

オーステナイト結晶粒度現出法に関する研究†

足立 彰*・水川 清**・平岡 昇**

A STUDY ON THE METHOD FOR REVEALING THE AUSTENITE GRAIN SIZE IN STEEL

Akira Adachi, Dr. Eng., Kiyoshi Mizukawa and Noboru Hiraoka

Synopsis:

As the revealing method of austenite grain size of steel, usually, various technique such as carburizing method has been used, although these are not sufficient because of unquickness for determination, complex procedure, and difficulties caused by the influence of alloying elements.

Authors studied on methods of carburizing-, graphite-, double quenching-, quenching-and oxidizing and found the metal diffusion method being easy for determination of grain size, and determined its application range.

On the metal diffusion method, the new technique using lead as diffused metal was devised. The authors were convinced that the grain size could be determined by this method without the influence of alloying elements on any steels.

I. 緒 言

鋼の性質はオーステナイト結晶粒度に影響されることが大きく、製鋼作業により、使用目的に適したオーステナイト結晶粒度を有する鋼を製造しなければならない。このためにも、オーステナイト結晶粒度を正確かつ迅速に判定できる方法が必要である。オーステナイト結晶粒度判定法としては、古くより滲炭法¹⁾が最も一般的に用いられており、その他に焼入法²⁾³⁾⁴⁾酸化法⁵⁾などが行われている。これらの方法はそれぞれ特徴をもっているが判定に長時間を要したり、操作が複雑であるとか、含有元素の影響をうけて、現出操作や判定の困難な場合があ

るので、従来の粒度現出法と腐蝕剤を再検討するとともに、粒度判定および写真撮影の容易な金属拡散法⁶⁾について詳しく試験した。

II. 実験試料

試験に用いた試料の化学組成を Table 1 に示した。No. 1~No. 9 および No. 12 を用いて従来の判定方法を再検討し、鉛拡散法の詳細な試験のためには、No. 1~No. 4 および No. 10~No. 12 を使用した。No. 11 の鉛快削鋼を使用したのは、鋼中に介在する鉛と、粒界に拡散した鉛とを比較するのに役立つためである。

Table 1. Chemical composition of specimens.

Specimens	Chemical compositions										
	C	Si	Mn	S	Cu	Al	Ni	Cr	V	Mo	Pb
No. 1 Sheet steel	0.06	0.05	0.25	0.029	0.19	0.006					
No. 2 "	0.09	0.07	0.36	0.039	0.21	0.003					
No. 3 "	0.14	0.19	0.49	0.032	0.24	0.005					
No. 4 "	0.09	0.28	0.45	0.015	0.25	0.003					
No. 5 Steel wire	0.42	0.27	0.44	0.022	0.20	0.002	0.05	0.05			
No. 6 "	0.61	0.29	0.46	0.019	0.19	0.005	0.05	0.06			
No. 7 Marine structural steel	0.14	0.25	0.82	0.015	0.29	0.03	0.03	0.87			
No. 8 "	0.15	0.35	0.72	0.008	0.11	0.03	0.33	0.35	0.10		
No. 9 "	0.16	0.49	0.85	0.007	0.13	0.03	0.09	0.70	0.23		
No. 10 Cr-Mo case-hardening steel	0.22	0.34	0.76	0.005	0.30		0.21	0.99		0.21	
No. 11 Pb-free cutting steel	0.31	0.26	0.62	0.006	0.21			0.05			0.10
No. 12 Electrolytic iron	0.009	0.0072	0.0028	0.0018							

† 昭和31年10月日本鉄鋼協会秋期講演大会にて発表 * 大阪大学工学部 教授 工博

** 大阪大学工学部

III. 実験方法および実験結果

今回試験した方法は、滲炭法、黒鉛堆積法⁷⁾、二回焼入法、焼入法、酸化法および銅⁸⁾と鉛を用いた金属拡散法で、滲炭法を一応基準として他の方法による判定結果と比較した。学振法の制定されているものは、そのまゝの方法を行なつたので、こゝではその詳細な説明を省略する。

