

Table 1. Values of the interaction parameter $e_N^{(X)} = \log f_N^{(X)}$ at 1% X.

Alloying element X	e_N^X	Temperature °C	Range of element X (%)	Worker
Ni	0.007	1600~1700	< 5.0	This research LANGENBERG ⁶⁾ KASHYAP, PARLEE ⁷⁾ WENTRUP, REIF ⁵⁾ SAITO ⁸⁾ *2 SANO & MINOWA ⁴⁾ *2
	0.009	1600	< 20.0	
	0.007*1	1700	< 10.0	
	0.002			
	0.005	1600~1650	0~100	
	0.004	1600	< 16.0	
Co	0.005	1600~1700	< 7.0	This research SCHENCK, FROHBERG, GRAF ⁸⁾
	0.0072	1550~1650	< 24.0	
Mo	-0.013	1600~1700	< 7.0	This Research KASHYAP, PARLEE ⁷⁾ SCHENCK, FROHBERG, GRAF ⁸⁾
	-0.0098*1	1700	< 10.0	
	-0.0043	1550~1650	< 18.0	
Cr	-0.057	1600~1700	< 5.0	This research MATOBA & FUWA ²⁾ SAITO ⁸⁾ *2
	-0.045			
	-0.06	1600~1650	< 13.11	
V	-0.11	1600~1750	< 8.0	This research SANO & MINOWA ⁴⁾ KASHYAP, PARLEE ⁷⁾
	-0.19*1	1600	< 3.75	
	-0.095*1	1700	< 10.0	

*1: Calculated from figure in thase paper.

*2: Reproduction from reference²⁾

にもつとも大きくクロム，モリブデンの順序である。

また，以上の各合金元素 1% における熔鉄中の窒素に対する相互作用助係数 $e_N^{(X)}$ を既往の研究結果とともに示すと Table 1 のごとくである。

(昭和35年4月寄稿)

文 献

- 1) 前川，中川：鉄と鋼，46 (1960)，748
- 2) 的場，不破：学振資料 19 委 5593 (1959)
- 3) 斎藤：日本金属学会誌，14 (1950)，p. 1

- 4) 佐野，菱輪：同上，21 (1957)，p. 569
- 5) H. WENTRUP & O. REIF: Arch. Eisenhüttenw., 20 (1949)，p. 359
- 6) F. C. LANGENBERG: J. Metals, Aug. (1956)，p. 1033
- 7) V. C. KASHYAP & N. PARLEE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 212 (1958) p. 86
- 8) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG & H. GRAF: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958)，p. 673

軸受鋼の熱処理過程における炭化物の組成について*

瀬 戸 浩 蔵**

Composition of Cementite during Various Heat-Treatment Processes on Ball-Bearing Steel.

Kōzō Seto

Synopsis:

As the fundamental concept to get the uniform martensite that was effective to the life of ball bearing, the author considered the behavior of cementite during various heat-treatment processes to arrive at the spheroidizing annealed structure on the manufacturing process.

The primary-eutectoid net-work cementite was sharp and the Cr content in it decreased with

* 昭和 34 年 11 月本会講演大会にて発表 ** 山陽特殊製鋼株式会社

the rise of cooling velocity. The diffusion constant was more important factor than the affinity of Cr for C.

When the specimen, of which the matrix was fine sorbitic pearlite, was heated at a temperature between A_1 and A_{cm} transformation point, the non-dissolved cementite changed as follows. At the side of higher temperature of the range it was coarser somewhat and Cr% in it decreased with the rise of temperature and holding time. At the other side Cr% was increased with the holding time. The former the diffusion constant of cementite was effective, the latter the affinity of constructive elements in it.

In case of the specimen with globular cementite was heated at the same temperature, Cr content in the non-dissolved cementite was increased with the temperature, because the cementite with the poor Cr content was dissolved more rapidly.

