cr steel, H : 0.9% C-1.25% Cr steel



A : 6% C, Cementite, B : 6% C-2% N, ϵ -Fe₂₋₃ (C, N)
 A-1, B-1 : microstructure, A-2, B-2 : Electron diffraction pattern, A-3, B-3 : Indexing of diffraction pattern
 Photo. 1. Microstructure and electron diffraction pattern of platelike carbides.

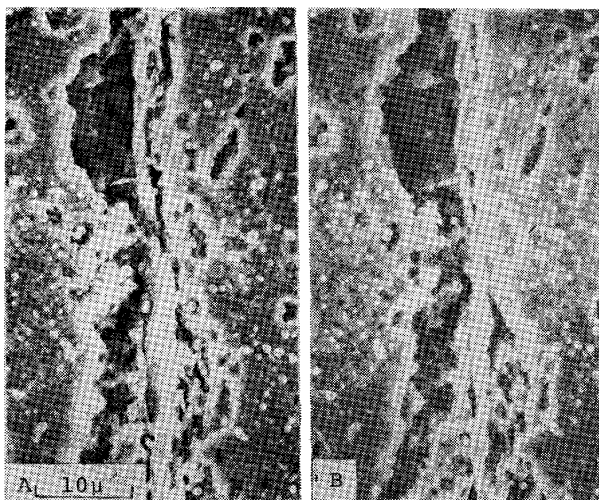


Photo. 2. A stereopair of platelike carbide after electroetching.

スポット以外のものについても解析し、一応セメンタイトと考えられたが明確ではなかつた。

板状炭化物が“板状”であることはミクロ組織観察からも明らかであるが本実験における抽出レプリカ作成中の電解腐食状態で板状炭化物を SEM により立体的に直接観察した。Photo. 2 は SEM による板状炭化物の立体写真である。これによれば板状炭化物の周辺は電解腐

Table 2. *d*-spacings of platelike carbides.

Fe-C (photo. 1-A)		Fe-C-N (photo. 1-B)	
Experimentally determined, Å	ASTM card No. 6-0688, Å	Experimentally determined, Å	ASTM card No. 6-0670, Å
2.55	2.544	2.41	2.38
3.78	3.756	1.59	1.60
3.04	3.022	1.16	1.16
2.12	2.106	0.84	0.83
1.77	1.762		
1.56	1.546		
1.22	1.213		

食によつて鋭くえぐられ板状炭化物が“板状”に突出している様子がわかる。

制限視野回折の結果のみで板状炭化物の結晶構造を同定することは不可能ではない。しかし多くの板状炭化物を観察するとしばしば板状炭化物に球状炭化物 (SUJ-2 の場合セメンタイト + ϵ 炭化物) が附着しているように観察されるものが多い。板状炭化物はかなりの厚さを有し、電子線回折時電子線はその周辺しか透過しないため制限視野回折の際板状炭化物に附着した炭化物からの回折像と板状炭化物自体からのそれとを区別することができない。Photo. 1-A ではこのようなことはないと思われるが Photo. 1-B ではこのようなことが考えられる。このような意味で制限視野回折のみで板状炭化物の結晶構造を固定することには若干無理がある。

また EPMA によつて分析した板状炭化物の抽出レプリカを作成する際、分析位置と全く同一場所の抽出レプリカを作成することは実験技術的に事実上不可能と思われる。ここに示した実験例は EPMA によつて分析した板状炭化物を抽出し、抽出の前後の光学顕微鏡によるミクロ観察結果から目的とした板状炭化物がミクロ試料から消失し、かつレプリカ上にはほぼそれに該当すると思われる板状炭化物が付着しておればレプリカ上の板状炭化物が目的としたものに該当すると考えて電子線回折を行った結果である。したがつて EPMA 分析位置と電子線回折位置の厳密な意味での対応は困難と思われる。ただし板状炭化物とマトリックスに分散する球状炭化物をレプリカ上で混同することはミクロ組織の差異が明確であるからありえない。

板状炭化物の場合電子線回折による結晶構造の同定にはこのような問題点が存在するので次節で述べる C-K band スペクトルのケミカルシフト測定を行い電子線回折結果と比較することとした。