粒度判定は、いずれの現出法による際も標準図と比較する方法により、10視野の平均値をとつた。

1. 滲炭法

10mmφ×15mm または 10mmφ×20mmの試片を木炭粉 60 部、BaCO₃ 40 部の混合物中で、所定の温度で 6h 保持後、常法のごとくピクリン酸ソーダで腐蝕して検鏡した。

No. 7, 8, 9, 10 のごとく、炭化物生成元素を含んでいる場合は、結晶粒界がきれるので、粒度判定が困難であつた。

2. 黒鉛堆積法⁷⁾

鏡面仕上げした試片を木炭粉中に埋め、所定温度に 2h 保持し、冷却後取出し、腐蝕することなく検鏡する。銅を木炭粉のみの中で加熱した場合には、炭素は普通の結晶面から鋼中に入ることはほとんどなく、粒界に沿つてのみ入り、炭化物を生成することなく、粒界に黒鉛となつて堆積する。

操作は微妙な点にまで注意を要し、ごく微量の水分があつても黒鉛の侵入は起らないようであり、また Sub-grain を発生し易く、判定不能の場合が多かつた。

3. 二回焼入法

試片は酸化を避けるため、真空中で所定の温度で所定の時間加熱した後水焼入れする。これを A₁ 点以上 40~70°C に加熱した鉛浴にその一端を入れて 10mn 保持した後、再び水焼入れする。研磨仕上げし、ピクリン酸で腐蝕して検鏡する。試片の大きさを 5mmφ×20mm 程度に小さくすると、低炭素鋼にも適用することができた。

4. 焼入法

薄板などの炭素量の少ない鋼に対しても、含有元素の影響をうけることなく粒度を判定するためにこの方法を用いた。試片はその鋼の組成に応じて、1~3mm の適当な厚さの 15mm×20mm のものを用い、表面に酸化物の層があれば研磨して除去し、所定の温度で所定の時間 5×10^{-4} mmHg の真空中で加熱し、5°C の冷水中に焼入れた。この際清浄な乾燥水素あるいはアルゴン雰囲気中で加熱してもよいが、ガスの清浄操作が面倒なために

真空加熱を行なつた。つぎに 150~200°C で 10mn 焼戻しを行なつた後、研磨仕上げし、5% ピクラールについて 5% FeCl₃ 水溶液で腐蝕を行うが、ピクラールのつぎに 1% ナイタルで数秒腐蝕してから FeCl₃ 水溶液を用いると、さらによい結果が得られた。FeCl₃ 腐蝕液は、No. 1 や No. 2 のような低炭素鋼ではとくに優秀な結果が得られ、マルテンサイトの方位の違いを明瞭に観察することができたが、No. 5, No. 6 のように炭素量の多い鋼に対しては効果がない。しかし No. 7, 8, 9 のように、特殊元素を含んでいるものでは、ピクラールのみによる腐蝕より短時間で、しかも鮮明な組織が得られた。

5. 酸化法

鏡面仕上げした試片の研磨面を上向きにして、電気炉中で所定温度に所定時間加熱した後取出し、冷水中に焼入れる。試片の表面の酸化膜を除去して 1% ナイタルで腐蝕して検鏡する。

925°C における判定結果は、他の判定法によるものとよく一致したが、処理温度がさらに高くなるにしたがつて、他の判定法によるよりも粒度番号が大きくなる傾向を示した。一例として 1200°C における結果を示すと Table 2 のようになる。電解鉄を用いた場合でも同様の傾向が現われているので、この理由について目下検討中である。

Table 2. Comparison of grain size between oxidizing method and other revealing method at 1200°C.

Specimens	Revealing method Oxidizing method	Quenching method	Double quenching method
No. 1	6.5	4.5	4.5
No. 3	6.0	4.3	4.3
No. 7	7.3	4.9	4.5
No. 9	7.1	4.2	4.8
No. 12	6.0	4.9 (carburizing method)	

6. 金属拡散法

i) 銅拡散法⁸⁾

試料は 5mm 角、長さ 15~20mm のものを 2 個とり、おのおの 5mm 角の一面をエメリー紙で 03 まで研磨し、研磨面にそれぞれ錫を附着せしめてこれを錫の溶融温度以上に加熱し、錫の附着した面を互に接触させて“サンドウィッチ”を作る。これを磁性坩堝中に木炭粉とともに入れ、電気炉でオーステナイト結晶粒を生長させる。これと同じ電気炉中の別の容器に Cu-P (P=15%) を少量溶解しておき、“サンドウィッチ試料”を木炭粉中より取出し、坩堝の内壁の上部でたゞいて斜し

