

焼入した SUJ 2 軸受鋼の80~120 °C における時効挙動について

大 島 聡 範*
林 忠 夫**

The Aging Behavior of Quench Hardened
SUJ 2 Bearing Steel at 80~120 °C.

Toshinori ŌSHIMA
Tadao HAYASHI

要 旨

本報は、焼入した SUJ 2 軸受鋼の 80~120 °C における時効挙動に対するオーステナイト化温度および深冷処理の影響について、硬度および電気抵抗測定によって調べたものである。

Synopsis

The aging behaviors of SUJ 2 bearing steel quench hardened and sub-zero treated from various austenitizing temperatures are examined at 80~120 °C by means of hardness testing and electric resistivity measurement.

I 緒 言

高炭素焼入鋼の 100 °C 附近における時効現象は、いわゆる焼戻し第 1 段階に相当するもので、未だに不明の点が多い。

著者の 1 人は、高炭素合金工具鋼の加工熱処理に関する研究過程に、焼入鋼を 100 °C で時効させた場合の硬度増加が、焼入温度の相違および深冷処理の有無によって著しく異なることを認めた。⁽¹⁾ この現象は、(1) 焼入温度が高いほど硬化量が大い、(2) 深冷処理を行なうと硬化量が大きくなる、という特徴がある。B. L. Averbach et al.⁽²⁾ および今井ら⁽³⁾は、焼入鋼の常温時効変形率が、焼入温度の上昇と深冷処理によって増加することを報告しており、同様の報告は他にも多い。⁽⁴⁾ この種の時効変形と前述の硬度増加は、過飽和固溶体としてのマルテンサイトからの C 原子の析出に伴って生ずる共通の現象と考えられ、マトリクス中の固溶炭素量と、残留オーステナイト量の両者が関連し合っているものと推定される。

本報は、80~120 °C におけるこの時効現象について、主として硬度および電気抵抗測定によって実験を

行ったものである。

II 実 験 方 法

試料は市販の軸受鋼第二種 SUJ 2 であり、その化学成分を第 1 表に示す。素材の 25mm ϕ 丸棒を縦に 4

第 1 表 試料の化学成分 (wt %)

C	Si	Mn	P	S	Cr
1.01	0.21	0.35	0.018	0.012	1.27

分割したものから機械加工によって所定の試験片を製作した。硬度試験片は 10mm ϕ ×20 mm、電気抵抗、磁気および時効変形試験片は 5 mm ϕ ×100 mm とした。

熱処理は電気炉により 10⁻³ Torr の真空中で行った。加熱温度は 850°, 900°, 950° C の三種類として、マトリクスマルテンサイトの固溶炭素量を三段階に変化させた。保持時間はいずれも 1 hr とした。冷却は油焼入とした。

深冷処理は液体窒素素中に行い、-196°C×30min とした。

時効処理は oil bath 中に行い、時効温度は 80°, 100°, 120° C の三種類とした。

* 助教授 機械工学科

** 技 官 機械工学科

硬度は、ビッカース硬度計により 30 kg 荷重で測定した。

電気抵抗は、ダブルブリッジ法により、YEW 精密級ダブルブリッジを用いて $0.05 \mu\Omega$ まで読み取った。残留オーステナイトの測定には磁気法を用い、空心ソレノイドにより 1500 Oe の磁場をかけて、エレクトロニック磁束計によって飽和磁束密度を測定した。

