

逆硬化現象解明の今日的意味

New Meanings to Resolve Inverse Quench-Hardening Phenomenon

Synopsis: In oil quenched bearing grade steels, hardness distributions have occasionally exhibited lower hardness values at the surface than at the core. This phenomenon is referred to as “inverse quench-hardening”. The Finite Element Method (FEM) system was utilized to predict the inverse quench-hardening phenomenon induced in cylindrical specimens quenched into 5% brine after air-cooling. The simulated results have clarified the reasons for why the phenomenon occurs. Resolving the inverse quench-hardening phenomenon using experimental and simulated results has been meaningful to evaluate and enhance the model of diffusion type transformation with latent heat.

Key words: inverse quench-hardening; heat treatment simulation; finite element method

1. はじめに

比較的小物の部品で焼入れ性の良好な鋼を使用している場合には全体に焼が入り、逆に大物で焼入れ性の良くない条件では焼が入るのは表面のみ、というのが熱処理の常識である。ところがベアリング鋼の油焼入れにおいては、表面の硬さが中心に比べて低いという事例が過去に報告されている。この現象は硬さが通常とは逆の分布を示すということから、清水と田村[1]により“逆硬化現象”と名づけられた。そして、ベアリング鋼の円柱試験片を空冷後 5%食塩水で焼き入れることにより、この現象が簡便に再現できることが見出された[1,2]。さらに、この試験片での逆硬化現象の発生メカニズムに対する説明が、冷却速度が可変の CCT 線図を用いることによって試みられた[1,2]。

Liscicら[3,4]は、AISI 4140 鋼の円柱試験片を CDQ 方式 (Controllable Delayed Quenching) のポリマー焼入れした際、逆硬化現象の発生を観察した。この報告に含まれている逆硬化現象の発生原因に関する説明は、清水と田村が発表した内容を繰り返したものとなっている。

本報では、熱処理シミュレーション[5]を、清水と田村の円柱焼入れ試験[1,2]に対して適用した結果について述べる。逆硬化現象が生じる位置にはパーライト変態が発生していることが、シミュレーションによって予測された。そして、潜熱[注 A]による温度回復現象がパーライト変態の挙動に大きく影響することが認められた。

ベアリング鋼の油焼入れ時における逆硬化現象の発生は、焼入れ油の添加剤や攪拌方法の改善により現場的には解決済みの問題とされている[2]。しかし、清水と田村の円柱焼入れ試験のシミュレーションは、拡散型変態および潜熱発生に関する数値モデルと特性データの検証、さらにはそれらの信頼性向上の面で今日的な意味を持つものであると考えられる。

2. 清水と田村による空冷後・食塩水焼入れ円柱試験

2.1 試験方法

実際のベアリングレースやローラーの油焼入れにおいては、逆硬化現象が局部に発生することが過去に報告されている[1,2]。そこには、ベアリングレースでは側面の比較的上部、ローラーではさらに底部にもこの現象が見られたとの記載がある。

このような発生の状況より、清水と田村[1,2]は、油焼入れの際に蒸気膜が最後まで残留する部分に逆硬化現象が生じるものと推測した。そして、蒸気膜による冷却の遅れを空冷で模擬し、さらには試験片形状を単純な円柱とすることにより、逆硬化現象を実験室的に再現した。本報では清水と田村[1,2]が行った試験の内から外径が 10, 15, 20, 25, 30 および 36 mm の円柱試験片を選択し、その結果とシミュレーションとの比較を行った。それぞれの試験片の寸法と化学組成を Table 1 に示す。

Table 1 - Nominal compositions of the SUJ2 steel specimens

Specimens (Diameter x Length)	C	Si	Mn	Cr
10mm x 40mm	1.01	0.24	0.41	1.46
15mm x 40mm	0.97	0.25	0.42	1.46
20mm x 40mm	1.02	0.24	0.36	1.36
25mm x 50mm	0.95	0.27	0.37	1.37
30mm x 60mm	0.96	0.27	0.38	1.35
36mm x 80mm	0.97	0.26	0.40	1.39

清水と田村は、円柱試験片を 840 °C で 20 分間保持してオーステナイト化させた後に空冷し、その後 5 % の食塩水中に焼入れた[1, 2]。焼入れ後、試験片断面の複数点において硬さを測定し、その値を半径方向の距離(表面から中心まで)の関係としてグラフ化した。Fig. 1 は、報告されたグラフを描きなおしたものである。縦軸の硬さの単位はロックウェル硬さ(HRC)である。図中の曲線に対してはそれぞれの空冷時間が表示されている。

表面の硬さが中心よりも低いという逆硬化現象は、たとえば外径 20 mm の円柱の場合、Fig. 1 (c)に示すように空冷時間が 50 s から 90 s の間で生じていることがわかる。一方、空冷時間 40s では全断面が一様に硬さ 65 HRC、そして 100 s では 25 HRC の一様硬さ状態に接近している。いずれの外径の試験片においても、空冷時間の限定された範囲で逆硬化現象が発生することが明らかにされた。

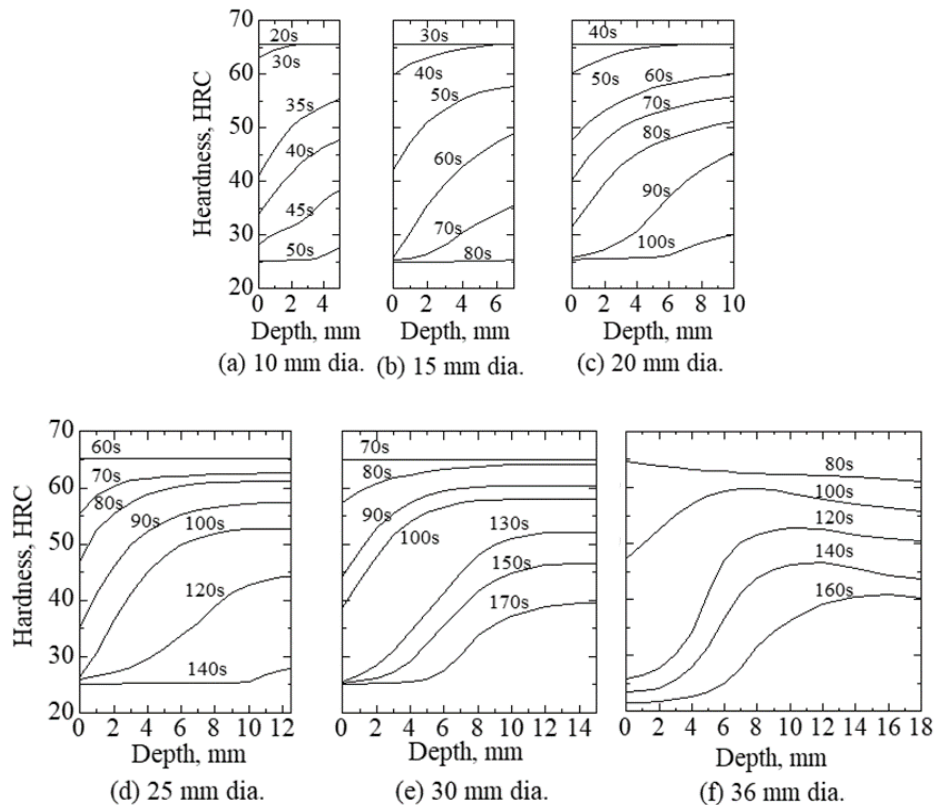


Fig. 1 - Hardness distribution in specimens of various diameters quenched into 5% brine after air cooling for various periods

2・2 組織観察および逆硬化現象に関する考察

清水と田村は、逆硬化現象が発生した試験片に対し、光学顕微鏡および電子顕微鏡を用いて組織観察を行った[1,2]。まず、18mm 径の円柱試験片(20 mm 径ではないがほぼ同等)で空冷 40 s の場合、光学顕微鏡による観察によって表面から中心までが一様にマルテンサイト相であることを確認した。これは、空冷 40 s の場合の硬さ分布が Fig. 1 (c)に示すように一様に 65 HRC であることから裏づけられる。