錫の附着した面を下にして手早く合金浴中に移し、約30mn その温度に保持して合金を結晶粒界に拡散させた後水中に急冷する。試料に附着した合金を取除いて再研磨し、5% ピクラールで3~4mn 腐蝕して検鏡する。“サンドウィッチ”を作り、木炭粉に埋込んでオーステナイト化処理を行うことは、試料の酸化を防ぐためには最もよい方法と思われるが、操作がやや煩雑なので、03まで研磨した試料をそのまま所定温度に加熱した硼砂浴中でオーステナイト化処理を行う改良法も試みた。溶融硼砂の層を通して試料が酸化されるのを防ぐため、硼砂層はできるだけ厚くし、試料の検鏡面以外の酸化膜も完全に除去してから硼砂浴に浸漬したが、それでも幾分か酸化鉄の生成が認められ、長時間使用していると浴が粘くなり、以後の操作が困難になった。オーステナイト化処理を行う浴については、つぎに述べる鉛拡散法の際にさらに詳しい試験を行なった。

硼砂浴中のオーステナイト化処理時間と粒度との関係を調べるため、925°Cで30mn, 1h, 2h, 4, 6h保持した後、30mn Cu-Pの浴に入れて粒度を測定した。No.8の例を示すとFig. 1のようになり滲炭粒度ともよく一致している。比較のためにオーステナイト化温度を変えた場合の結果も併記した。

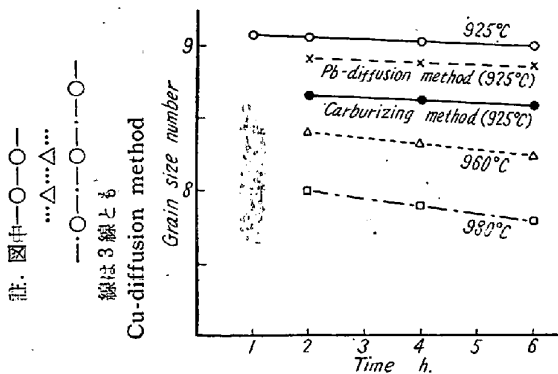


Fig. 1. Relation between heating temperature and heating time on the grain size (sample No. 8) by Cu-diffusion method.

Cu-Pの浴は、使用中にPが揮発するとともに鋼も酸化されるので、次第に組成が変化してくる。硼砂が入ると浴の表面の酸化物は一時的に溶解して除去されるが、浴の粘性を増し、溶解生成物は試料に附着して以後の操作が困難となった。そこで浴の組成を一定に保持し易くするため、つぎに述べる鉛拡散法を試みた。

ii) 鉛拡散法

Cu-P浴のかわりにPb浴を使用した結果、上記の難点が除かれるとともに、粒界もより鮮明となり、判定が容易になった。

試料の大きさおよび形状は銅拡散法の場合と同一であるが、検鏡面の反対面に近い個所に小孔をあけ、ニクロム線を通して硼砂浴中に懸垂するのに便利にするようにするとともに、鉛浴中で試料をおさえつけ、比重の差により試片が浮上するのを防止した。硼砂浴の容器は、銅拡散法の場合には磁性坩堝を使用した。冷却中に破損するケースが多かったので、18-8ステンレス鋼を用いた。鉛浴も最初は鉄の坩堝を用い、酸化を防ぐために少量の黒鉛粉を添加したが、酸化鉄と酸化鉛の共同作用による坩堝の侵蝕が大きいので、硼砂浴と同様に18-8ステンレス鋼の坩堝を用いた。

前述のように硼砂浴は溶融点が低く、オーステナイト化処理温度範囲内での流動性はよく、試料表面にFeOを生成しても、ただちに溶解するので、試料表面をつねに清浄に保ち得るはずであるが、FeOを溶解するにしたがつて粘性を増し、試料浸漬直後ただちにその周囲、ことに検鏡面に密着し難くなり、目的とする保護作用が完全に果されなくなる。また浴中の酸素の溶解度もかなりあると考えられるので、長時間使用中には、これら溶解酸素による作用が現われ、いわゆる酸化法のごとき結果になることがあるかもしれない。浴中の酸素の溶解を防ぐため、N₂やArを吹付けて炉内雰囲気調整をかけたみたが、あまりよい結果は得られなかった。完全な不活性ガス雰囲気中で処理を行えば問題はないと思われるが、操作が煩雑になる。