I. 結 言

高炭素クロム軸受鋼の炭化物について、電解分離法を応用した研究には佐藤、西沢、本田¹⁾、上野、中島^{2,3)}らの報告がある。これらの報告では主として焼ナマシ、あるいは焼入、焼モドシ組織における特殊元素の分配が求められている。また、初析炭化物と共析炭化物の不均質性に言及した^{2, 3}の報告^{4)~6)}もあるが、いずれも M_3C の結晶構造を有し、一般に高温で存在するもののほど Cr の固溶量が大であるとして、おもに炭化物形成元素の親和力から考察が加えられて来た。しかし、これらの炭化物を顕微鏡によつて観察した場合、 A_1 から A_{cm} 変態点の間の炭化物の析出固溶現象は、それぞれの熱処理によつて複雑な様相を示し、炭化物形成元素の親和力よりも、むしろ拡散恒数に大きく影響される場合がある。

一方、使用中のベアリングに生ずる疲労剝離現象は、マルテンサイト基地の強度、すなわちマルテンサイトの組成、構造が重大な要因とされている。定量的な研究は少ないが上野⁷⁾は焼入焼モドシ後の残存炭化物量が6~8%のときに、ベアリングの寿命がもつとも長い結果を得たと報告している。均一で、かつ寿命に対し最適なマルテンサイトを得るためには、(1) 球状化焼ナマシ状態における炭化物の組成と分布・形状、(2) 適切な焼入・焼モドシ操作がきわめて重要となつている。

これらの観点より、高炭素クロム軸受鋼について、熱間加工後の冷却から球状化焼ナマシにいたるまでの各種の熱処理の過程で、炭化物の形状がいかに変化するかを顕微鏡によつて観察した。またそれぞれの各時期から炭化物を電解抽出して組成を求め、熱処理過程における炭化物の挙動についての基礎概念を得るとともに若干の考察を試みた。

II. 供試材ならびに実験方法

供試材は Table 1 の化学成分を有する高炭素クロム

軸受鋼 (SUJ-2) を用い、一部参考のため Cr を含まない高炭素鋼 (SK-3) を併試した。供試片は試験用鋼塊 (250 kg) に 50 時間にわたるソーキングを行なつてから、丸 65 mm に圧延した。偏析がほぼ皆無であることを確認してから、それぞれ所要の寸法に削りだした。

Table 1. Chemical composition of specimens and spheroidized cementite (%)

Steel mark	Specimen				Spheroidized cementite		
	C	Si	Mn	Cr	C	Cr	Mn
SUJ-2	0.99	0.23	0.39	1.45	6.73	7.60	1.59
SK-3	1.06	0.19	0.36	0.02	—	—	—

各熱処理の中間過程より急冷を行ない、光学顕微鏡によつて組織を観察するとともに、炭化物を電解抽出して組成を求めた。電解条件は佐藤らの方式⁸⁾により、予備実験の結果から 0.5N HCl+5% クエン酸を電解液とし、組織に応じて 10~20mA/cm² の電流密度で約 50 時間の電解を行なつた。電解収率は、焼ナマシ状態で 97%, 焼入状態で 75~90% の範囲である。

III. 実験結果ならびに考察

(1) 連続冷却時の初析炭化物

オーステナイトの単相域より、いろいろの速度でそれぞれの温度まで冷却を行ない、共析変態前に水冷処理をして、初析網状炭化物のみを析出させた試料について検討した。

まず、1000°C × 2h のオーステナイト化ののち、10, 50, 100°C/h の 3 とおりの冷却速度で 800°C まで炉冷を行ない、この温度から水冷した。顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。1000°C × 2h のオーステナイト化によつても部分的にわずかに炭化物が残存しているが、以後冷却速度の大きいほど結晶粒界に鮮明な網状炭化物が析出している。通常、圧延後の空冷によつてもさらに鮮明に析出するから、 A_{cm} ~ A_{r1} を横切る短い時間の間に生成す