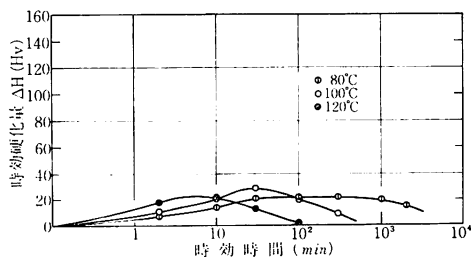
時効変形は OTM 型工具顕微鏡により測定した。

マトリクス中の固溶炭素量は、電顕レプリカ写真より測定した未固溶炭化物量から計算した。

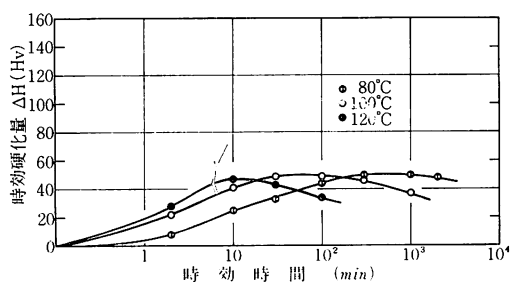
III 実験結果および考察

第 1～4 図に焼入後の時効における硬度増加量 ΔH の変化を示す。焼入温度が高くなると ΔH は大きくなり、同一焼入温度では深冷処理したものが ΔH は大きい。時効温度が変化しても ΔH は殆んど変わらない。同一焼入温度で、硬化のピーク ΔH_{MAX} に達する時間は、焼入温度の上昇とともに長時間側に移行しているが、深冷処理の有無によっては変わらない。

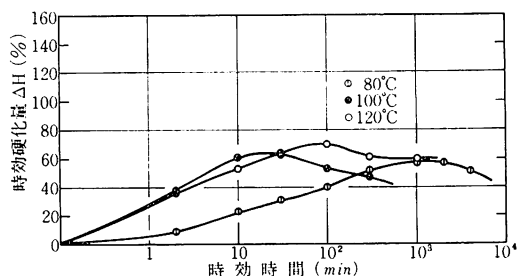
80～120 °C における、この種の硬化は、マルテンサイトからの C の析出と ϵ 炭化物の形成に起因すると考えられるが、実際に ϵ 炭化物が析出しているか否かについては、個々の case によって異なる。本実験では Cr を含むことによって、マルテンサイトの安定性が増加していると考えられるから、硬化の主因は、 ϵ 炭化物形成の前段階としての一種の cluster の形成に伴う coherent strain によるものと解釈するのが妥当



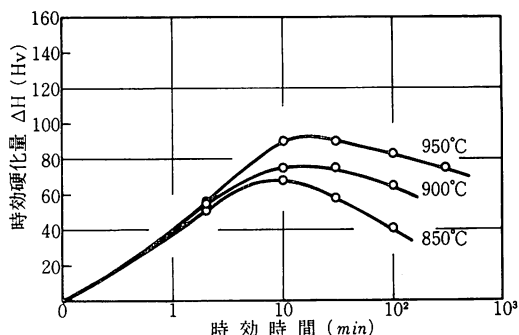
第 1 図 850 °C 油冷の等温時効硬化曲線



第 2 図 900 °C 油冷の等温時効硬化曲線



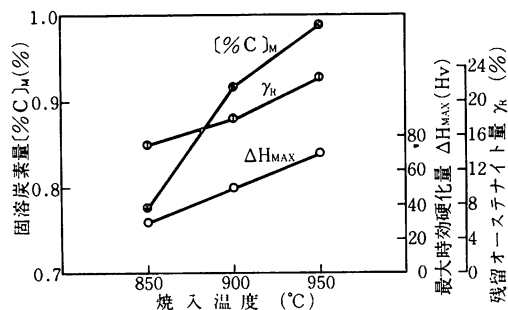
第 3 図 950 °C 油冷の等温時効硬化曲線



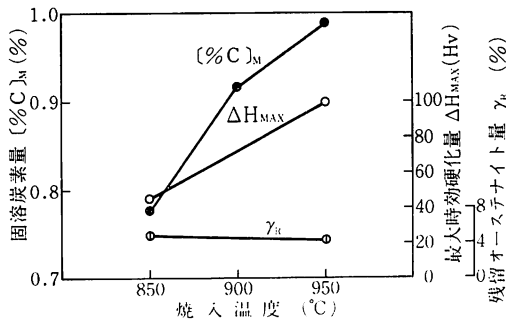
第 4 図 850 °C, 900 °C, 950 °C 深冷の等温時効硬化曲線 (時効温度 100 °C)