硼砂のかわりに、K₂O-SiO₂-Na₂O系スラグ(K₂O:SiO₂:Na₂O=1:3:1)の使用も試みたが、流動性は非常によく、FeOを溶解してもほとんど変化なかったが、試料の酸化侵食は硼砂浴の場合よりも著しくて良好な結果は得られなかった。1~2h程度の短時間の処理の場合には、硼砂浴は簡便法として用いても、十分その目的を果せると思われる。結局現在の段階では、完全に試料の酸化を防止できるオーステナイト化処理は、“サンドウィッチ”試料を木炭粉中で行うのが、操作が少し面倒であるが最もよいように思われる。

鉛浴に浸漬する時間は、10, 20, 30, 60mnで行なってみたが、拡散層はCu-Pの場合より薄く、10mnでは再研磨中に消失する部分が多く、ところどころに粒界の一部が認められる程度であつた。30~60mnでは拡散層は約0.1mm以上になり、非常に鮮明な粒界が得られたので、以後の試験はすべてこの時間で行なつた。腐蝕剤としては、5%ピクラールでは弱過ぎ、5% HNO₃では強過ぎ、1% HNO₃が最もよかつた。染色剤のDithi-

zone を用い、偏光顕微鏡による検鏡も試みたが、確実に好結果を得る条件は決定できなかった。

No. 8 の 925°C における判定結果は Fig. 1 に併記した。875, 925, 975°C で 1~6 h オーステナイト化処理し、1 h 鉛浴に浸漬したときの No. 10 の結果を Fig. 2 に、925°C における No. 11 の結果を Fig. 3 に示した。

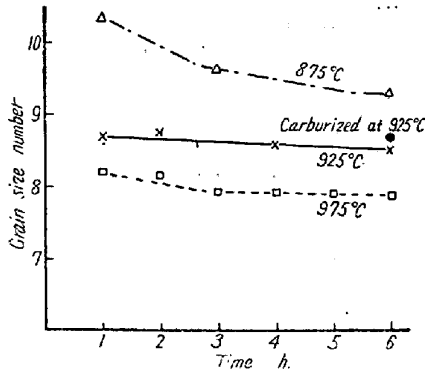


Fig. 2. Relation between heating temperature and heating time on the grain size (sample No. 10) by Pb-diffusion method.

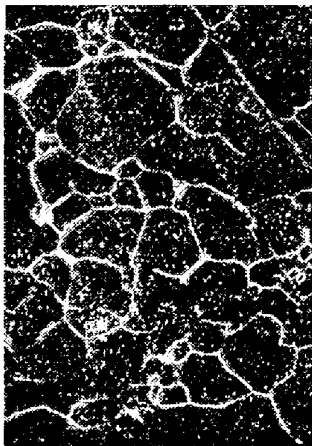
この方法は如何なる組成の鋼種に対しても適用することができ、粒界が非常に鮮明なので、粒界判定および写真撮影が容易である。また銅が鉄にわずかの溶解度を有するに反し、鉛は全く溶解度を有しないので、長時間鉛

浴中に浸漬しておいても、Cu-P 浴の場合のように粒界が太くなり、真の結晶粒より小さくなるという欠点がない。

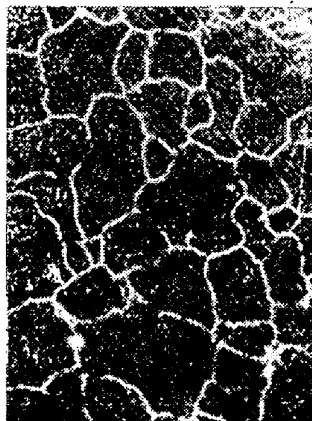
今回試験を行なった各試料に対する粒度判定結果を Table 3 に総括した。一例として No. 8 の各現出法による顕微鏡写真を Fig. 4 (a)~(b) に示した。Table 3 から明らかなように、925°C における各現出法による判定結果は、黒鉛堆積法が判定不能になる場合があるのを除き、非常によく一致している。