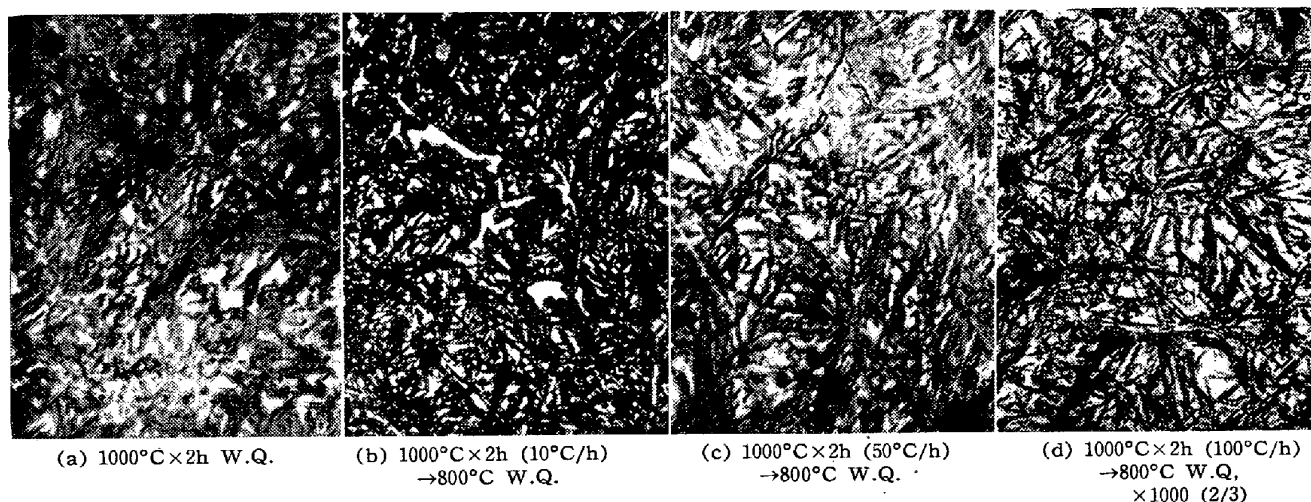


Photo. 1. Primary-eutectoid net-work cementite in various cooling velocities from single austenite phase.

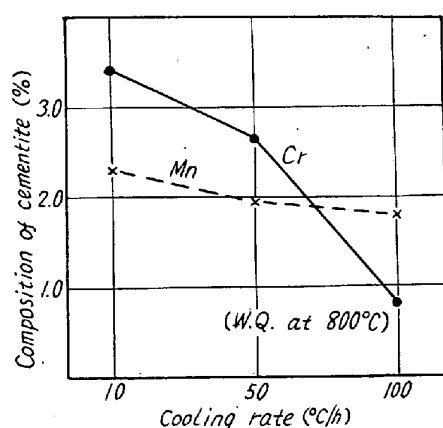


Fig. 1. Composition of cementite at continuous cooling process from austenitizing temp. 1000°C.

るきわめて成長の容易な炭化物である。Fig. 1はこの初析網状炭化物を電解抽出して求めた組成を示す。冷却速度の増すにつれて Cr 固溶量の減少がいちじるしく、Mn は左程でない。

つぎに 950°C × 2h のオーステナイト化ののち、冷却速度を 10°C/h および 50°C/h に一定として、水冷開始温度を共析変態前の 850, 800, 750, 725°C の 4 とおりに変化した。結果の詳細は省略するが、水冷開始温度の下るにしたがつて網状炭化物の析出量は増すが、鮮明さには差がなくまた炭化物中の Cr, Mn 量も大差がない。

以上の結果より、オーステナイトの単相域より連続冷却によつて析出する初析網状炭化物の組成は、おもにその冷却速度に影響される。炭化物形成元素である Cr, Mn の固溶量は、各温度での平衡値に比べてきわめて少なく平衡状態図からの概念は必ずしも適用できない。網状炭化物は、Acm 点以下への冷却によつて過飽和となつた C がまず拡散の容易な結晶粒界に核として析出し、さら

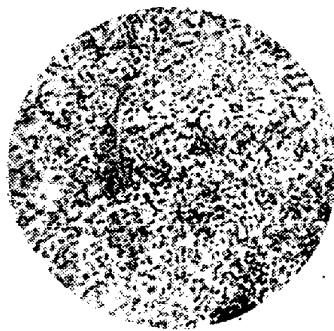
に拡散恒数の大きい C が凝集して網状にまで成長するものであろう。この場合、オーステナイト中の Cr, Mn は C との親和力は Fe よりも大きい、C に比べて拡散恒数がいちじるしく小さいため、炭化物中に充分置換固溶できないものと考えられる。たとえば、Cr のオーステナイト中の拡散恒数は、C のそれに比べて $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 倍と推定され、平衡組成に達するには異常に長時間を必要とする。したがつて、初析網状炭化物中への Cr, Mn の置換固溶は、オーステナイト単相域よりの冷却速度の大きいほど、また拡散恒数の小さい元素ほど少ない。このことより圧延後の空冷時、共析変態によつて結晶粒内に析出する fine sorbitic pearlite は、過飽和となつた C が親和力の強い Cr と結合した、初析炭化物に比べて Cr に富む炭化物であることが推論される。