であろう。この意味からすると、硬化量 ΔH は matrix マルテンサイトの固溶炭素量 $[\%C]_M$ に関連するものと思われる。

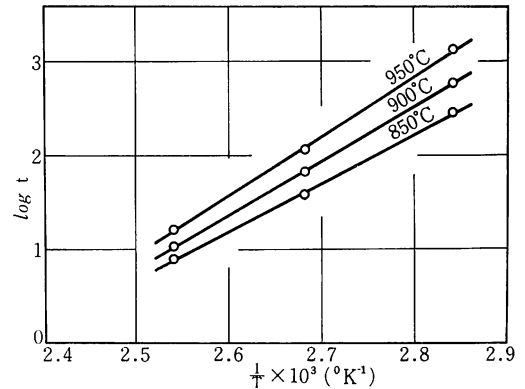
第 5 図、第 6 図は、焼入温度による固溶炭素量 $[\%C]_M$ 、残留オーステナイト量 γ_R 、最大時効硬化量 ΔH_{MAX} の変化を、油冷と深冷にわけて示したものである。 ΔH_{MAX} は、油冷の場合は、 γ_R 量に関連しているように見えるが、深冷では全く関連性がなく、結局 ΔH_{MAX} は $[\%C]_M$ と関連していることがわかる。すなわち、時効硬化量 ΔH は、炭素濃度に依存すると考えられる。しかし、 ΔH_{MAX} と $[\%C]_M$ の関係は、単純なものではなく、鋼中に共存する γ_R の ΔH_{MAX}



第 6 図 焼入温度に対する固溶炭素量、最大時効硬化量および残留オーステナイト量の関係 (油冷)



第6図 焼入温度に対する固溶炭素量，最大時効硬化量および残留オーステナイトの関係（深冷）



第7図 硬度から求めた Arrhenius plot

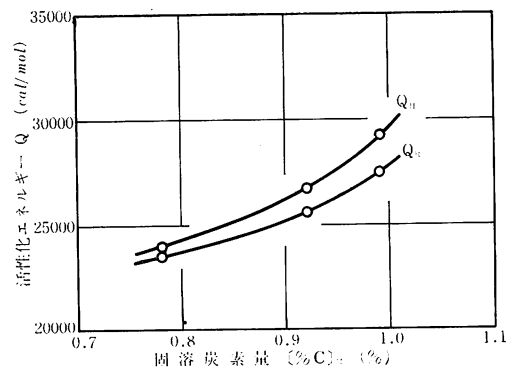
に及ぼす影響も考慮しなければならない。 γ_R は時効によって硬化することではなく，また 80~120℃ 程度の時効温度で，短時間に $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態を生じて硬化することもないので，硬度増加には寄与しないと考えてよい。したがって， γ_R を含有する鋼の時効硬化においては， γ_R 量の異なるものを直接比較することは正しくない。つまり， ΔH_{MAX} を決める因子としては， $\alpha' = 1 - \gamma_R$ すなわちマルテンサイト量をもって基準とすることが必要である。

第6図より深冷後の残留オーステナイト量は，850℃，950℃の両者とも，5%程度であるから，マルテンサイト量 $\alpha' = 1 - \gamma_R = 0.95$ として 95% となる。すなわち，深冷後の ΔH_{MAX} は同じマルテンサイト量での比較となり，焼入温度による ΔH_{MAX} の相違は $[\%C]_M$ の差による過飽和度の相違によって生ずるものであることが明確になる。一方，油冷の ΔH_{MAX} は深冷のそれより小さく， ΔH_{MAX} がマルテンサイト量によって変ることを示しているが，これは， γ_R が時効硬化に直接寄与しないことからして，当然である。深冷による γ_R ， ΔH_{MAX} の変化をとってよれば，950℃ 焼入では $\Delta\gamma_R = 0.23 - 0.05 = 18\%$ ，850℃ 焼入では $\Delta\gamma_R = 0.15 - 0.05 = 10\%$ 。それに対応する ΔH_{MAX} の変化は $100 - 70 = 30H_V$ ， $45 - 30 = 15H_V$ となる。これより，マルテンサイト 1%あたりの ΔH_{MAX} の変化は 950℃ 焼入で $1.7H_V$ ，850℃ 焼入で $1.5H_V$ である。