空冷時間が 50 s の場合には表面部分に逆硬化現象が生じるが、清水は中心部に比べ表面部に斑点状のマルテンサイトと異なる相が多数分布することを光学顕微鏡による観察で認識した。そして、斑点部の組織がパーライト相であることを電子顕微鏡による観察から明らかにした[2]。なお、この部分には一部に微細パーライトが含まれていることについても確認している。清水は、パーライトについては空冷中、そして微細パーライトについては 5%食塩水での焼入れ中に生じたものであると述べている[2]。なお、ベアリングレースの油焼入れで発生した逆硬化組織は、電子顕微鏡による観察により、円柱試験片の場合よりもパーライトが微細であることが確認されている。

20mm 径の円柱試験片を 50 s 空冷後 5 %食塩水で焼入れた場合の逆硬化現象の発生メカニズムを説明するために、清水と田村は冷却速度が可変の CCT 線図を用いた図式計算法を考案した[1,2]。この方法より、逆硬化現象の原因となるパーライトは空冷中ではなく、すべて 5%食塩水による焼入れ中に生じるものであるとの説明がなされている。このことは、上記の電子顕微鏡による組織観察に基づくパーライトの生成についての考察と矛盾している。な

お、ベアリング鋼製の部品に生じる逆硬化現象については、焼入れ油の添加剤あるいは油の攪拌方法の改善により、すでにその発生が防止されているとの記載がある[2].

3. シミュレーションで用いられる数値モデルおよび特性データ

3.1 拡散型変態のモデル

逆硬化現象のシミュレーションを行う前に、拡散型変態のモデルについて確認しておく。これは、清水と田村によって逆硬化現象にはパーライト変態、すなわち拡散型変態が大きな役割を果たしていることが指摘されているためである[1,2].

ここで用いた熱処理シミュレーションソフト(DEFORM™-HT[5])では、基本的に TTT 線図に基づき、拡散型変態で生じる相の体積分率の時間変化を予測している。まず、変態開始前の潜伏期において、以下の加算式が満足された際に変態が開始すると判定する。

$$\sum_{i=1}^n \frac{\Delta t_i}{\tau_i(T_i)} = 1 \quad (1)$$

これは Scheil[6]の加算則と呼ばれるもので、変態時に温度がステップ状に変化することを仮定している。式(1)において、 Δt_i はステップ i において実際に温度 T_i で保持される時間、 $\tau_i(T_i)$ は同じ温度 T_i で一定に保持されたと仮定した場合の潜伏時間で、TTT線図の開始曲線から読み取ることができる。なお、 $\Delta t_i/\tau_i(T_i)$ は潜伏期の消費率と呼ばれている。

式(1)が成立すると変態が開始する。開始点における変態体積分率の値は TTT 線図の作成者ごとに異なり、そして終了点についても同様の違いがある。たとえば、US Steel[7]および Max Planck Institute[8]で作成された TTT 線図では、開始点における体積分率をそれぞれ 0.1%および 1%と定義している。変態の終了については US Steel には規定がないが、Max Planck Institute では 99%と明記されている。なお、Iron Steel Institute で作成された TTT 線図[9, 10]では、変態体積分率が 10%、50%および 90%に対応する曲線は実線で示されている。一方、変態の開始・終了時点の曲線については信頼性が十分ではないという意味で破線を用いて表示されている。

恒温変態における変態の速度式[11]は、Johnson-Mehl[12]、AvramiおよびKolmogorov[注 B]により、相変態の核生成とその成長過程を定量的に扱ったモデルとして定式化された[13]。これは、JMAK(Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov)式 [注 C]と呼ばれ、新相の体積分率 ξ は材料パラメータ b と n を用いて一般的に以下に示す時間 t の関数として表される。

$$\xi = 1 - \exp(-bt^n) \quad (2)$$

式(2)から、温度が変化する過程における各時刻の体積分率を求めるのに、二種類の方法が提案されている。仮想時刻を用いる方法と式(2)から直接的に体積分率の増分形式を導出する方法である。

まず、仮想時刻を用いる方法について述べる。ステップ $i-1$ での変態の体積分率 ξ_{i-1} が既知であるとすると、式(2)の関係からステップ i での仮想時刻 t_i^* はそのステップでの材料パラメータ b_i と n_i を用いた次式によって求められる。

$$t_i^* = \left\{ -\frac{\ln(1 - \xi_{i-1})}{b_i} \right\}^{\frac{1}{n_i}} \quad (3)$$

この仮想時刻に実際の時間増分 Δt_i を加算した時刻を用いれば、式(2)の関係よりステップ i の体積分率が次式のように求められる。

$$\xi_i = 1 - \exp\{-b_i (t_i^* + \Delta t_i)^{n_i}\} \quad (4)$$

もう一方は、JMAK 式を直接的に体積分率の時間増分形式に変換する手法である。体積分率の時間増分を求めるには、まず式(2)に対して時間微分を行うことにより次式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} &= -\exp(-bt^n) \cdot (-bnt^{n-1}) \\ &= b^n n (1 - \xi) \{-\ln(1 - \xi)\}^{\frac{n-1}{n}} \end{aligned} \quad (5)$$

ここに、 $d\xi/dt$ は変態速度と呼ばれており、変態の活発さを表す数値である。

式(5)を増分形式に書き換え、ステップ $i-1$ での変態の体積分率 ξ_{i-1} が既知であるとする、ステップ i での体積分率 ξ_i は次式によって求められる。

$$\xi_i = \xi_{i-1} + b_i^{\frac{1}{n_i}} n_i (1 - \xi_{i-1}) \{-\ln(1 - \xi_{i-1})\}^{\frac{n_i-1}{n_i}} \Delta t_i \quad (6)$$

ここで、ステップ 1 における初期値 ξ_0 として、TTT 線図の開始曲線での変態体積分率を用いている。

材料パラメータ n および b は式(2)の関係を用いることによってそれぞれ以下のように求められる。

$$n = \frac{\log\{\ln(1 - \xi_f) / \ln(1 - \xi_s)\}}{\log(t_f / t_s)} \quad (7)$$

$$b = \frac{1}{t_s^n} \ln \frac{1}{1 - \xi_s} \quad (8)$$

ここに、 t_s と t_f は TTT 線図から読み取った各温度における変態開始・終了の時刻、 ξ_s と ξ_f は TTT 線図ごとに定義されている変態の開始・終了時点の体積分率である。

なお、TTT 線図ではなく実験データとして体積分率の時間変化が得られている場合には、材料パラメータ b および n を実験結果のプロットから直接最小自乗法によって求めることができる[11]。

3・2 ベアリング鋼に対する TTT 線図の評価

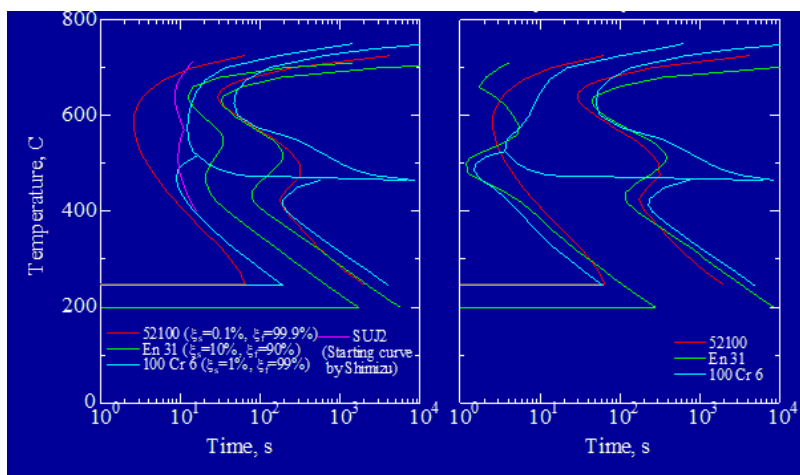
ベアリング鋼円柱試験片のシミュレーションのためには SUJ2 鋼の TTT 線図が必要となる。しかし、清水の報告[2]は変態の開始曲線のみで、終了曲線が含まれていない。そこで今回のシミュレーションでは SUJ2 相当のベアリング鋼、52100、En 31 および 100 Cr 6 に

