

- No. 7 116
- 2) 岡本, 白井: 鐵と鋼, 38 (1952), No.8, 25
- 5) 岡本, 白井: 鐵と鋼, 38 (1952), No.9, 26
- 4) J. Hébert: *Technique moderne*, 18 (1926), 481
- 5) Ragatz & Kowalke: *Metals and Alloys*, 2 (1931), 290
- 6) Gmelins *Handbuch der Anorganischen Chemie*: (1932), Teil 59, Eisen, 956
- 7) 岩瀬, 佐野: 金屬の研究, 9 (1930)112
- 8) 河上: 東京工大學報, 7 (1938), 36
- 9) A. Bramley: *Trans Faraday Soc.* 31 (1935) 706
- 10) W. Eilender u. O. Meyer: *Arch. Eisenhüttw.*, 4 (1931), 343
- 11) P. Oberhoffer, H. Hochstein u. W. Hessenbruch: *Arch. Eisenhüttenw.*, 2 (1928-29) 725
- 12) 河上: 金屬理化學, (1947), 439
- 13) Drucker & Henglein: *Z. Physik. Chem.*, 437 (1931)
- 14) 佐藤, 並木: 日本金屬學會誌, 9 (1945) No.31,

## 軸受鋼の焼入組織に於ける粒界現象

(昭和 27 年 11 月本會講演大會にて講演)

久 道 卓\*

### A GRAIN BOUNDARY PHENOMENON IN THE HARDENED STRUCTURE OF BALL BEARING STEELS.

*Takashi Hisamichi*

#### Synopsis:

The dark stained net-work structure along grain boundaries was shown in the micro-structure of hardened high C low Cr ball bearing steels when etched with sodium picrate. This phenomenon was rather faint with the heating temperature at hardening was low but it became distinct and wider extending within the grains as the heating temperature increased.

This structure was not affected by cooling velocity.

This phenomenon was appeared in a case of the spheroidized structure was hardened, however, in a case of sorbitic structure the entire grain was darkened which makes it unrevealed, and it is resolved under higher magnification of a microscope as a acicular structure.

This structure was not troostite nor bainite which appeared in the isothermal transformation, but it was martensite and assumed that due to heterogeneity of the elements such as carbon. It seemed that this structure was the resultant of higher carbon content along the boundaries than within the grains which caused by the preferential dissolving of smaller cementite particles along grain boundaries in the spheroidized structure as the austenitizing temperature increased, and it had marked influence on the mechanical strength of ball bearing steels. The cause of the heterogeneity in the austenitizing was suggested to be the effect of chromium.

#### I. 緒 言

焼入された高 C 低 Cr 軸受鋼にはピクリン酸ソーダで腐蝕した場合にピクラール又はナイトール等による腐蝕では見られないような組織が結晶粒界に認められるものがある。

軸受鋼はよく球状化焼鈍の行われたものを通常 800~850°C に加熱し、球状セメントタイトの残留したオーステナイトを油冷又は水冷するのであるが、ピクリン酸ソーダ腐蝕によると残存球状セメントタイトは黒く着色し、着

\* 不二越鋼材工業株式会社

色しない地のマルテンサイト以外に加熱時のオーステナイトの結晶粒界に薄黒く着色する網状組織が現われる。

以下の研究はこの粒界組織は焼入条件によつて變化するので、その關係を加熱温度、加熱時間、冷却液に就いて明らかにし、その本質を恒温變態その他の現象より検討したものである。

## II. 粒界組織の焼入に於ける加熱温度、加熱時間、冷却液による變化

### (i) 實驗條件

試料とした軸受鋼は次の如き化學成分で、よく球狀化焼鈍され、形狀は 10×10mm の圓筒である。

C	Si	Mn	P	S	Cr
1.03%	0.08%	0.45%	0.021%	0.006%	1.06%

加熱温度は 800, 840, 880°C で、加熱時間はソルトバスで 3, 10, 20, 60min. とし、冷却液は油(鏡物油)、水(10%食鹽水)を用いた。腐蝕条件はピクリン酸 2gr. の苛性ソーダ 25gr. に蒸溜水を加えて總量を 100cc としたピクリン酸ソーダ溶液中で 15min. 煮沸する。