3.3 C-K band スペクトルのケミカルシフト測定

ケミカルシフト測定では結晶構造を直接同定することはできないが、同一元素の化学結合状態の差異を知ることができる。また EPMA によるケミカルシフト測定では EPMA によりあらかじめ化学成分のわかっている場所でのピークシフトを求めることができる。さらに本実験のように化学成分が判明しており結晶構造もおおよそ推定できるような場合には結晶構造が明らかな標準試料からのピークシフトと結晶構造が明らかでない物質からのそれとを比較してその類似性から結晶構造を推定することは可能と思われる。

標準試料として 2.4 に述べたように Fe_3C には軸受鋼塊中の巨大炭化物を用い、 $\epsilon-Fe_{2-3}(C, N)$ には軸受鋼の焼もどしによつて生じた ϵ -炭化物を用いた。な

お Fe_3C の場合巨大炭化物中の Cr が C-K band スペクトルに影響を及ぼすかもしれないが本実験では Fe_3C と $(Fe, Cr)_3C$ の C-K band スペクトルはほぼ同じであると仮定して実験した。

Table 3 に板状炭化物、巨大炭化物、 ϵ 炭化物およびグラファイトの C-K band スペクトルのピーク波長の測定結果を示す。板状炭化物のケミカルシフトの測定位置は板厚のほぼ中央である。板状炭化物のピーク波長がグラファイトのそれから著しくずれていることにより板状炭化物中の C がグラファイトではなく何らかの化学結合状態にあることがわかる。また Fe-C 系と Fe-C-N 系でのピーク波長はグラファイトと巨大炭化物の間の差よりかなり接近しており、ピーク波長の決定においても実験手法上の困難さがともなうため Table 3 ではピーク波長が多少重なるものもあるがそれぞれの系の平均ピーク波長は分離しており、それぞれの系の板状炭化物中の C が異なる化学結合状態にあると考えてよいであろう。これら両系の C の回折ピーク波長を比較に用いた $(Fe, Cr)_3C$ および ϵ 炭化物のそれらと比較すると Fe-C 系は $(Fe, Cr)_3C$ のピーク波長と、Fe-C-N 系は ϵ 炭化物のそれらにはほぼ合致していることがわかる。

この結果から Fe-C 系板状炭化物中の C は Fe_3C 中の C の結合状態と、Fe-C-N 系では ϵ 炭化物中の C のそれとほぼ同じであり、これらの化学結合状態の類似性から推定される板状炭化物の結晶構造は Fe-C 系は Fe_3C であり Fe-C-N 系は $\epsilon-Fe_{2-3}(C, N)$ である。

しかし、ケミカルシフトの測定には前述のような問題が含まれているのでこの結果のみから Fe-C 系が Fe_3C であり Fe-C-N 系が $\epsilon-Fe_{2-3}(C, N)$ であると決定することには若干問題があるが、この結果は EPMA 分析による推定結晶構造と電子線回折による結果とも一致しており、これらを総合的に判断すると Fe-C 系板状炭

Table 3. Peak wavelength of carbon K-emission spectrum from platelike carbides (EPMA State Analysis),

Fe-C Group					Fe-C-N Group				
Steel	T. P. No.	EPMA analysis		Peak wavelength (Å)	Steel	T. P. No.	EPMA analysis		Peak wavelength (Å)
		C%	N%				C%	N%	
A	1	7.65	0	44.576, 44.614	A	13	5.17	1.58	44.670, 44.632
B	3	5.10	0	44.624	C	18	4.46	3.75	44.685
C	7	6.34	0	44.655	C	19	6.19	2.08	44.645
C	8	5.58	0	44.622, 44.614	H	22	8.36	2.25	44.659, 44.689
D	10	6.75	0	44.642	H	23	6.30	4.72	44.683
(mean)					(44.621)				
					(44.662)				

Peak wavelength of carbon K-emission;
 experimentally: Big carbide ($(Fe, Cr)_3C$): 44.601 Å
 ϵ -carbide: 44.678 Å
 Graphite carbon: 44.929 Å
 Reference (23): Fe_3C : 44.56 Å
 Graphite carbon: 44.85 Å