対し、それぞれ US Steel[7]、Iron Steel Institute[9,10]および Max Planck Institute[8]で作成された TTT 線図を用いることにした。各 TTT 線図は Table 2 に示す化学組成、オーステナイト粒径およびオーステナイト化温度の条件に対して得られたものである。

Table 2 - Nominal compositions of the bearing steels from which TTT was created

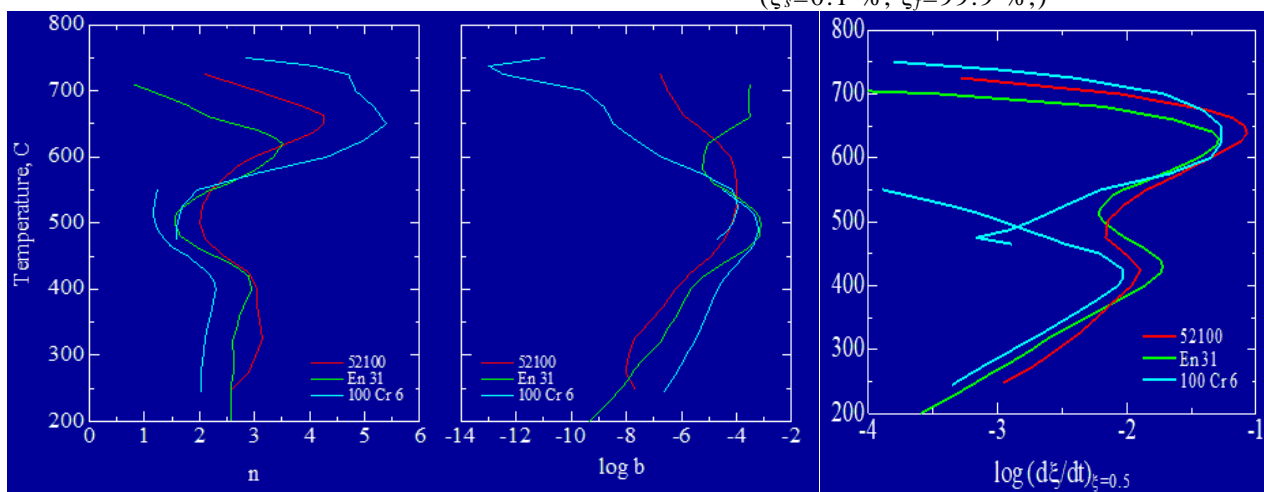
Steel	C	Si	Mn	S	P	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Grain size	Austenized temp.
52100	1.02		0.36				0.20	1.41			9	843°C
En31	1.08	0.25	0.53	0.015	0.022		0.33	1.46	0.06		7	820°C (for 30min)
100 Cr 6	1.04	0.26	0.33	0.006	0.023	0.20	0.31	1.53	<0.01	0.01		860°C

三種の鋼(52100, En 31 および 100 Cr 6)の TTT 線図および清水の SUJ2 鋼の変態開始曲線を Fig. 2 (a)に示す。図中には、個々の曲線に対する変態開始・終了時の体積分率の値を示している。なお、US Steel の TTT 線図では変態終了時の体積分率が明記されていないため、この値として 99.9%を仮定している。



(a)Original TTT curves

(b)Normalized TTT curves
($\xi_s=0.1\%$, $\xi_f=99.9\%$.)



(c) "n" coefficient

(d) "b" coefficient

(e) $d\xi_s/dt$ at 50% transformed

Fig. 2 - Properties of TTT curves of three bearing steels

三種の TTT 線図に対し、変態開始・終了時の曲線に対する体積分率をそれぞれ 0.1% および 99.9% に統一して描きなおすと、Fig. 2 (b) に示すように各曲線が Fig. 2 (a) に比べ相互に近接した。次に材料パラメータの n と b を式(7)および(8)から求め、縦軸の温度に対してそれぞれを Fig. 2 (c), (d) に描く。 n と b の曲線の形状は、TTT 線図が異なっても b の高温部を除きその傾向は一致する。

Fig. 2 (e) には、式(5)から求めた 50% 変態進行時の変態速度 $(d\xi/dt)_{\xi=0.5}$ を描いている。三種の TTT 線図から得られた変態速度曲線は、パラメータ n と b の曲線に比べると密に接近している。なお、変態速度曲線は温度が 620°C と 420°C の付近でピークが存在するが、これは SUJ2 相当鋼の変態特性を特徴づけるものであると考えられる。なお、各鋼種の変態特性を変態速度曲線によって比較する試みが過去に報告されている[14]。

変態速度曲線が TTT 線図における曲線の平行移動によって影響を受けることについては、すでに報告を行った[15]。開始と終了に対する曲線をその間隔を保ったままで左側に平行移動すると、基本的に変態速度曲線が右側に移動し、このことは変態の活発さが高まることを意味する。逆に開始・終了曲線の右側への平行移動では変態の活発さが下降する。一方、開始と終了の曲線の間隔が狭まると変態速度曲線が右側に移動して変態の活発さが上昇し、逆に広がると活発さは下降する。以上のように拡散型変態の特性は、TTT 線図だけでなく変態速度曲線という表現形式を用いることにより、さらにその理解が深まるものとする。

3.3 潜熱を考慮した熱伝導方程式と特性データ

逆硬化現象のシミュレーションでは、以下に示す潜熱を考慮した熱伝導方程式が用いられる。

$$\rho c \dot{T} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(k \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \sum L_{IJ} \dot{\xi}_J \quad (9)$$

ここに ρ , c , k および L_{IJ} はそれぞれ密度、比熱、熱伝導率および潜熱 (相 I から相 J に相変態が生じる場合) である。

冷却速度が低下すると潜熱の影響が冷却曲線に対して顕著に現れる可能性が出てくる。このような事例は、過去に測定された CCT 線図[8]において見受けられる。すでに述べたように逆硬化現象は冷却遅れに起因すると思われるので、この場合にも潜熱が重要な役割を果たすことになるかと予想される。そこで、以下では潜熱に関する測定データと発熱モデルについて確認しておくことにする。

純鉄の A_3 変態における潜熱については、古くから種々の方法によって多数の測定が行われている。Guillermet ら[16]はこれら過去の実験データと熱力学的モデルを用いることによって、純鉄の潜熱を厳密に推定している。しかし、炭素鋼の潜熱については測定例が少なく、Awbery ら[17]の数種の炭素鋼(0.415, 0.435, 0.8, 0.84 および 1.22% C), Kramer ら[18]の共析鋼についての測定などが散見されるのみである。後者の共析鋼の潜熱は、比較的信頼性が高いと思われる Smith 法[19]を用いた測定となっている。

一方、最近、炭素鋼(0.17, 0.36, 0.57 および 0.8% C)の潜熱が示差走査熱量計を用いて Krielaart ら[20]により測定された。そして、田島[21]は同じく示差走査熱量計による計測を炭素濃度が 0.001% C から 0.69% C の範囲にある 10 種類の炭素鋼に適用している。

上記の測定値から純鉄と共析鋼の潜熱のみを選び、比較のために Table 3 に示す。共析鋼に対する三種のデータの中で Awbery らによるものは他の二種のデータに比べて値がかなり

低い。Kramer らの共析鋼に対する測定では A_1 変態時に温度が停留するため、厳密な熱量の測定が実施されていると思われる。一方、Krielaart らの示差走査熱量計による測定および Awbery らの測定ではこのような停留条件は得られていない。なお、Kramer らの測定値が 75.4 から 77.0 kJ/kg の範囲に渡っているのは、測定に用いた鋼のパーライト相が異なる層間隔を持つためである。