### (ii) 實驗結果

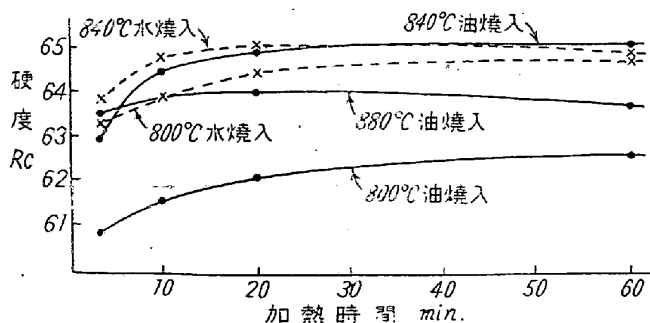
粒界組織は 800°C×10min. では認められないが、840, 880°C と加熱温度が上昇するに従つて粒界組織はその幅が廣くなる。

加熱時間の影響は 800°C の場合 20min. 迄は粒界組織は認められないが、60min. になると僅か乍ら現われる。840, 880°C の場合は加熱時間が長くなると僅かに粒界組織の幅が廣くなる。

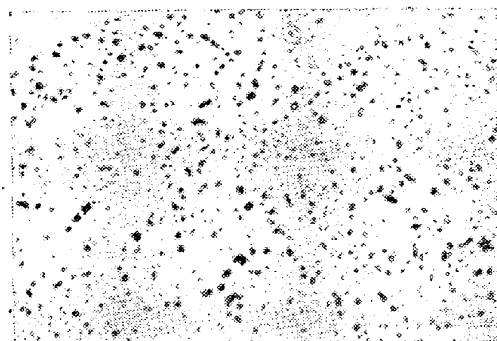
冷却液としての油と水の影響はこの場合はその差違を認めない。

寫眞 No. 1 は 800°C×10min, No. 2 は 840°C×10 min, No. 3 は 880°C×20min. の加熱後油冷した焼入組織をピクリン酸ソーダ腐蝕で示したものである。

この場合の焼入硬度の變化は第 1 圖の如くである。



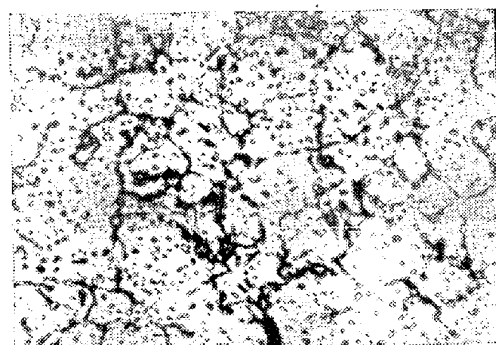
第 1 圖



No. 1

×600

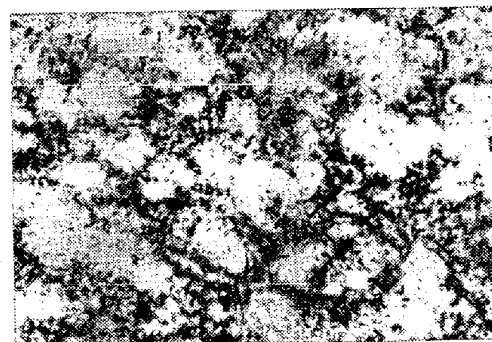
800°C×10min 油焼入  
ピクリン酸ソーダ腐蝕



No. 2

×600

840°C×10min 油焼入  
ピクリン酸ソーダ腐蝕



No. 3

×600

880°C×20min 油焼入  
ピクリン酸ソーダ腐蝕

即ち同じ程度の焼入硬度を得るための焼入温度は水焼入の方が可成り低い温度でよい。通常水焼入のものは粒界組織が現われなかつたり<sup>2)</sup>、若しくは油焼入に比し少ないのであるが、之は水と油の冷却速度の違いによつて生じたものでなく、加熱温度の違いによるものである。

加熱温度が更に上昇すると粒界組織は粒内に及んでゆき、球狀セメントライトが全部溶込む温度に加熱されたものは部分的に着色程度は異なるが、着色は粒全體に及び粒界組織として區別しては認められなくなり而も結晶粒の粗大化により明瞭な針狀を呈している。

### III. ソルバイト組織の場合

球状パーライト組織の試料を 1000°C で 30min. 加熱後空冷してソルバイト組織の試料を作り、加熱条件による變化を球状パーライト組織の場合と同様にして比較した。