(2) As roll 材をオーステナイト化した場合の未溶解炭化物

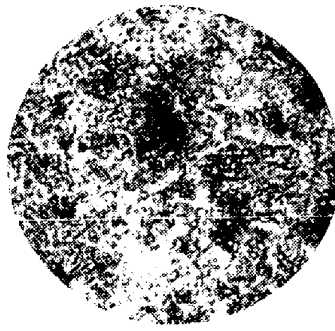
初析網状炭化物および共析層状炭化物と fine sorbitic pearlite の混在組織である As roll 材を徐々に昇温しながら (150°C/h) $Ac_1 \sim A_{cm}$ 間の各温度から順次急冷した。

顕微鏡観察により、 Ac_1 点を越えるとまず層状炭化物がオーステナイトに溶解し、ついで網状炭化物が溶解しはじめるとともにソルバイト状炭化物も溶解する。しかし $Ac_1 \sim A_{cm}$ 間の温度に保持すると、平衡状態で残存する炭化物は、高温ほど、また長時間保持するほど徐々に凝集成長を示す。この残存炭化物は、必ずしも network の痕跡を示しておらず、初析網状炭化物が凝集して球状化したものばかりでなく、ソルバイト状炭化物の凝集も認められる。Photo. 2 に顕微鏡組織例を示す。

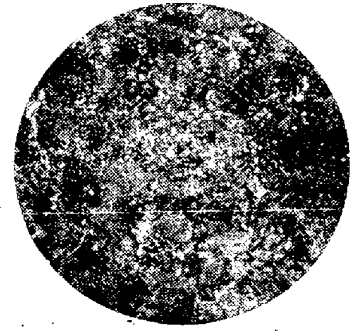
この機構を考察するためつぎの処理を行なつた。 Ac_1



(a) 820°C×1h A.C.



(b) 840°C×1h A.C.

(c) 860°C×1h A.C.
×600 (2/3)Photo. 2. Non-dissolved cementite when as-rolled specimen was heated at a temperature between A_1 and A_{cm} transformation point.

～ A_{cm} 間の温度として 820, 840, 860°C を選び as roll 材をそれぞれ昇温直後, 1 h, 6 h 保持ののち, 空冷した試片より炭化物を電解抽出して組成を求めた. 結果を Fig. 2 に示す. オーステナイト化温度の高いほど, また時間の長いほど, すなわち顕微鏡的に残存炭化物の大きいほど

Cr の固溶量が低い. これは後述するごとく球状化焼ナマシ材をオーステナイト化した場合と傾向が逆になっている. ただし Fig. 2 の Cr 量は, 実験の都合上空冷した試片より電解抽出しているため全般に高い.

Fe-C 系において炭化物のオーステナイトへの固溶は Arrhenius の拡散式をほぼ満足するとされている. 炭化物形成元素の Cr, Mn を含む軸受鋼の炭化物では, 単に拡散現象ばかりでなく, 炭化物の分布, 界面エネルギー, 構成元素の親和力および拡散の活性化エネルギーなどが影響する複雑な現象である. A. A. GOLESTANCH⁹⁾ G. MOLINDER¹⁰⁾, 川口¹¹⁾ らは, いろいろの炭化物のオーステナイトへの固溶を顕微鏡によつて観察し, sorbitic, pearlitic, globular の順に難溶であると報告している. いずれにしても, 表面曲率の大きい炭化物は固溶が速かであるに対し凝集が困難であり, また Cr は親和力が大きく, オーステナイト中における拡散の活性化エネルギーも C のそれよりはるかに大きいから, Cr の固溶量の多い炭化物ほど溶解し難いはずである.