焼入温度が高くなると硬化のピークが長時間側に移動することは前述のとおりである。これは単なる α' ， γ_R の量比や $[\%C]_M$ の大小はよっては説明しえない，析出の遅れに関連するものである。第1~3図の硬化ピーク ΔH_{MAX} ，それに達する時間 t ，時効温度 T より，Arrhenius plot を行ってみると，第7図の如くであり，これから活性化エネルギー Q_H を計算すれば第2表および第8図のように，固溶炭素量の増加

第2表 硬度測定による Arrhenius 解析

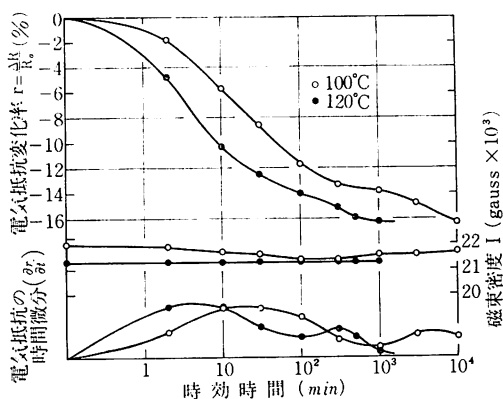
焼入温度 °C	時効温度 T °C	ピーク時間 t min	log t	$\frac{1}{T} \times 10^3$ °K ⁻¹	活性化エネルギー Q × 10 ⁴ cal/mole
850	80	300	2.48	2.84	2.39
	100	40	1.6	2.68	
	120	8	0.9	2.54	
900	80	600	2.8	2.84	2.69
	100	70	1.84	2.68	
	120	11	1.04	2.54	
950	80	1500	3.18	2.84	2.93
	100	120	2.08	2.68	
	120	17	1.23	2.54	



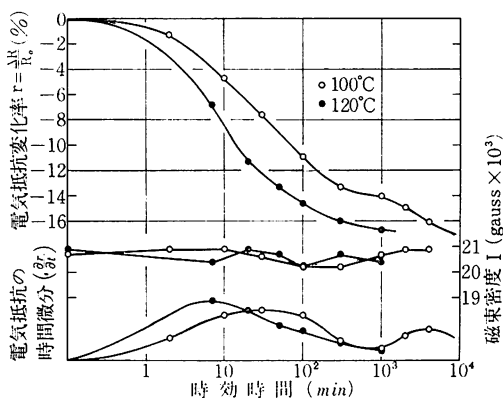
第8図 固溶炭素量と活性化エネルギーの関係

に伴って Q_H は増加する。マルテンサイト中の炭素原子の拡散の活性化エネルギーは，固溶炭素量の増加に伴って大きくなることが知られており，⁽⁵⁾ 焼入温度の上昇に伴う析出の遅れは， $[\%C]_M$ の増加による拡散の活性化エネルギー Q_H の増加に起因するものと考えられる。

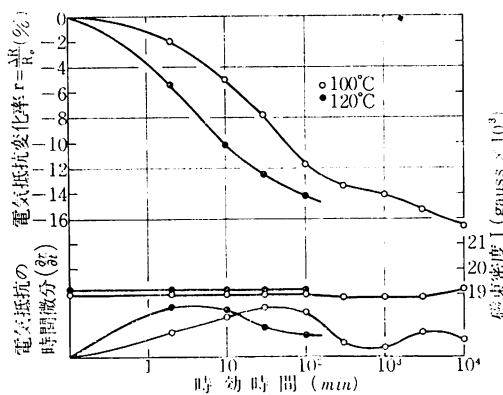
第9～13図は、時効に伴う電気抵抗変化率 $r = \Delta R/R_0$ 、その時間微分 (dr/dt) および、飽和磁化の強さ I_∞ を示したものである。 $r = \Delta R/R_0$ は過飽和固溶体からの析出過程を示す右下りの曲線となっている。これを、時効変形率 $\delta = \Delta \ell / \ell_0$ の変化を示す第14