IV. 結 論

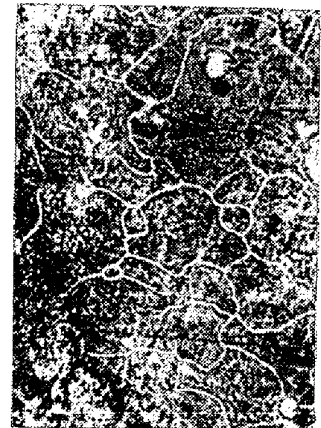
- (1) 滲炭法は炭化物生成元素を含まない鋼に対しては良い結果が得られるが、操作時間が長い欠点がある。
- (2) 黒鉛堆積法は操作が困難な上に、subgrain を発生し易く、粒度判定方法としては不適當である。
- (3) 二回焼入法は、試片の大きさを 5 mm φ × 20 mm 以下とすれば、全鋼種に対して適用することができる。
- (4) 焼入法は極低炭素鋼に対して特に効果的であるが、さらに腐蝕剤の検討を要する。
- (5) 酸化法は操作が簡単な上に、全鋼種に対して適用できるので、一般の粒度判定法として推奨できるが、たゞ高温における判定には不適當であり、低温においてのみ作用すべきだ。



(a) Austenitizing 2h



(b) Austenitizing 3h

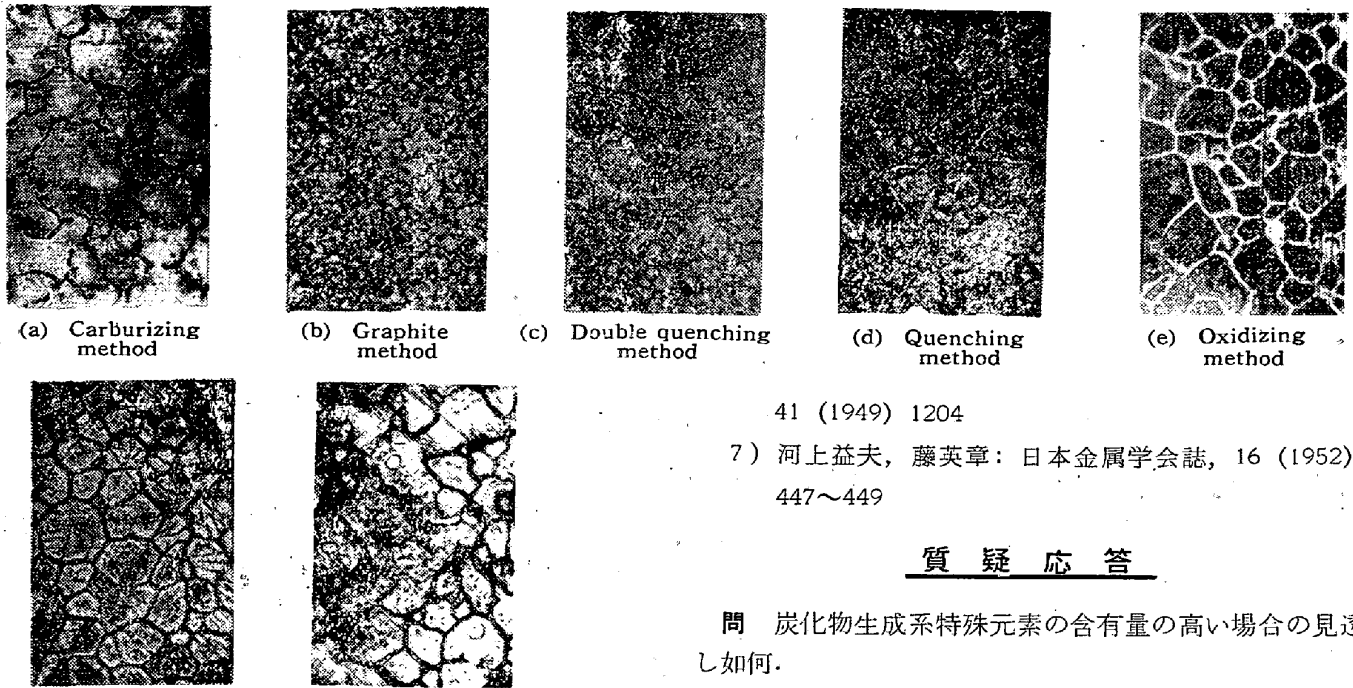


(c) Austenitizing 6h

Fig. 3. The photographs of the grain size of No. 11 at 925°C by Pb-diffusion method. ×250(2/3)

Table 3. Comparison of the results by various revealing methods at 925°C.