本実験では, まず層状炭化物の溶解が観察され, つい

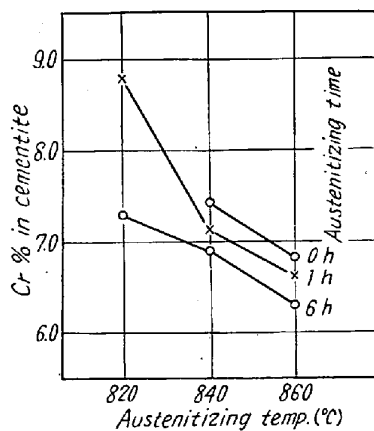


Fig. 2. Cr% in cementite at various austenitizing temp. and time. (As-rolled specimen)

て前節で求めた Cr 固溶量の少ない網状炭化物が溶解しはじめる. 一方, 同時に残存しているのが明瞭に認められる sorbitic pearlite は, 比較的大きなまた Cr 固溶量の多い難溶のものであろう. つぎにこれらの温度に保持中に溶解する炭化物とは逆に凝集成長する炭化物は, 保持中のわずかな温度の上下 (本実験では約 $\pm 5^\circ\text{C}$) によつて, Cr の固溶量少なく表面曲率の大きい溶解しやすい炭化物がオーステナイトに固溶し, この C が表面曲率の小さい炭化物にふたたび凝集析出する現象が繰返され成長するにいたるものと考察される.

このことは Photo. 3 にみられるごとく, 1%C-1.5% Cr 鋼 (SUJ-2) に比べて, Cr を含まない 1%C 鋼 (SK-3) に凝集成長が大きいこと, あるいは高温にいたるほど Fe_3C と $(\text{Fe-Cr})_3\text{C}$ の拡散恒数の差が大きくなること¹¹⁾からも推論される.

さらに温度の変動を $\pm 10^\circ\text{C}$ と激しくし, 高温長時間オーステナイト化したものと, 比較的低温短時間処理したものをその温度からただちに水冷を行なつて, 共析変

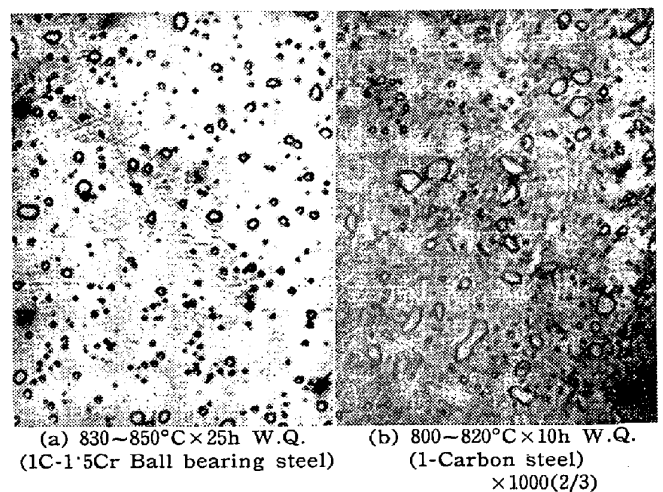


Photo. 3. Non-dissolved cementite when as-rolled specimen was heated between A_1 and A_{cm} point. Ball-bearing steel was compared with 1% C-steel.

Table 2. Diffusion constant of cementite into austenite (cm^2/day)
(by KAWAGUCHI¹¹⁾)

Heat-treatment	1.2% C-steel		1%C-1.5%Cr steel	
800°C × 6 h	Globular	1.4×10^{-3}	Globular	—
" × "	Sorbitic	—	Sorbitic	1.39×10^{-3}
840°C × "	"	2.00×10^{-3}	—	—
880°C × "	"	3.62×10^{-3}	Sorbitic	2.95×10^{-3}
920°C × "	Globular	5.83×10^{-3}	Globular	4.72×10^{-3}
" × "	Sorbitic	6.65×10^{-3}	Sorbitic	5.41×10^{-3}

Table 3. Heat-treatment and cementite composition.

Heat-treatment	Steel mark	Cementite composition (%)	
		Cr	Mn
830~850°C × 25 h W.Q.	SUJ-2	7.27	1.40
" " " "	SK-3*	0.30	0.72
800~820°C × 10 h W.Q.	SUJ-2	8.10	1.14
" " " "	SK-3	0.79	1.16

* Structure was nearly of graphite.