ソルバイト組織のものは粒界組織としては認められず、低倍率では全體が薄黒く着色し且部分的に着色の濃淡が現われるが、高倍率では着色物は何れも針状を呈している。



No. 4 ×1000  
ソルバイト組織のもの 840°C×20min 油焼入  
ピクリン酸ソーダ腐蝕

寫眞 No. 4 はこのソルバイト組織のものを 840°C×20min. 加熱後油焼入したものを 1000 倍で示したものである。

従つて粒界組織としてはセメンタイトの球状化しているものを球状セメンタイトを共存させてオーステナイト化した場合にのみ認められるのであつて、ソルバイト組織では粒全體に及んで着色物が現われるため粒界組織としては認められないことになる。然し之等は現出する状況が異なるだけであつて本質的には同じものであると考えられる。

### IV. 恒温變態組織との關係

この粒界組織と恒温變態によつて生ずるトルースタイト並にベイナイトとの關係、及び粒界組織の S 曲線に於て占める位置を検討せんとしたものである。

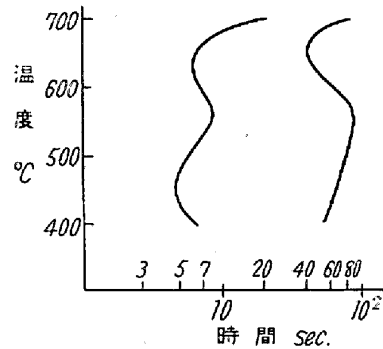
#### (i) 實驗條件

球状パーライト組織のものから徑 10×厚み 2mm の試料を作り、オーステナイト化は均一オーステナイトにはせず實際の焼入作業に準じて球状セメンタイトを共存させる温度を探つた。

即ち管状爐で 840°C×10min. 加熱してオーステナイト化したもので 700~400°C の恒温變態をさせ、ピクラール腐蝕の顯微鏡組織と硬度から上部恒温變態曲線を作

り、更に各試料をピクリン酸ソーダ腐蝕を行つて比較を行つた。

#### (ii) 實驗結果



第 2 圖 球状パーライト組織のもの  
オーステナイト化温度 840°C

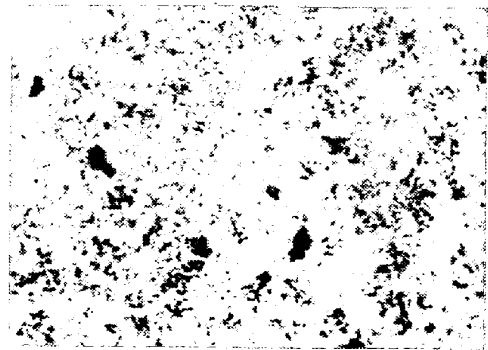
上部 S 曲線は第 2 圖の如くであるが、粒界組織はトルースタイト又はベイナイトの現われない 1, 3sec. の恒温變態でも同じように現われて居り、トルースタイト又はベイナイトではないと考えられる。

その状態を 600°C で恒温變態させた場合で示すと、ピクラール腐蝕では 10sec. でトルースタイトが認められ、60sec. では殆んど全部トルースタイトになる。ピクリン酸ソーダ腐蝕では 1sec. でも既に粒界組織が認められ、10sec. でトルースタイトの現われている所では粒界組織がぼけ始め、トルースタイトが 80% 位になる所では粒界組織は認められなくなる。

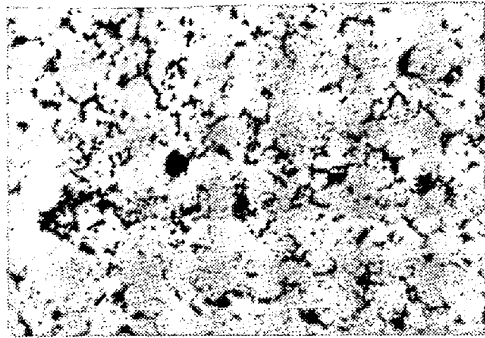
寫眞 No. 5 はピクラール腐蝕の場合の 600°C×10sec. 恒温變態後水冷した組織であり、No. 6 はピクリン酸ソーダ腐蝕の場合の同じ試料の組織である。