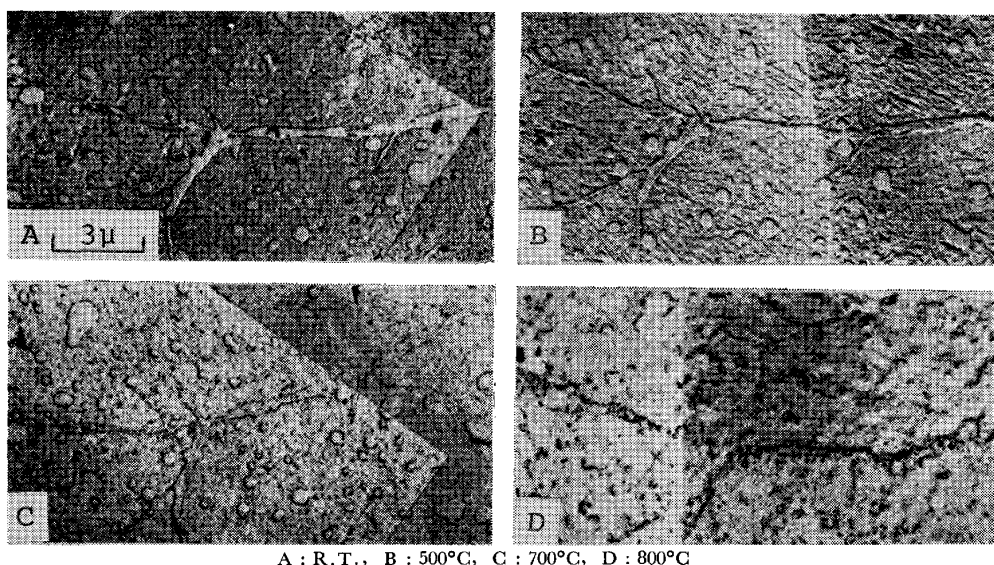


Photo. 3. Changes in microstructure of platelike carbide during high temperature heating. (holding time : 30 min)

化物は Fe_3C であり, Fe-C-N 系は $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C}, \text{N})$ であると考えてよいであろう.

3.4 ミクロ腐食試験結果

以上のように板状炭化物がセメンタイトまたは $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C}, \text{N})$ であることが判明したのでピクリン酸ソーダ²⁷⁾によるミクロ腐食試験を行いそれらのミクロ腐食時の色調を調査した. この実験ではセメンタイト系と $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C}, \text{N})$ 系の板状炭化物を試験したがいずれも黒色を呈し, 同様の色調を示した.

このようなミクロ腐食試験では板状炭化物がセメンタイトなのか $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C}, \text{N})$ なのかを区別することはできない. しかし転動面直下に生成する前報²⁾の Photo. 3 に示したような板状に発達した組織変化がマトリックス中の球状セメンタイトと同様の色調を有しており, ピクリン酸ソーダで黒色になればそれは板状炭化物であると判断してよいと考えられる. したがって, ピクリン酸ソーダ腐食法は板状炭化物の簡易判定法として使用できる.

3.5 高温加熱実験結果

板状炭化物の常温でのかたさは球状セメンタイトのそれとほぼ等しいことはわかっているが高温での性質についてはまだ明らかになっていない. そこで板状炭化物を高温に加熱し, その周辺に分散する球状セメンタイトのマトリックスへの固溶挙動を比較した.

Photo. 3 はピクリン酸ソーダによる腐食により黒化することが確認された 5 コの板状炭化物を再研磨し, 500~800°C における高温でのマトリックスへの固溶挙動を調査したうちの一例である. 本実験では 5 コの板状炭化物はほぼ同様の固溶挙動を示した. これによると

500°C ではミクロ組織的な変化はほとんどないが 700°C ではマトリックスに微小な球状セメンタイトが析出しはじめており板状炭化物もやや輪郭がくずれはじめ, 800°C では球状セメンタイトとともにマトリックスへ固溶している.

なお本実験では大型の板状炭化物はしばしばクラックをとともなうためレプリカ作成が困難な場合があるので比較的小型の板状炭化物を用いたので EPMA 分析は行っていない. しかし板状炭化物は前述のように $\text{Fe}_3\text{C} : \epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C}, \text{N})$ の比がほぼ 1 : 1 であることと, $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C}, \text{N})$ の場合高温加熱によりセメンタイトに変化するから²⁶⁾, いずれの場合も高温ではほぼ同様の挙動を示すと考えられる.

以上の実験から板状炭化物は Fe_3C の場合も $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C}, \text{N})$ の場合も高温ではセメンタイトとほぼ同様のマトリックスへの固溶挙動を示すことが明らかとなった.