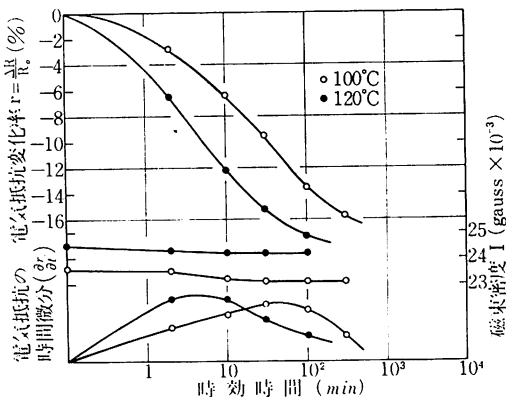
第9図 850°C 油冷の等温時効における電気抵抗、電気抵抗の時間微分および飽和磁化の強さ



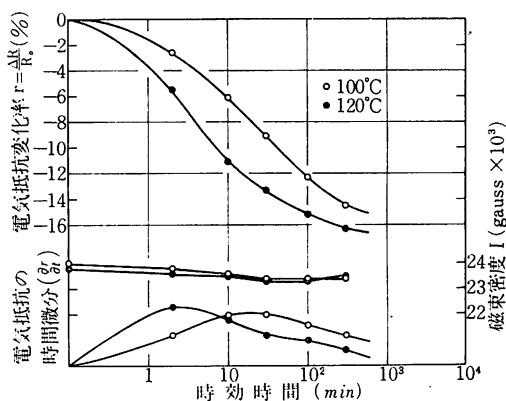
第10図 900°C 油冷の等温時効における電気抵抗、電気抵抗の時間微分および飽和磁化の強さ



第11図 950°C 油冷の等温時効における電気抵抗、電気抵抗の時間微分および飽和磁化の強さ

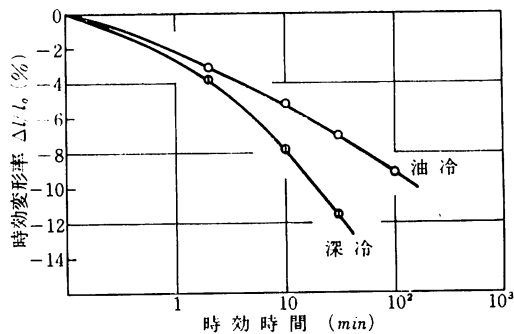


第12図 850°C 深冷の等温時効における電気抵抗、電気抵抗の時間微分および飽和磁化の強さ

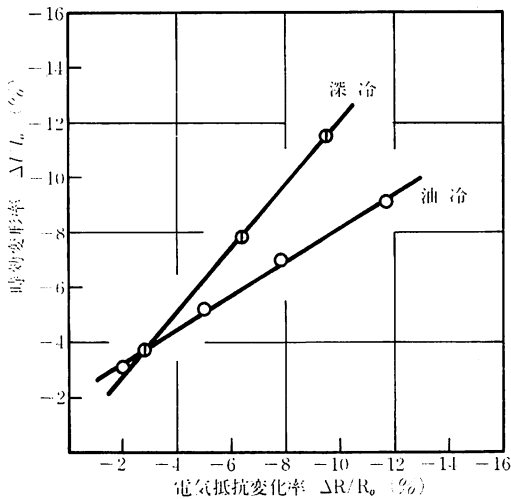


第13図 950°C 深冷の等温時効における電気抵抗、電気抵抗の時間微分および飽和磁化の強さ

図と比較すれば、同形状であり、 δ と r の相関をとってみると、第15図の如く直線関係が得られる。これより、 r と δ の変化は共通の因子によって生じていることがわかる。