### V. 冷却速度の及ぼす影響の検討

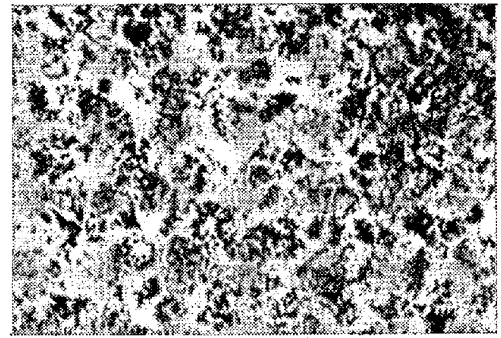
水冷と油冷とでは差は認められないが、更に冷却速度が遅くなつた場合を連続して確認するため徑 10×長さ



No. 5 ×300  
600°C×10sec 恒温變態後水冷したもの  
ピクラール腐蝕

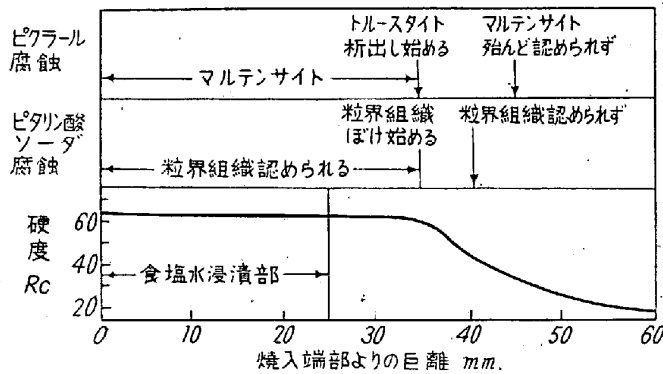


No. 6 ×300  
600°C×10sec 恒温変態後水冷したもの  
ピクリン酸ソーダ腐蝕



No. 7 ×300  
850°C×10min 油焼入後 200°C で焼戻したもの  
ピクラール腐蝕

80mm の試料を管状爐で 840°C×10min 加熱後一端より 25mm 迄を垂直に水中に焼入れし、その焼入組織をピクラール並にピクリン酸ソーダで腐蝕して冷却速度の影響を焼入硬度と併せて比較した。



第 3 圖

第 3 圖はこの結果を示したもので、ピクリン酸ソーダ腐蝕による粒界組織は急冷の尖端部から空冷部の水面上 10mm 位迄は差が認められない。それより上になり、ピクラール腐蝕でトルースタイトが析出し始めるのが認められる所では粒界組織はほけ始め、トルースタイトが 60%位になる所からは粒界組織は認められなくなる。結局粒界組織はマルテンサイトのみを生成し、トルースタイトを生じないような冷却速度の範囲内では冷却速度の影響を受けないことになる。

### VI. 焼戻による變化

ピクラール腐蝕ではこの粒界組織は着色されないが、加熱温度が高くなつて粒界組織の幅が廣くなるとそれに該當する部分には細かいセメンタイト粒が少なく、細かいセメンタイト粒の多い粒内と區別することが出来る。この部分の焼戻による變化は低温度焼戻ではそのまま、250°C 附近でセメンタイトが析出し始めて腐蝕され易くなつても依然として粒界の方が粒内よりも腐蝕され

難い。

寫眞 No. 7 は 200°C で焼戻したもののピクラール腐蝕の組織である。

450°C 附近からは逆に粒界の方が粒内よりも腐蝕されて見えるが、之は粒内は殘存セメンタイト粒を核として析出セメンタイトが凝集する爲である。650°C を越すと粒界も析出セメンタイトが凝集し始め粒内との區別がつかなくなる。

ピクリン酸ソーダ腐蝕では着色する粒界組織は焼戻温度が高くなり、セメンタイトが析出し始めても殆んど變らず、析出セメンタイトが凝集する温度になると粒界組織としては認められなくなる。

この粒界組織はピクリン酸ソーダで着色する所からセメンタイトの析出したものとも考えられるのであるが、セメンタイトの析出ならピクラール腐蝕でも粒内と比較して腐蝕され易くなければならない筈で、この結果からは顯微鏡的なセメンタイトの析出とは考えられない。

### VII. C 濃度による變化

#### (i) 實驗條件

次の如き化學成分の低 C 低 Cr 鋼を滲炭し、同一 Cr 含有量で C 濃度の異なる組織が連續して存在する試料を作つた。

C	Si	Mn	P	S	Cr
0.32	0.23	0.65	0.014	0.010	1.02

滲炭は固體滲炭剤を使用し、900°C×4hr. 加熱後爐冷したもので滲炭層は表面より約 0.9mm あり、最外層は過共析で粒界に切れ切れに初析セメンタイトが析出して居り、内部は亞共析でフェライトが析出している。