4. 考 察

本実験の結果ころがり軌跡直下に生成する板状炭化物は Fe_3C と $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C}, \text{N})$ に相当する二種類の炭化物であることが判明した. 両者の生成比率はほぼ 1 : 1 であり, ピクリン酸ソーダによつて黒色に腐食される様子も両者はほぼ同様であり, 高温加熱時のマトリックスへの固溶挙動もほぼ同様であった.

またはく離の大部分は板状炭化物を起点とし²⁾, その板状炭化物が Fe_3C と $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C}, \text{N})$ である比率が 1 : 1 であるからいずれかの炭化物においてはく離が起る頻度が高いということはないようである.

現時点では Fe_3C と $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C}, \text{N})$ の二種類の板状

炭化物が生成する機構は不明である。特に同一化学成分のスラスト試験片において両系の炭化物が生成することは鋼中での微妙なCやNの偏析等（ただしこれを実験的に証明することはおそらく不可能であるが）が関係している可能性もある。

本実験の供試材はおよそ0.02%のSol. Alと0.08%のNを含んでいる。このような軸受鋼を830°Cから焼入した場合のマルテンサイト中の固溶NをDARKENの式³⁰⁾を用いて計算するとおよそ0.002~0.003%程度となり残余のNはAINとして固定されていることになる。この計算値は焼入した軸受鋼中のAINの分析結果から逆算したN量とほぼ一致する。 ϵ -Fe₂₋₃(C, N)系の板状炭化物に含まれるNはころがり疲れ試験中に大気中のNが潤滑油を通して侵入したものと考えられないし、潤滑油自体から侵入することもないと考えられるのでマルテンサイト中の固溶Nがころがり応力下で拡散したものと考えるべきであろう。

すでに報告¹³⁾したように板状炭化物は P_{max} が500 kgf/mm²の場合、約10⁶回の応力くり返しで生成しはじめるから1回の応力くり返しごとのNとCの拡散速度はかなり大きいはずである。

本実験ではころがり疲れによつて転動面下に炭化物が生成することが明確になつた。しかしころがり疲れ試験中に炭化物もしくは炭化物状組織が転動面下に生成することについてはすでにいくつかの報告^{5) 9) 16) 17) 31)}がなされているが、その組織の結晶構造、組成などについては十分明確にはなされていないようである。これらのうちには本実験の板状炭化物とはその生成形態が明らかに異なり、その生因も異なると考えられるものが多いが、いずれにせよ生成する炭化物もしくは炭化物状組織が小さいことと転動面下という特定の位置にしか生成しないため電子線回折等に供する試片の作成が困難なことが結晶構造や組成を明確にできない理由であろうと思われる。

本実験で行つたC-K band スペクトルによるケミカルシフト測定はそれのみで結晶構造を知ることはできないが、あらかじめ化学成分がわかっている物質の場合、結晶構造のわかっている同一化学成分の標準試料からのケミカルシフトとの比較により未知物質の結晶構造を推定することができる。またある程度以上の大きさを有する析出物ならば定量分析とケミカルシフト測定が同一場所で行けるといふ利点があり本実験の板状炭化物のように抽出レプリカや薄膜試料を作成することが困難でありかつ他の実験手法によりあらかじめ構造がある程度推定できるものに関しては有効な実験手段として使用できる。

なお3.2で述べたように板状炭化物には球状炭化物が付着しているものがしばしば観察される。板状炭化物の外周に明瞭に付着している場合は付着した炭化物の化学構造は変化していないと考えられるが、球状炭化物が結果的に板状炭化物中へとり込まれた場合には、EPMA分析、ケミカルシフト測定、電子線回折などの実験結果を総合的に判断するととり込まれた炭化物と板状炭化物の間で相互拡散が起こり、結果的に均一な炭化物相が形成されたのであろうと推考される。

5. 結 論

本実験の結果次の結論が得られた。

- 1) 板状炭化物はFe₃Cと ϵ -Fe₂₋₃(C, N)に相当する二種類の炭化物である。またそれらの生成比率はほぼ1:1である。
- 2) 板状炭化物中のMnとCrの濃度はマルテンサイトのそれとほぼ同様であり、板状炭化物の生成はころがり応力によるCとNの拡散によることがわかつた。
- 3) 板状炭化物がFe₃Cである場合も ϵ -Fe₂₋₃(C, N)である場合もマイクロ組織的には同様の色調を有し、ピクリン酸ソーダによる黒化状況も同様であつた。
- 4) 板状炭化物の高温加熱時のマトリックスへの固溶挙動はマトリックス中の球状セメントのそれと同様である。