Table 3 – Latent heat (kJ/kg) of pure iron and eutectoid steel

Authors	Pure Iron	Eutectoid steel (0.8%C)
Guillermet et al	18.1	43.0
Awbery et al		75.4-77.0
Kramer et al		85 (cooling)
Krielaart et al		
Tajima	16 (heating), 19 (cooling)	

Table 3 に示すように、田島の純鉄(0.001%C)に対する示差走査熱量計による測定では、加熱時と冷却時で潜熱の値が異なる。田島は共析鋼に付いては測定を行っていないが、0.69%C 鋼について加熱・冷却ともに 83kJ/kg という値を報告している。しかし、この値には磁気変態による発熱が含まれているとされており、これを差し引くと 60 から 65kJ/kg 程度の値となり、Kramer らの測定値よりは低くなる。以上のように、各測定値には固有の背景があり、これらのデータより最適値を見出すにはさらに検討あるいは追加の測定を要するものとする。そこで、今回のシミュレーションでは、Agarwal[22]らが自らのシミュレーションのために Kramer らの測定値に基づいて設定した 75.8kJ/kg という値を用いることとした。

実際の焼入れにおける拡散型変態は、Kramer らの実験のような停留点ではなくある温度範囲にわたって発生する。シミュレーションではすでに式(10)で示したように、潜熱 L_{II} に変態体積分率の時間微分 \dot{f}_v を乗じた発熱が微小時間中に生じるとして計算が行われる。しかし温度の停留点あるいは非常に狭い温度範囲で測定された潜熱を式(10)に適用せざるを得ない、ということで実際の現象に対する表現が十分でない可能性がある。特に、後で明らかになるように潜熱による温度の回復によって変態の持続時間が延びる場合には、単純な式(10)のモデルに対して改良が必要となることも考えられる。

熱伝導率、密度、比熱に関しても炭素鋼、炭素合金鋼に関する測定データはそれほど多くはない。今回のシミュレーションでは、比較的まとまったデータが掲載されている British Iron and Steel Research Association の報告[23]、さらに比熱については共析鋼に関する Kramer らの実験データ[18]を参照することによって入力値を設定した。

なお、純鉄の比熱測定では、磁気変態による潜熱の効果が値に含まれてしまう[24]。田島[21]によると炭素鋼においても純鉄と同様に磁気変態による潜熱が生じるが、British Iron and Steel Research Association [23]および Kramer ら[18]の比熱データにおける磁気変態の効果に対する考慮の有無の記載はない。しかし、今回のシミュレーションでは、磁気変態による潜熱の効果が比熱のデータに含まれているものとして取り扱った。

シミュレーションで用いた空冷時と 5%食塩水焼入れ時の熱伝達係数を Fig. 3 に示す。空冷の熱伝達係数は Scott [25]が鋼製円柱試験片の冷却曲線から試行錯誤で求めたものである。

一方、5%食塩水の熱伝達係数は、JIS K2242 銀プローブから得た冷却曲線に対し、集中熱容量法[26]を適用することによって求めたものである。

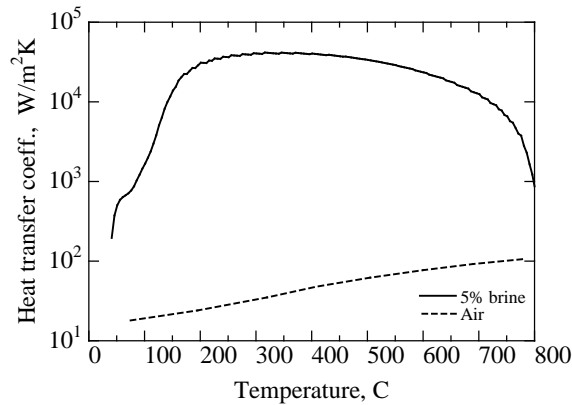


Fig. 3 - Heat transfer coefficient for air cooling and 5% brine quenching

3・4 温度回復現象

円柱試験片における空冷時のような緩やかな冷却では、変態の潜熱により温度が冷却途中において上昇に転じるといふ温度回復現象が発生する可能性がある。そこで、以下では温度回復現象に関する過去の報告に触れておくことにする。

Takeo ら[27]は 0.84%C-0.68%Mn 鋼丸棒(11種：外径は 3.5mm から 25mm 径の間にある)のを沸騰水中に焼入れ、その中心における冷却曲線を測定した。その結果として、4.5mm 径以上の丸棒において温度回復現象が発生することを報告した。なお、この実験は鋼線のパテンチング処理の研究に関連して行われたものである。

Agarwal ら[22]は、Takeo らの実験から 5.5, 8.5, 13 および 25mm 径の丸棒のケースを選択してシミュレーションを適用し、得られた冷却曲線に温度回復が生じることを確認した。さらに 12mm 径の丸棒の空冷過程に対してシミュレーションを用い、温度回復現象の発生とそれに関連して中心での拡散型変態の進展が表面に比べてかなり遅れることを予測した。以上の Agarwal らの結果については、シミュレーションによって別途確認がなされた[15,28]。

大塚ら[29]は Formastor-F 試験機を用い、3mm 径で 10mm 長さの 1%Ni 共析鋼円柱試験片を 1000°C で 15 分保持した後、約 10⁻⁶Torr の真空中で冷却した。得られた冷却曲線からは、温度は一度極小点に達し、その後上昇して温度回復現象(再輝現象)に至ったことが確認された。大塚らは潜熱を考慮した熱伝導計算を用い、この現象が計算によって予測できることを示した。さらに、CCT 線図の作成のための連続冷却試験に対応する計算を実施し、変態潜熱が発生しても冷却速度を一定になるように制御した場合に比べ、制御のないものは曲線が高温側へ移動することを確認した。

譚ら[30]は外径 3mm の 0.8%C 炭素鋼鋼線のパテンチング処理に関連し、溶融塩(480°C)および流動粒子冷却層(25, 250, 350 および 450°C)に浸漬した際の冷却曲線を測定した。そして、溶融塩および 350°C と 450°C の流動粒子冷却層において温度回復現象の発生が見られたことを報告している。

ベアリング鋼 100 Cr 6 での温度回復現象については、Max Planck Institute[8]で作成された CCT 線図(860°C, 15 分保持でオーステナイト化)において確認することができる。冷却速

度が0.2から2.9°C/sの範囲の徐冷時には、線図において温度回復現象の発生が見られる。なお、清水と田村のベアリング鋼の円柱試験に関しては、冷却曲線が報告されていない[31]。

4. 円柱焼入れ試験のシミュレーション

4.1 空冷時の温度と変態体積分率の時間変化

Fig. 2 (a)に示した SUJ2 相当のベアリング鋼(52100, En 31 および 100 Cr 6)の TTT 線図を用い、20mm 径円柱試験片の空冷時の挙動に対するシミュレーションを行った。試験片の中心と表面における温度とパーライト体積分率の時間変化を Fig. 4 に示す。TTT 線図の違いにより、変態の体積分率の時間変化および変態潜熱の発生による温度の回復に差が生じるのは図より明らかである。

いずれの TTT 線図を用いても、変態の発生は試験片表面で先行する。その後の変態の進行も表面部は中心部に比較して早い。変態の進行は TTT 線図の違いに影響され、52100, 100 Cr 6, En 31 鋼の順に遅れる[注 D]。