態を抑制した試料についても追試した。Photo. 3 および Table 3 の結果はさきの Fig. 2 の傾向と一致している。

(3) 球状化焼ナマシ過程における炭化物

ソルバイトおよび微量に残存する層状、網状炭化物の混在組織を持つ焼ナラシ材に球状化焼ナマシを施した。顕微鏡観察によつて、まず Ac_1 変態直上の所定温度に昇温するとソルバイトは幾分球状化気味となり、この温度に保持中に炭化物の一部がオーステナイトに溶解する。以後冷却過程に matrix の球状化が進行し、 Ar_1 点以下で完了することが知られる。これらの中間過程か

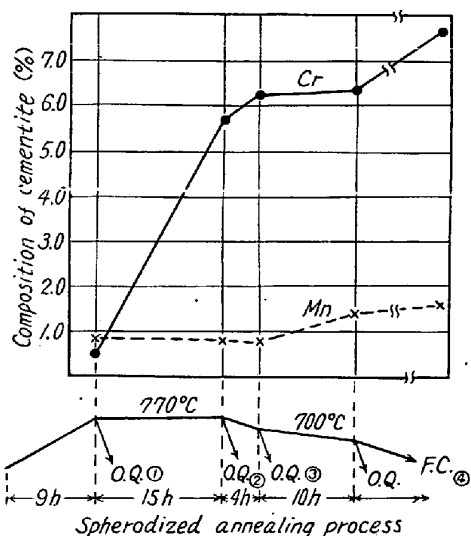


Fig. 3. Change of cementite composition in spheroidized-annealing process.

ら油冷した試片より、電解抽出した炭化物の組成を Fig. 3 に示した。 Ac_1 直上の 770°C に昇温直後は、炭化物中の Cr 固溶量はいちじるしく低い。しかしこの温度に保持すると Cr はいちじるしく置換固溶している。Table 2 から、 Ac_1 直上の炭化物の拡散は遅く、Cr の固溶量による影響が少ないため、親和力の大きい Cr の置換固溶が進んだものと思われる。前節と異なり、顕微鏡的にもこの間の炭化物の成長はほとんど認められない。以後、球状化の進行にともない、徐々に炭化物中の Cr が増している。ただしこの冷却域における炭化物の析出量はいちじるしいから、炭化物の析出量に対する Cr 固溶量の比は相当大きいことが考えられる。Mn は(1)節と同じく傾向が明かでない。

一方、これら完全な焼ナマシをした球状炭化物中の Cr Mn 固溶量を Nernst の分配法則から考えられる平衡状態での値と比較すると、Cr 78%, Mn 83% に当る。一層平衡状態に近づけるには、必然的に炭化物の粗大化と不均一が起り、ベアリング素材としての軸受鋼の適否が問題となる。今後さらに定量的な検討が必要であろう。

(4) 球状化焼ナマシ材をオーステナイト化した場合の未溶解炭化物

前節の球状化組織と炭化物組成を有する焼ナマシ材を 775~875°C の温度範囲に急速加熱して 20 分間オーステナイト化ののち油冷した試片について検討した。

Fig. 4 に示す結果は、佐藤ら¹⁾および上野ら²⁾によつて報告されている傾向と一致しており、高温にいたるほど未溶解

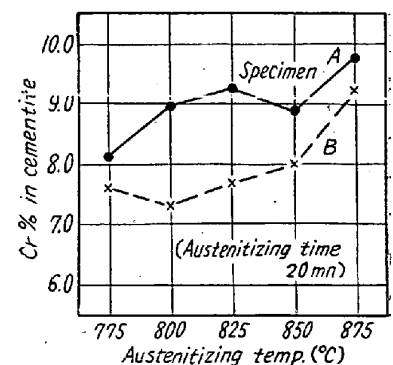


Fig. 4. Cr% in cementite at various austenitizing temp. (As spheroidizing-annealed specimen)

炭化物量が減じ炭化物中の Cr 量は増している。(2) 節の As roll 材の場合と逆の傾向を示す。この場合は matrix の炭化物も球状化が完了してほぼ同じ大きさになつているため、温度の上昇とともにまず Cr 固溶量少なく拡散の容易な炭化物からオーステナイトに溶解する。同時にフェライト中に固溶していた Cr および一旦オーステナイトに固溶した Cr が親和力および昇温にともなう炭化物中の Cr 飽和点の上昇によつて少量の置換固溶が行なわれた結果と考えられる。このことは、顕微鏡観察によつても炭化物がオーステナイト化にしたがつて一様に小さくならず、部分的にムラの生ずる場合のあることから推定できる。