最後に本研究に対し多大の御支援、御指導をいただいた山陽特殊製鋼株式会社副社長上杉年一博士、同専務取締役小柳 明博士、同技術研究所前所長石原晟好氏、同所長多田 強氏、同次長坂上高志氏、および本研究の遂行に当り御協力いただいた方々に厚く感謝いたします。

なお、本研究のEPMA分析、および状態分析は(株)島津製作所をお願いした。記して謝意を表します。

文 献

- 1) 上野 学, 中島宏興, 池田定雄: 鉄と鋼, 46 (1960) 3, p. 344
- 2) 坪田一: 鉄と鋼, 68 (1982) 8, p. 1048
- 3) A. B. JONES: Steel (1946) Sept. p. 68
- 4) 仕幸三郎, 岡本一生, 渡辺章三: 鉄と鋼, 54 (1968) 13, p. 1353
- 5) 黒田昌夫: 日本機械学会論文集, 26 (1960) 169, p. 1258
- 6) G. H. VALISCA and V. RASZILLIER: Wear, 19 (1972), p. 1
- 7) K. SUGINO, K. MIYAMOTO, M. NAGUMO, and K. AOKI: Trans. ISIJ, 10 (1970), p. 98
- 8) 古村恭三郎, 平川 清: NSK Bearing Journal (1979) 638, p. 1
- 9) J. A. MARIN, S. F. BORGESE, and A. D. EBERHARDT: Trans. ASME, J. of Basic Engr., 88 (1966), p. 555
- 10) J. L. O'BRIEN and A. H. KING: Trans. ASME,

- J. of Basic Engr., 88 (1966), p. 568
- 11) H. SCHLICHT: HTM, 28 (1973) 2, p. 112
 - 12) R. TRICOT: Production and Application of Clean Steels, (1972), p. 199 [ISI]
 - 13) 坪田一一: 鉄と鋼, 68 (1982) 14, p. 2037
 - 14) 坪田一一: 鉄と鋼, 60 (1974) 4, S 266
 - 15) H. SWAHN, P. C. BECKER, and O. VINGSBO: Metall. Trans., 7A (1976), p. 1099
 - 16) R. ÖSTERLUND, and O. VINGSBO: Metall. Trans., 11A (1980), p. 701
 - 17) K. FUJITA and A. YOSHIDA: Wear, 53 (1979), p. 61
 - 18) 太田隆美, 岡本一生, 中村貞男, 仕幸三郎: 鉄と鋼, 51 (1965) 11, p. 2069
 - 19) 門間改三, 矢島悦次郎: 鉄鋼Ⅲ, 新制金属講座, 新版材料編 (1967), p. 321 [日本金属学会]
 - 20) 白岩俊男: 日本金属学会会報, 11 (1972), p. 806
 - 21) 広川吉之助: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1827
 - 22) 副島啓義, 田中康信: EPMA による状態分析 (島津製作所, EPMA 講習会テキスト)
 - 23) J. E. HOLLIDAY: J. Appl. Phys., 38 (1967), p. 4720
 - 24) H. BORCHERS, and K. DOFFIN: Arch. Eisenhüttenwes., 40 (1969), p. 493
 - 25) V. K. BUNGARDT, E. KUNZE, and E. HORN: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 193
 - 26) 今井勇之進, 小倉次夫, 井上明久: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 726
 - 27) 西沢泰二, 佐久間健人編著: 金属組織写真集, 鉄鋼材料編, 日本金属学会, (1979), p. 98 [丸善]
 - 28) 谷野 満: 第3版鉄鋼便覧, I基礎 (日本鉄鋼協会編), (1981), p. 441 [丸善]
 - 29) F. K. NAUMANN, and G. LANGENSCHIED: Arch. Eisenhüttenwes., 36 (1965), p. 677
 - 30) L. S. DARKEN, R. P. SMITH, and E. W. FILER: Trans. Metall. Soc. AIME, J. Met., 191 (1951), p. 1174
 - 31) 古村恭三郎, 城田伸一, 平川 清: 電気製鋼, 46 (1975) 3, p. 163