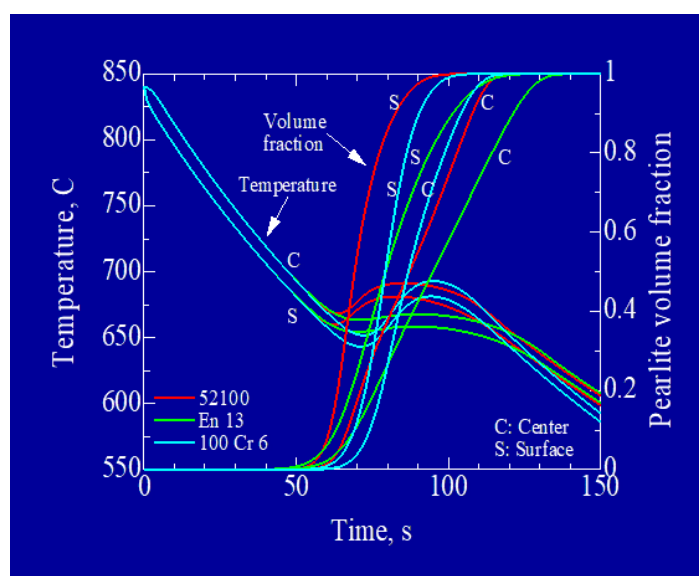
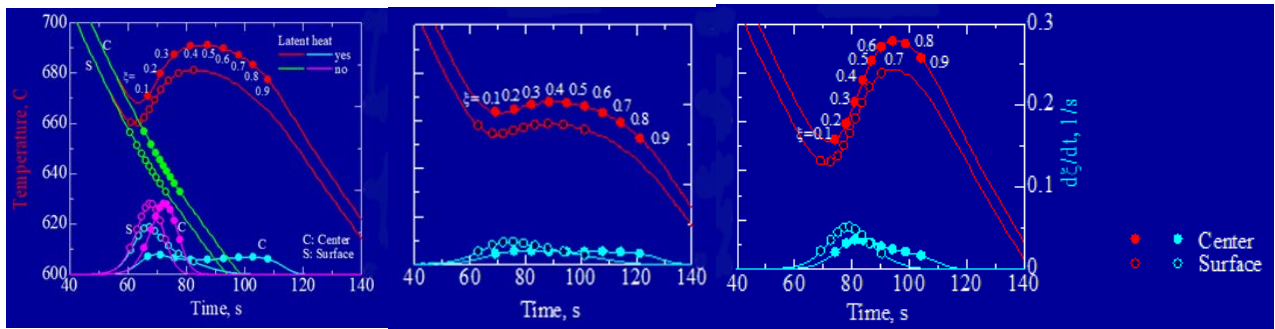


Fig. 4 - Temperature and pearlite volume fraction predictions from three different bearing steel TTT curves in a 20 mm dia. cylinder

潜熱による温度回復の状況および変態速度の時間変化を、個々の TTT 線図で対比して Fig. 5 に示した。図中の数字は各プロット点における変態体積分率の値であり、これによって変態の進行状況が示される。52100 鋼については、潜熱を考慮しない場合の結果についても示している。

変態速度はいずれの TTT 線図においても表面の方が先にピークを示す。En 31 鋼は他の二種の鋼種に比較して変態速度の数値は小さいが、長時間それが持続するという特徴を持つ。このことは、En 31 鋼では温度回復の程度は小さいが、その持続時間が長いことの説明となる。また、52100 と 100 Cr 6 鋼との温度回復の違いも、変態速度の曲線の形に対応しているものと考えられる。すなわち、変態速度のピークが高いと発熱が激しく、温度回復の程度も大きくなると解釈できるからである。なお、52100 鋼の潜熱を無視した計算では、変態速度の曲線は表面と中心において時間のずれはあるが、形状はほぼ等しくなる。



(a)52100 (b)En 31 (c)100 Cr 6
 Fig. 5 –Temperature and volume fraction rate time histories at center and surface locations in a 20 mm cylinder using three different bearing steel TTT curves

続いて、試験片の外径の違いが温度とパーライト変態の変化に及ぼす影響を確認しておく。ここでは、一例として、外径(10, 20, 30 および 36mm)の 52100 鋼試験片に対し、シミュレーションで求めた表面と中心の温度とパーライト変態体積分率の時間変化を Fig. 6 に示す。外径が増加するにしたがって温度の変化が緩やかになり、温度の回復現象が持続する時間が延びる。パーライト変態については、その発生の開始時期が表面および中心のいずれにおいても外径の増加に伴って遅くなる。パーライト変態の進展の程度を表すのがその体積分率の時間変化であり、外径の増加によるこの変化量の低下は表面では見られないが、中心においては顕著に現れる。

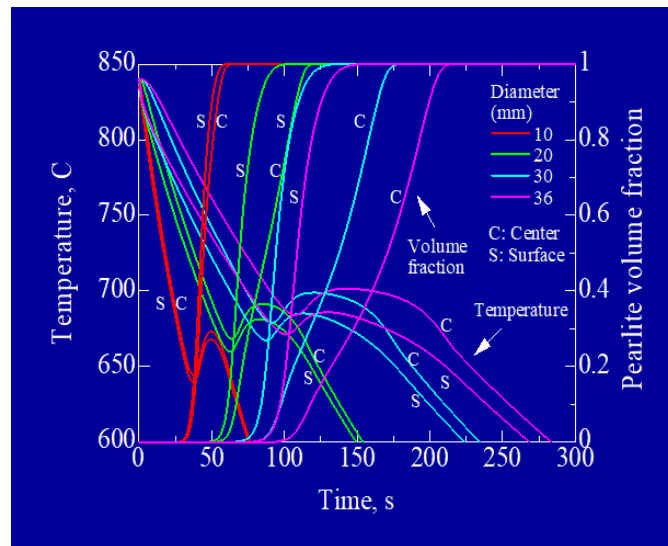


Fig. 6 - Temperature and pearlite volume fraction predictions at center and surface locations in cylinders of various diameters using 52100 TTT curves

4・2 変態速度の温度曲線における温度と変態速度の軌跡

すでに、シミュレーションの結果から、ベアリング鋼に対する三種の TTT 線図の違いが、温度回復現象の傾向や変態速度の曲線の形状の差として出現することが示された。しかし、TTT 線図の違いによって温度回復や変態速度に差が生じる理由に対する説明が不足している。

Fig. 2 (e)で三種の TTT 線図から得た 50%変態時点の変態速度を示した際、変態速度が変態の活発さに関係していることについて述べた。そこで、ここでは三種の TTT 線図に対し、変態速度の特性の違いとそれが相変態現象に及ぼす効果について考察する。まず、Fig. 2 (e)においてパーライト変態に関係する範囲のみを拡大し、試験片の表面と中心における温度と変態速度の軌跡を重ねることで Fig. 7 を描く [注 E]。

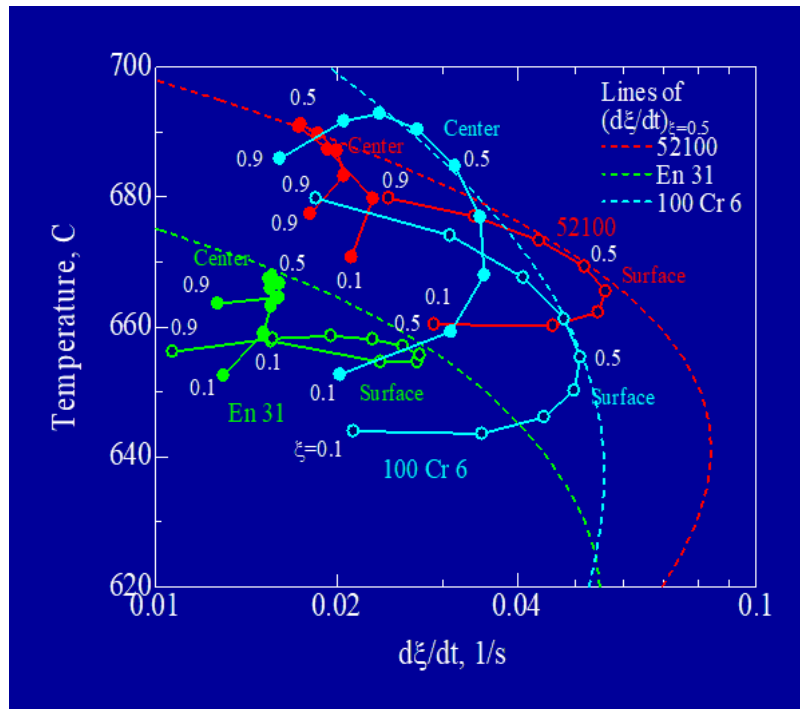


Fig. 7 - Loci of center and surface volume fraction rate in a 20 mm dia. cylinder using three different bearing steel TTT curves (from 620°C to 700°C)