第14図 950°C 油冷および深冷の等温時効における時効変形率



第15図 電気抵抗変化率と時効変形率の相関

一般にこのようなマルテンサイトからの析出過程は Wert⁽⁶⁾らの式によって表わされる。

$$\frac{\Delta C(t)}{C_0} = \frac{\Delta R}{R_0} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right] \quad (1)$$

$C(t)$ は t なる時間を経た後に固溶体から析出した炭素原子の量, C_0 は初期炭素濃度, n および τ は定数である。

Q を活性化エネルギー, R を気体定数, K , D_0 を定数とすれば

$$\tau = \frac{K}{D_0} \exp \frac{Q}{RT} \quad (2)$$

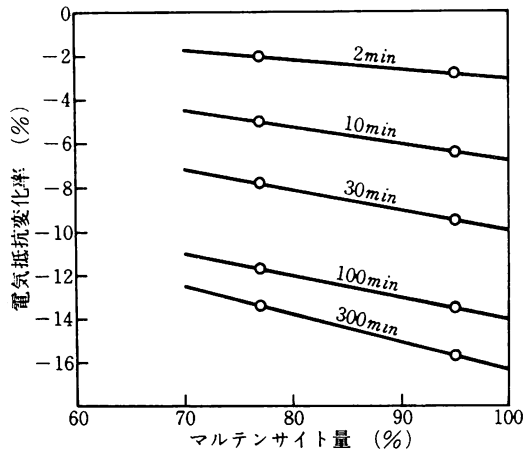
(1)および(2)から

$$\frac{\Delta C(t)}{C_0} = \frac{\Delta R}{R_0} = 1 - \exp\left[-\frac{D_0}{K} t \exp \frac{-Q}{RT}\right]^n \quad (3)$$

第9～13図の析出曲線と(3)式から, 活性化エネルギー Q_R を求める場合, 一般に, 特定の $r = \Delta R/R_0$ に達するまでの時間 t と時効温度 T の関係より Arrhenius plot を行なう, クロスカット法が用いられる。いま, 第11図および第13図の 950 °C 焼入 100 °C 時効について, $r = -12$ を基準にすると, 深冷と油冷では t が異なり, 深冷によって析出の促進が生じているように見える。これは前述の ΔH の挙動より得られた結果とは一致しない。しかし, r の時間微分 (dr/dt) の, 時間的な変化をみると, そのピーク $(dr/dt)_{\text{MAX}}$ に達する時間は深冷と油冷では殆んど変わらない。これは, 深冷による析出の促進が見かけ上のものであることを暗示している。

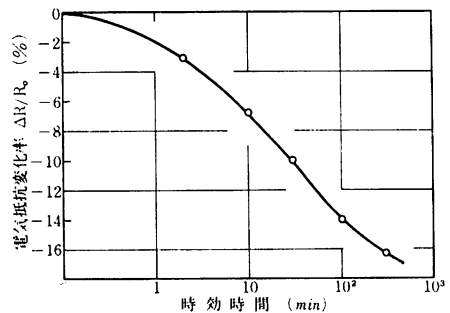
マルテンサイト α' の電気抵抗は, 残留オーステナイト γ_R の電気抵抗よりも小さく, 一般に $R_{\alpha'} < R_{\gamma_R}$

である。また R_{γ_R} は時効析出過程には無関係に一定と考えられるから, $\Delta R_{\gamma_R} = 0$ となる。したがって, 全体の抵抗変化率 $r = \Delta R/R_0$ に対しては γ_R の影響を考慮しなければならない。第16図はマルテンサイト量の異