(5) 恒温変態による層状炭化物

各種炭化物の混在組織から層状炭化物のみを電解抽出することは困難なので、恒温処理によつて球状化に近い組織のものと、できるだけ層状炭化物を析出させたものの両試片について炭化物を抽出した。ただし必然的にそのほかの炭化物をともなつているから、Table 4 は純粋な層状炭化物の組成を示しているとはいえないが、球状化組織試片より、層状組織試片の方が幾分 Cr 固溶量が低い。

Table 4. Heat-treatment and cementite composition.

Heat-treatment	Structure	Cementite composition (%)	
		Cr	Mn
950°C × 2 h → 720°C × 20 h W.Q.	Spheroidized Lamellar	8.15	1.76
" → 700°C × 5 h "		6.28	1.41

一方、オーステナイト域よりの連続冷却時に部分的に速かに生成したり、また (2) 節において昇温途中もつとも速くオーステナイトに溶解するなどの顕微鏡観察結果からも、一般に層状炭化物は Cr 固溶量の低い炭化物ではないかと推論されるがこの実験の範囲内では断定できない。

IV. 結 言

製造工程の上で球状化焼ナマシ組織にいたるまでの各種の熱処理過程で、炭化物の組成と形状がいかに変化していくかを考察した。

(1) オーステナイト単相域よりの連続冷却によつて速かに析出する初析網状炭化物は、冷却速度の速いほど

鮮明な形状を示し、また Cr 固溶量が少ない。Cr は C との親和力は大いだが、拡散恒数が小さいため炭化物中に置換固溶できないものである。

(2) As roll 材を $Ac_1 \sim A_{cm}$ 間にオーステナイト化すると、温度の高いほど、また保持時間の長いほど未溶解炭化物が粗大化し Cr の固溶量が少ない。Cr 固溶量の有無による炭化物のオーステナイトへの拡散恒数は、温度の高いほど差が大きく、Cr 固溶量の少ない炭化物が固溶析出を繰返して凝集成長したものである。

(3) 球状化焼ナマシ過程では、 Ac_1 直上の温度に保持中に、この温度での炭化物の拡散が困難なことから、親和力の大きい Cr が炭化物にいちじるしく置換固溶し、以後 Ar_1 の冷却域で炭化物の球状化とともにしだいに Cr の固溶量が増す。

(4) 球状化焼ナマシ材をオーステナイト化すると、温度の高いほど未溶解炭化物の Cr 固溶量が多くなる。matrix の炭化物も球状化を完了している場合、まず Cr 固溶量の少ない炭化物からオーステナイトに固溶し、また一部の Cr が炭化物中に置換固溶したものである。

(5) 層状に析出する炭化物の Cr 固溶量は少ないと推定される。

(6) 以上の結果、 A_1 から A_{cm} 変態点の間の炭化物の挙動は、連続冷却時には構成元素の拡散恒数が支配的因子である。この間の温度に保持する場合には、matrix が sorbitic pearlite のときは高温側で拡散恒数、低温側では親和力、さらに matrix が globular のときは拡散恒数が支配的因子となることを考察した。

(昭和35年4月寄稿)

文 献

- 1) 佐藤, 西沢, 本田: 鉄と鋼, 41 (1955), 1188.
- 2) 上野, 中島: " , 43 (1957), 818
- 3) " : " , 44 (1958), 483
- 4) A. WESTGREN, et alii: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 117 (1928), 383
- 5) 村上, 初田: 鉄と鋼, 18 (1932), 399
- 6) 佐藤, 西沢: 日本金属学会誌, 21 (1957), 47
- 7) 上野, 三橋, 中野: 鉄と鋼, 41 (1955), 1102
- 8) 佐藤, 金子, 西沢: 日本金属学会誌, 19 (1955), 336.
- 9) A. A. GOLESTANCH, et alii: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 188 (1958), 237
- 10) G. MOLINDER: Acta. Met., 4 (1956), 565
- 11) 川口: 日本金属学会誌, 15 (1951), 213
- 12) J. H. WHITELY: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), (1922), 339