50%変態時の変態速度曲線の形状については、図を拡大することによって TTT 線図の違いによる差が明瞭になった。すなわち、52100 鋼と En 31 鋼の TTT 線図に対応する曲線は形状が類似しているが、100 Cr 6 鋼の曲線についてはその曲がりの曲率が小さいことがわかる。そして、En 31 鋼の曲線は、おおむね 52100 鋼の曲線を左下に平行移動したものと見なすことができる。

一方、図中には、20mm 鋼円柱のシミュレーションから得られたパーライト変態中の温度と変態速度の軌跡を描き込んでいる。この軌跡は、10%から 90%の間の体積分率を 10%間隔で離散化し、それぞれの温度と変態速度に対応する点の連なりを描いたものである。いずれの TTT 線図においても、表面の軌跡の方が中心の軌跡よりも右側に位置しているが、このことは表面での変態の方がその進展がより活発であることを示している。

52100 鋼と En 31 鋼の軌跡を見ると、いずれも表面と中心での軌跡の形状がまったく異なっていることがわかる。一方、100 Cr 6 鋼では両者の軌跡の形状には共通点が見られる。個々の軌跡がグラフ中に存在する位置については、以下に述べるように必然性がある。なお、52100 鋼で潜熱の効果を無視すると、表面と中心の軌跡は、温度がより低くて変態速度の高い領域に重なって表示される [注 F]。

軌跡における 50%変態の点は、50%変態時の変態速度曲線と必然的に接触する。このことは軌跡の存在する領域が、50%変態時の変態速度曲線のグラフ中の位置によって制約を受

けることを意味する。たとえば、En 31 鋼の軌跡が 52100 鋼の軌跡に比べて左斜め下に位置していることは、それぞれの 50% 変態時の変態速度曲線のグラフ中の位置によって制約を受けたためである。軌跡がグラフの左側に位置することは、右側に比べて変態が活発でないことを意味する。一方、下側に位置することは、変態が温度の低い範囲において生じることに対応する。

次に、100 Cr 6 鋼の 50% 変態時の変態速度曲線は、680°C 以上の範囲を除いて 52100 鋼の曲線の左側に位置し、さらにこの曲線の形状は曲率が小さいという特徴がある。この曲率が小さいという特徴により、100 Cr 6 鋼では表面と中心での軌跡は似通った形状になるものと考えられる。一方、52100 鋼と En 31 鋼の変態速度曲線は放物線状の形状を持つため、中心と表面の軌跡の形状に違いが生じるものと思われる。

4.3 パーライト体積分率の分布と逆硬化現象

シミュレーションの結果として、空冷中の 20mm 径円柱試験片におけるパーライト体積分率の分布が、Fig. 8 に示すように得られる。いずれの鋼種の TTT 線図に対しても空冷中では表面側のパーライトの体積分率が中心よりも高くなる。また、図よりパーライト変態は 100 Cr 6 鋼の結果を除き 60s で明瞭に現れ、110s から 130s で終了することがわかる。なお、Fig. 8 (b) は 52100 鋼で潜熱を無視した場合の結果であり、この場合には分布の形状は同じであっても変態はより早く進展する。

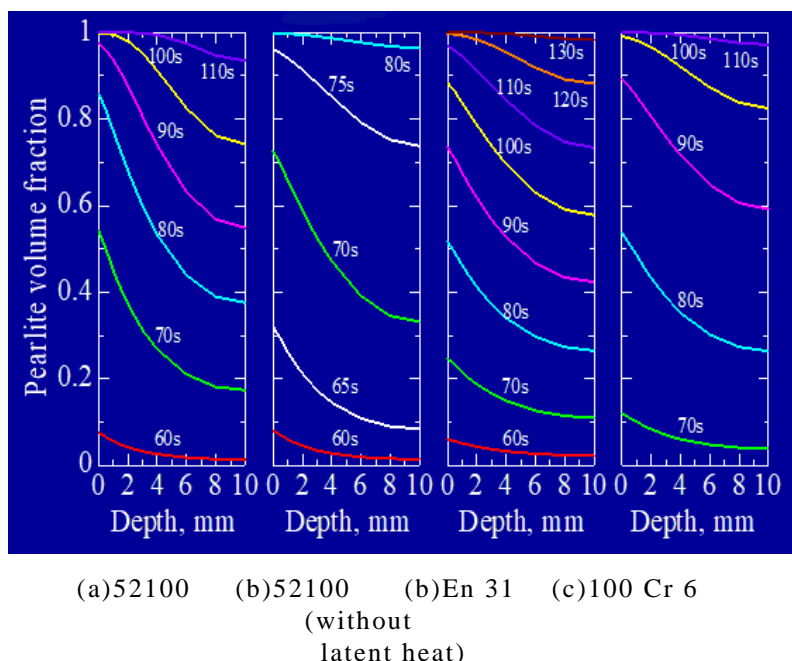


Fig. 8 - Pearlite volume fraction predictions in a 20 mm bearing steel cylinder

52100 鋼に関する Fig. 8 (a) において、たとえば 80s 空冷時点に理想的な高速冷却が生じ、残りのオーステナイトが瞬間的にすべてマルテンサイトに変態するものと仮定してみる。この理想冷却後には、表面部分は中心部に比べてパーライトの比率が高く、硬さについては表面が中心よりも低くなるという結果が想定できる。このような議論から、Fig. 1 (c) に示した 20mm 径円柱試験片における 80s 空冷時のケースでは、逆硬化現象が予測される可能性が出

てきたことになる．このことをシミュレーションで確認するには，空冷後に引き続き 5%食塩水による冷却後の結果を調べることになる．

20mm 径の 52100 鋼円柱に対し，60s，70s，80s，90s あるいは 100s の空冷の後に 5%食塩水で焼入れる過程のシミュレーションから，表面と中心での温度とパーライト体積分率の変化が Fig. 9 に示すように得られた．この図から明らかなように，5%食塩水焼入れにより試験片の温度は急激に低下し，表面でのパーライト変態がほぼ瞬時に停止するという結果となった．一方，中心でのパーライトはその体積分率が 5%から 10%程度引き続き増加した後に停止している．この結果から，Fig. 8 に示したパーライトの分布形状が 5%食塩水焼入れによってほぼ固定されるものと考えることができる．パーライト変態が生じなかった残りのオーステナイトがすべてマルテンサイトに変態する挙動については，実験とシミュレーションによって確認されている．

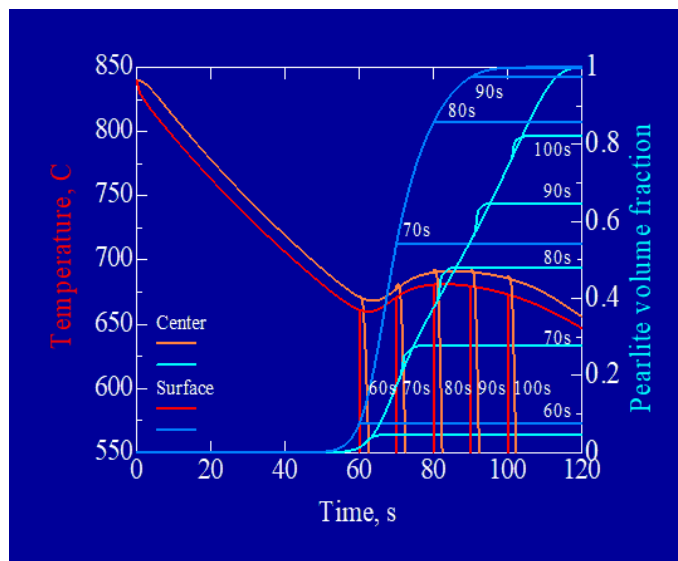


Fig. 9 -Temperature and pearlite volume fraction predictions at center and surface locations in a 52100 bearing steel cylinder (20mm dia.) for both air cooling and 5% brine quenching