實驗は素材組織の影響をも併せて検討するために滲炭の儘のソルバイト組織のものと、780°C×4hr 焼鈍を行

い微細ではあるがセメンタイトの球状化したものにて就いて粒界組織の現出状況を比較した。

(ii) 實 験 結 果

焼入の加熱温度は 800, 840°C で何れの場合も滲炭部は内部に比しピクリン酸ソーダ腐蝕で濃く着色する。即ち C 濃度の高い程着色は濃い。

顯微鏡組織は次の如くである。

	滲 炭 部	内 部
滲炭のままのもの	800°C 油焼入 粒界組織は認められない。 一様に着色する。	粒界組織は認められない。 フェライトが粒界に残存する。
	840°C 油焼入 同 上	粒界組織、フェライト共に認められない。
滲炭後球状化焼鈍したもの	800°C 油焼入 粒界組織は認められる。	粒界組織は薄く認められる。 フェライトが粒界に残存する。
	840°C 油焼入 同 上	粒界組織は薄く認められるが、フェライトは認められない。

以上の如くこの場合でもセメンタイトの球状化しているものには、C 濃度により明瞭に着色する滲炭部と薄く着色するため粒内との區別に少々明瞭さを缺く内部との間に程度の違いはあるが、粒界組織は認められる。これに反しソルバイト組織のものは粒界組織は認められず粒全體が一様に着色するのみである。

即ち C 濃度によつて着色程度の差は生ずるが、球状パーライト組織であれば粒界組織は認められる。

VIII. Cr 含有量による變化

(i) 實 験 條 件

C が 1% 程度の高 C 鋼で Cr 含有量が 0.27, 0.46, 0.80, 1.43% のもの 4 種類で球状パーライト組織のものに就き 800, 840, 880°C × 10min. 加熱後水焼入して粒界組織の現出状況を比較した。

その化學成分は次の如くである。

C	Si	Mn	P	S	Cr
1.19	0.06	0.38	0.034	0.028	0.27
1.03	0.18	0.40	0.024	0.012	0.46
1.01	0.20	0.41	0.021	0.018	0.80
1.09	0.24	0.31	0.014	0.023	1.43

(ii) 實 験 結 果

ピクリン酸ソーダ腐蝕による粒界組織の現出状況を次に示す。

Cr%	焼入加熱温度 °C		
	800	840	880
1.27	認められない。	認められない。	かすかに細く認められる。
0.46	〃	〃	〃
0.80	〃	認められる。	幅が広く認められる。
1.43	〃	〃	〃

即ち Cr が 0.80~1.43% の範囲では殆んど差はなく Cr 1.06% の場合と同様であるが、Cr が 0.27~0.46% 程度の含有量では粒界組織は認められ難く、加熱温度が高くなるとかすかにその傾向が認められる程度である。

IX. 粒界組織に対する考察

以上ピクリン酸ソーダ腐蝕の場合に着色して認められる粒界組織の現出状況並びに種々な条件下の變化の検討より、このものは冷却速度の影響によつて冷却の途中に於てマルテンサイト變態前に析出するトルースタイト又はペイナイトではなく、加熱の條件によつて現出し變化するものであり、而もこの現象は球状パーライト組織の場合のみであつて、加熱温度が高くなると次第にその幅が廣くなり粒界より粒内に擴がつてゆき、セメンタイトが全部オーステナイトに溶け込むようなソルバイト組織の場合は粒界組織と同様の着色物が粒内全體に及び、高倍率で見るとそれぞれ均一に着色された針状組織を呈する所から、成分濃度の異なるマルテンサイトであると考えられる。

成分濃度の相違が球状パーライト組織の場合にのみ現われるのは、セメンタイトの最も安定な形状である球状化したものを Ac<sub>m</sub> 線以下で加熱する場合にセメンタイトのオーステナイトへの溶け込みは粒界の、より溶け込み易い細かいセメンタイト粒がより多く、而も擴散が不十分な儘冷却によつてマルテンサイト變態を起すためと推定されるが、このことはピクリン酸腐蝕の場合に着色はしないが粒界組織に該當する部分は細かいセメンタイト粒が少く、粒内の細かいセメンタイト粒の多い部分と區別することが出来ることと一致する。

濃度の相違を來す成分としては主として C が考えられ Cr 含有量の少いものではこの傾向は少く、多くなるとこの傾向は強くなることからその擴散不充分的理由としては Cr の影響と考えられる。