Revealing method	Specimens								
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9
Carburizing method	7.8	5.8	6.2	5.4	5.9	6.3	8.5	8.6	8.2
Graphite method	—	—	—	—	—	—	8.5	—	8.3
Double quenching method	7.4	5.4	5.6	5.2	5.7	6.1	7.7	8.5	8.0
Quenching method	7.6	5.6	6.1	5.4	6.2	6.0	8.5	8.7	8.3
Oxidizing method	7.6	6.0	6.3	5.6	6.0	6.5	8.3	8.3	8.0
Cu-diffusion method	8.0	6.2	6.5	5.5	5.5	5.9	8.7	9.0	8.4
Pb-diffusion method	7.9	6.1	6.4	5.7	5.6	6.1	8.7	8.8	8.5



(f) Cu-diffusion method (g) Pb-diffusion method
 Fig. 4. The photographs of No.8 by various revealing method at 925°C. $\times 400(2/3)$

(6) 金属拡散法は、拡散金属として鉛を使用すると良い結果が得られる。全鋼種に対して適用することができ、操作も比較的簡単で、鮮明な粒界が得られるので、粒度判定および写真撮影が容易である。しかしオーステナイト化処理操作をさらに改良すべきだ。

本報告を結ぶにあたり、実験試料を提供していただいた川崎製鉄株式会社、大同鋼板製造株式会社、大阪特殊製鋼株式会社ならびに実験遂行に御協力下さった佐藤雅一郎、竹村右両君に深謝の意を表します。

(昭和 32 年 3 月寄稿)

文 献

- 1) 学振 19 委: 鉄と鋼, 27 (1941) 1027
- 2) E. C. Bain and J. R. Vilellia:
Metals Handbook (1948) 399~406
- 3) O. O. Miller and M. J. Day: Metal Progress 56 (1949) 692
- 4) 浅田千秋: 鉄と鋼, 42 (1956) 476~481
- 5) O. O. Miller: Trans. ASM. 43 (1951) 260
- 6) E. C. Ecke and S. J. Paproki: Trans ASM

41 (1949) 1204

- 7) 河上益夫, 藤英章: 日本金属学会誌, 16 (1952) 447~449

質 疑 応 答

問 炭化物生成系特殊元素の含有量の高い場合の見透し如何。

答 炭素量中以上の場合は、滲炭法以外のいずれの方法を用いてもよい。徐冷法が最もよいと思われる。18-8 ステンレス鋼以外の炭素量の非常に少ない場合は、酸化法、金属拡散法が容易である。焼入法は試料を薄くせねばならぬため、研磨などが面倒である。

肌焼鋼の場合も粒界はきれるので、細粒の場合は低倍率で判定すると誤り易い。

問 Pb-Diffusion Method を推奨するに際しては結晶粒度を測定すべき各温度 (850°C~1250°C) における Pb の拡散速度、揮発性などに関する実験を必要と考えるが著者の意見如何。

答 このにいう金属拡散法とは結晶粒界の特性を利用して、鉄に対してほとんど溶解度を有しない金属を粒界に浸入せしめて判定するものであり、鉄に対して溶解度を有する元素の場合の普通の拡散現象と同一に論ずることはできない。銅が鉄に対してわずかに溶解度を有するに反し、鉛は全く溶解しないので、浸入金属としては理想的である。粒界を鮮明に表わすに要する時間に対する実験結果はすでに本文中に記した。鉛の蒸気圧は 750°C で 1.52×10^{-2} mmHg, 920°C で 0.49 mmHg, 1197°C で 14.2 mm Hg で、揮発性に対しても問題はないと思われる。