4・4 硬さ分布の予測

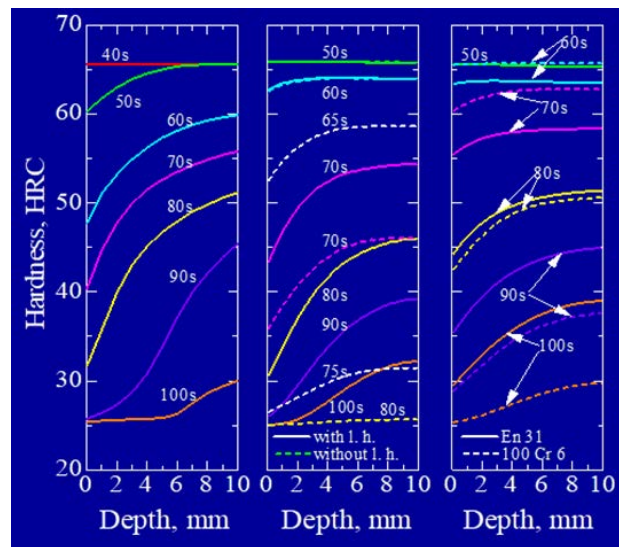
20mm と 36mm 径の円柱試験片に生じる硬さの分布をシミュレーションで予測し，Fig. 11 に試験結果と重ねて図示した．シミュレーションから得られた硬さ分布は，清水と田村の試験結果と同様，明らかに逆硬化現象が生じた状況に対応している．なお，硬さの予測値 h はシミュレーションから得られたパーライトとマルテンサイトの体積分率から，次式に示す単純な複合則を用いて計算した．

$$h = h_P \xi_P + h_M \xi_M \quad (10)$$

ここに， ξ_P と ξ_M は焼入れ後のパーライトとマルテンサイトの体積分率， h_P と h_M はパーライトとマルテンサイトの単独硬さで，ここでは硬さ分布の測定結果からそれぞれを 25 および 66 HRC と仮定した．

シミュレーションによる硬さ分布と試験結果を比較すると，たとえば 20mm 径の試験片では Fig. 11 (a)に示すように試験では 50s から 100s の空冷時間の際に逆硬化現象が生じている

が、Fig. 11 (b)と(c)のシミュレーション結果では 60s から 100s の間でそれが予測されている。一方、シミュレーションに使用した TTT 線図の違いによっても予測される硬さ分布の形状に差が生じることがわかる。なお、52100 鋼の TTT 線図で潜熱を無視した際には、Fig. 11 (b)に示すように空冷時間が 60s から 75s の間のみに逆硬化現象が見られ、このことは明らかに試験結果とは食い違う。

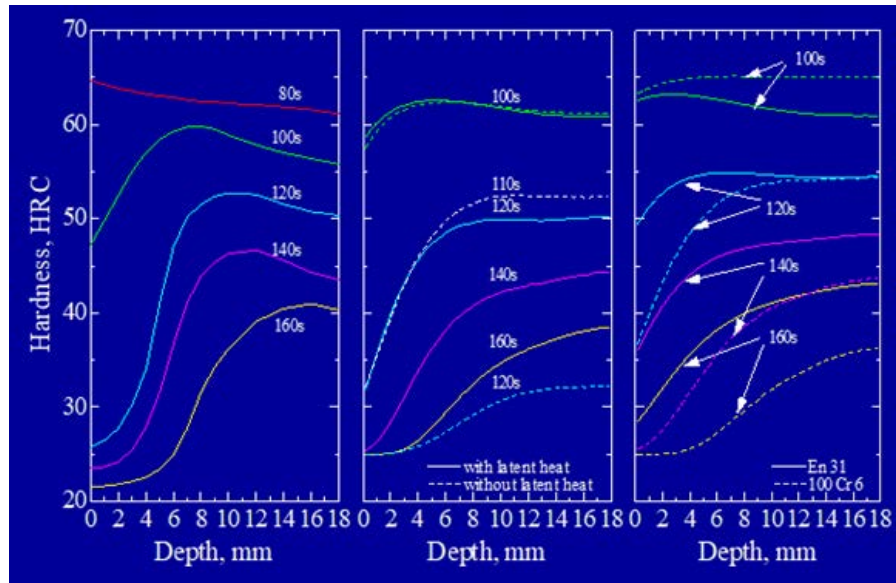


(a)Measured (b)Simulated (c)Simulated
52100 En31&100Cr6

Fig. 11 - Experimental and simulated hardness distribution in 20mm dia. bearing steel cylinders quenched by 5% brine after air cooling of various periods

36mm 径の試験片についても試験とシミュレーションの結果には、Fig. 12 に示すように 20mm 径の場合と同じ傾向の不一致が見られる。また、試験では空冷時間が 100s、120s および 140s において中心部で硬さ分布が顕著に低下するが、シミュレーションでは 52100 と En 31 鋼の 100s と 120s の空冷時にわずかにこの低下が見られる程度である。

試験とシミュレーションの不一致の理由として、まず試験で用いた SUJ2 鋼に対応する TTT 線図を用いることができなかったということがあげられる。今回使用した三種の SUJ2 相当鋼の TTT 線図の違いが、個々のシミュレーション結果に明瞭な差を生じさせたことを考えると、当然ながら本来の SUJ2 鋼から直接得られた TTT 線図の使用が望まれる。潜熱に SUJ2 鋼の直接の値ではなく共析鋼のデータを流用しているということも、不一致の原因となっている可能性がある。さらに、試験結果として冷却曲線が存在せず[31]、変態途中の現象に関する比較が困難であったということで、今回の不一致の原因に対するさらなる追求がはばまれてしまった。



(a) Measured

(b) Simulated
52100(c) Simulated
En31&100Cr6

Fig. 12 - Experimental and simulated hardness distribution in 36mm dia. bearing steel cylinders quenched by 5% brine after air cooling of various periods

5. おわりに

清水と田村の円柱焼入れ試験にシミュレーションを適用することにより、以下の点が明らかとなった。

- (1) シミュレーションによって予測された硬さは逆硬化現象に対応する分布を示した。
- (2) 逆硬化現象の原因となるパーライトは、食塩水焼入れ時ではなく空冷時にその大部分が発生するとの予測がなされた。
- (3) 空冷時のパーライト変態の進展には、TTT線図における曲線形状の違いが影響する。
- (4) 円柱の表面と中心におけるパーライト変態の挙動の違いを説明するため、温度と変態速度の軌跡を有効に利用した。

ベアリング鋼の油焼入れ時における逆硬化現象の発生については、焼入れ油の添加剤、攪拌方法の改善により現場的には解決済みの問題とされている。しかし、清水と田村の円柱焼入れ試験で生じる逆硬化現象をシミュレーションによって解明することは、変態および潜熱のモデルと関連データの検証と信頼性向上という点で、今日的な意味を持つものであると考え[注 G]。

参考文献

- 1 清水信善, 田村今男, “鋼の焼入れにおける逆硬化現象について”, 鉄と鋼, Vol. 61(15), pp. 3129-3138 (1975)
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.61.15_3129
- 2 清水信善, “鋼の焼入れにおける硬化挙動および逆硬化現象に関する研究”, 学位論文 (1985)