一方この粒界着色物は C 濃度の高い部分が冷却に際し

て微細なセメンタイトを析出してからマルテンサイト變態を起したのではないかと考えられるが、セメンタイトを析出しているならばピクラー腐蝕でも認められる筈であり且焼戻温度を上げて行つた場合にも粒界よりも腐蝕され易くなる筈であるがその現象は認められず、この実験からは少くとも顯微鏡組織的なセメンタイトの析出とは考えられない。

以上の考察よりこの粒界組織はC濃度が粒内よりも高いマルテンサイトで、焼入の加熱温度によつてその現出する状況が違つて來るものであり、而もその現われる位置が結晶粒界であると云うことは、粒界組織が焼入された軸受鋼の機械的強度に重大なる影響を持つものであり且つそれは焼入の加熱温度によつて決定されるものであると云うことを示す。

### X. ピクリン酸ソーダ腐蝕による粒界組織現出法の應用

軸受鋼のピクリン酸ソーダ腐蝕によつて粒界組織を現出すると、從來明瞭でなかつた焼入の際の加熱條件をその現出程度から推定することが出来る。

又軸受鋼の焼入した状態の結晶粒度は從來之を直接に認める方法がなく、破面を比較して粒度を推定するに過ぎなかつたが、この方法によると粒界組織の現われる範圍の加熱條件である限り直接判定することが出来る。

### XI. 總 括

(i) ピクリン酸ソーダ腐蝕によつて着色して現われる粒界組織は球狀パーライト組織のものを  $A_{cm}$  線以下で加熱して球狀セメンタイトが残留して均一なオーステナイトになつて居ないものを焼入した場合に現われるもので、加熱温度が  $A_1$  線に近く低い場合には現われ難いが、それより高くなるに従つて明瞭に現われ而も温度上昇と共にその幅が廣くなり次第に粒内に及び、 $A_{cm}$  線を越えて球狀セメンタイトが全部オーステナイトに溶け込むと着色は全體に及ぶ。

ソルバイト組織のものでは加熱温度に關係せず全體に及ぶ。

この全體に及んだ着色物を高倍率で見ると針狀組織を呈している。

加熱時間も稍々影響するが、水焼入と油焼入との冷却速度の差の影響は認められない。

(ii) この粒界組織は上部恒温變態曲線に於けるトルースタイトでもベイナイトでもなく、マルテンサイト變態のみを起す冷却速度の範圍内では冷却速度の影響を受けずに同じように現われる。

即ちマルテンサイト變態前に冷却の途中に於て析出する變態生成物ではなく、成分濃度が異なるために着色程度に差を生じたマルテンサイトである。

成分濃度の差は主としてC濃度の差と考えられ、之は球狀セメンタイトのオーステナイトへの溶け込みが、粒内より粒界の方が、又大きいセメンタイト粒より細かい方がより溶け込み易く且その擴散が不十分なために起るもので、ピクラー腐蝕でもこの粒界組織に該當する部分は着色してはいないが細かいセメンタイト粒が少くなつてゐる。

(iii) 低Cr鋼のC含有量の影響は高Cの場合は着色程度は濃く、従つて粒界組織も明瞭であるが、低Cの場合は着色程度は薄く、従つて粒界組織も稍々不明瞭になる。

高C鋼のCr含有量の影響はCrが0.3~0.5%位の場合は粒界組織は現われ難い。0.8~1.5%位の間ではその現われ方に殆んど差は認められない。

(iv) 結晶粒界にかゝるC濃度の高いマルテンサイトが網状をなして現われ而も之は主として焼入に於ける加熱温度によつて變化することは、加熱温度が軸受鋼の機械的強度に重大なる影響を持つものであることを顯微鏡組織的にも推定せしめる根據になる。

又この腐蝕によると從來明瞭でなかつた軸受鋼の焼入されたものゝ加熱條件の推定並に結晶粒度の直接の判定が可能である。

終りにこの実験に協力された浅井武二、幅崎定治、故水野泰治の諸氏、研究を推進された永盛技術部長並に研究の發表を許可された井村社長、橋浦常務に厚く感謝の意を表す。

### 文 献

- 1) Oberhoffer u. Emicke: Stahl u. Eisen, 45 (1925) 537.
- 2) 久道: 日本金屬學會誌 9 (1945) No. 8, 4.

(昭和 27 年 12 月寄稿)