第16図 マルテンサイト量と電気抵抗変化率の関係

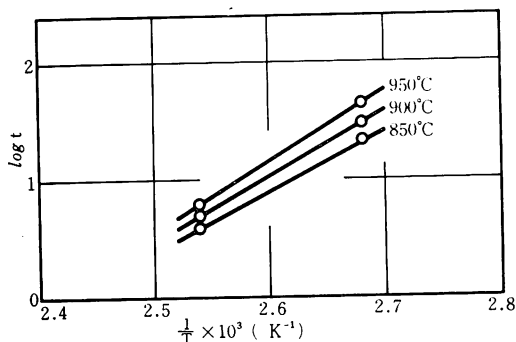
なる深冷と油冷について, α' と $r = \Delta R/R_0$ の関係を時効時間ごとに plot したものである。これより, 同一時間でも, マルテンサイト量が多くなれば $r = \Delta R/R_0$ の変化は大きくなることがわかる。これより第11図の曲線を 100 % マルテンサイトに補正した結果は第17図のようになる。すなわち, $\alpha' + \gamma_R$ のように析出挙動の異なる二相共存組織に対してクロスカット法を行なう場合は, 注意が必要である。



第17図 100 % マルテンサイトに補正した電気抵抗変化率

抵抗変化率の時間微分 (dr/dt) が ΔH と同様の挙動を示すことについては前述のとおりであるが, $(dr/dt)_{\text{MAX}}$ に達する時間 t と時効温度 T から ΔH と同様に Arrhenius plot を行なった結果は第18図の如くであり, これより計算した活性化エネルギー Q_R

は第3表および第8図のように、 ΔH から求めた Q_{II} とかなり良い一致を示す。時間的には、 $(dr/dt)_{MAX}$ は ΔH_{MAX} よりもやや早く現われており、硬化のピークは最大析出速度を経た後に現われることがわかる。



第18図 電気抵抗の時間微分より求めた Arrhenius plot

第3表 電気抵抗温度微分による Arrhenius 解析

焼入温度 °C	時効温度 T °C	ピーク時間 t min	log t	$\frac{1}{T} \times 10^3$ °K ⁻¹	活性化エネルギー Q × 10 ⁴ cal/mole
850	100	22	1.34	2.68	2.4
	120	4	0.6	2.54	
900	100	30	1.48	2.68	2.67
	120	5	0.7	2.54	
950	100	45	1.65	2.68	2.92
	120	6	0.8	2.54	

(dr/dt) の挙動で注目すべきは、100 °C 時効の 10³ min 以上の長時間で、第2番目のピークが現われることである。これに対応する時間での硬度変化はやや data 不足であるが、特に変化はないようである。飽和磁化強度 I_0 は析出過程と無関係にほぼ一定値を保

っているが、10³ min 以上の長時間ではやや増加しているようにも見える。しかし、これは明確なものではない。このピークが何に起因するものであるか、本実験のデータからは明らかにすることはできないが、今後の研究課題であろう。

IV 結 言

焼入した軸受鋼の 80~120 °C における時効硬化について調べた結果、次の事柄がわかった。

- (1) 焼入温度が高くなると、マトリクス固溶炭素量の増加に伴う炭素過飽和度の増加によって、時効硬化量は大きくなる。
- (2) 焼入温度が高くなると、マトリクス固溶炭素量の増加に伴う炭素の拡散の活性化エネルギーの増加によって、硬化のピークは長時間側に移行する。
- (3) 時効における最大硬化量はマルテンサイト量に依存する。

本実験を行なうにあたって御協力をいただいた、本校機械工学科田中講師、岩瀬谷技官ならびに機械実習工場の各位に感謝すると共に、磁気測定装置に関して有益な助言をいただいた、本校電気工学科時任教授、篠原技官に深謝する。

参 考 文 献

- (1) 大島, 矢竹, 萩原, 日本金属学会誌 31 (1967), 420.
- (2) B. L. Averbach, M. Cohen, S. G. Fletcher, Trans. ASM. 40 (1948), 728.
- (3) 今井, 泉山 日本金属学会誌 19 (1955), 358.
- (4) B. S. Lement, B. L. Averbach, M. Cohen, Trans. ASM. 40 (1949), 1061.
- (5) H. W. King, S. G. Glover, J. I. S. I. (1960), 281.
- (6) C. A. Wert, J. Appl. Phys. 20 (1959), 943

(昭和48年1月10日受理)