- 3 B. Liscic, V. Grubisic, and G. E. Totten, "Inverse Hardness Distribution and Its Influence on Mechanical Properties", Proceedings Second International Conference on Quenching and the Control of Distortion, Cleveland, ASM International , pp. 47-54. (1996)
- 4 B. Liscic and G. E. Totten, "Benefits of Delayed Quenching", Advanced Materials & Processes, 9, 180-184 (1997)
- 5 K. Arimoto, G. Li, A. Arvind, and W. T. Wu, "The modeling of heat treatment process", Proceedings of the 18th ASM Heat Treating Society Conference & Exposition, pp.23-30 (1998)
- 6 E. Scheil, "Anlaufzeit der Austenitumwandlung", Arch. Eisenhüttenwes, Vol. 12, pp. 565–567 (1935)
- 7 "Atlas of Isothermal Transformation Diagrams", United States Steel Company, Pittsburgh (1951)
- 8 "Atlas zur Warmebehandlung der Stähle", vol 1, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Verlag Stahleisen mbH, Dusseldorf, Germany (1954)
- 9 "Atlas of Isothermal Transformation Diagrams of B.S. En Steels", submitted by British Iron and Steel Research Association, Special Report No. 40, The Iron and Steel Institute, London (1949)
- 10 "Atlas of Isothermal Transformation Diagrams of B.S. En Steels", 2nd edition, submitted by British Iron and Steel Research Association, Special Report No. 56, The Iron and Steel Institute, London (1956)
- 11 J. Burke 著, 平野賢一, 堀 仁訳, "金属相変態速度論入門", 共立出版 (1972)
- 12 W. A. Johnson and R. H. Mehl, "Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth," Trans. AIME, Vol. 135, pp. 416–458 (1939)
- 13 小岩昌宏, "相変化の速度論の系譜- Johnson-Mehl-Avrami の式をめぐって," 金属学会会報, Vol. 25, pp.640-648 (1986)
<https://doi.org/10.2320/material1962.25.640>
- 14 N. P. Allen, L. B. Pfeil and W. T. Griffiths, "Determination of transformation kinetics in alloy steels", Special Report No. 24, pp. 369-390, Iron and Steel Institute (1939)
- 15 K. Arimoto, D. Huang, D. Lambert and W. T. Wu, "Computer Prediction and Evaluation of Inverse Quench-Hardening of Steel", Proceedings of the 20th ASM Heat Treating Society Conference & Exposition, pp. 737-746 (2000)
- 16 A. F. Guillermet and P. Gustafson, "An assessment of the thermodynamic properties and the (p, T) phase diagram of iron", High Temperature – High Pressure, Vol. 16, pp. 591-610, (1985)
- 17 J. Awbery and A. Snow, "The Physical Properties of A Series of Steels I – Total Heat at Various Temperatures up to 950 C", Special Report No. 24, pp. 216-236, Iron and Steel Institute (1939)
- 18 J. K. Kramer, G. M. Pound, and R. F. Mehl, "The Free Energy of Formation and The Interfacial Enthalpy in Pearlite", Acta Metall., Vol. 6, pp. 653-771 (1958)
- 19 C. S. Smith, "A Simple Method of Thermal Analysis Permitting Quantitative Measurements of Specific and Latent Heats", Trans. AIME, Vol. 137, pp. 236-245 (1940)

- 20 G. P. Krielaart, C. M. Brakman and S. Van der Zwaag, “Analysis of Phase Transformation in Fe–C Alloys Using Differential Scanning Calorimetry”, *J. Mater. Sci.*, Vol. 31, pp. 1501-1508 (1996)
- 21 田島 守, “鉄鋼の相変態熱に対する炭素濃度の影響”, *鉄と鋼*, Vol. 84, pp. 7-12 (1998)
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.84.8_547
- 22 P. K. Agarwal and J. K. Brimacombe, “Mathematical Model of Heat Flow and Austenite–Pearlite Transformation in Eutectoid Carbon Steel Rods for Wire”, *Metall. Trans.*, Vol. 12B, pp. 121-133 (1981)
- 23 “Physical Constants of Some Commercial Steels at Elevated Temperature”, edited by British Iron and Steel Research Association, Butterworths Scientific Publications (1953)
- 24 西沢泰二, “もしもベータ鉄があったなら-磁気変態にもとづく相平衡の異常”, *日本金属学会会報*, Vol. 17, pp. 790-797 (1978)
<https://doi.org/10.2320/material1962.17.790>
- 25 H. Scott, “The Problem of Quenching Media for the Hardening of Steel”, *Trans. ASM*, Vol. 22, pp. 577-604 (1934)
- 26 M. Narazaki and E. Y. Ju, Proc. 18th ASM Heat Treating Conference, ASM International, pp. 629-638 (1998)
- 27 K. Takeo, K Maeda, T. Kamise, H. Iwata, Y. Satomi and H. Nakata, “The Direct Patenting of High Carbon Steel Wire Rod by Film Boiling”, *Trans. ISIJ*, Vol. 15, pp. 422-428 (1975)
[武尾敬之助, 前田閑一, 上瀬忠興, 岩田 斉, 里見祥明, “沸騰水を利用した高炭素鋼線材の直接パテント処理法”, *鉄と鋼*, Vol. 60, pp. 2135-2144 (1974)]
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.60.14_2135
- 28 K. Arimoto, D. Lambert, G. Li, A. Arvind, and W. T. Wu, “Development of heat treatment simulation system DEFORM-HT”, *Proceedings of the 18th ASM Heat Treating Society Conference & Exposition*, pp. 639-644 (1998)
- 29 大塚秀幸, 梅本 実, 田村今男, “連続冷却中の相変態進行に対する変態潜熱の影響”, *鉄と鋼*, Vol. 73, pp. 144-151 (1987)
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.73.1_144
- 30 譚 玉華, 唐 明俊, 袁 明, “高炭素鋼の熱水焼入れ方法と機械的性質の関係”, *鉄と鋼*, Vol. 75, pp. 1378-1385 (1989)
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.75.8_1378
- 31 清水信善氏との私信

注記

[A] 相変態によって物質には熱量の吸収・放出が生じるが、このことは相変態の潜熱と呼ばれている。この潜熱により、物質のエンタルピー-温度曲線は変態点において不連続となる。そこで、近年、潜熱は“相変態のエンタルピー”とも称されるが(西澤, 2005: p-19), 本資料ではこの現象に対して“潜熱”の用語を用いた。

西澤泰二, 2005, “マイクロ組織の熱力学”, 日本金属学会. (Nishizawa, T., 2008, “Thermodynamics of Microstructures”, ASM International.)

[B] Avrami および Kolmogorov については、予稿執筆の当時は文献が未入手だったため、参考文献を示すことができなかった。以下に関係の文献を列記する。

Avrami 関係

- M. Avrami, “Kinetics of Phase Change. I–General Theory”, J. Chem. Phys., Vol. 7, pp. 1103–1112 (1939)
- M. Avrami, “Kinetics of Phase Change. II–Transformation–Time Relations for Random Distribution of Nuclei”, J. Chem. Phys., Vol. 8, pp. 212–224 (1940)
- M. Avrami, “Kinetics of Phase Change. III–Granulation, Phase Change, and Microstructure”, J. Chem. Phys., Vol. 9, pp. 177–184 (1941)

Kolmogorov 関係

- A. N. Kolmogorov, “Statistical Theory of Crystallization of Metals”, Izvestia Akademii Nauk SSSR, Vol.1, pp. 355–359 (1937) (in Russian)
この文献の入手方法については参考文献[13]に記載されている。

[C] “JMAK 式” は “KJMA 式” と呼ばれることもある。ここでは西澤(2005: p-233)の解説にしたがって “JMAK 式” とした。

西澤泰二, 2005, “マイクロ組織の熱力学”, 日本金属学会. (Nishizawa, T., 2008, “Thermodynamics of Microstructures”, ASM International.)

[D] 以下の Fig. D には、52100 鋼で潜熱の効果を無視した場合のシミュレーション結果が含まれている。この条件から得られる冷却曲線には温度の回復が見られない。また、変態の進行曲線は中心と表面とで同じ形状となり、単に両者は 5s 程度の間隔だけずれて位置しているだけである。この図には、さらに TTT 線図、潜伏期の消費率のシミュレーション結果が示されている。

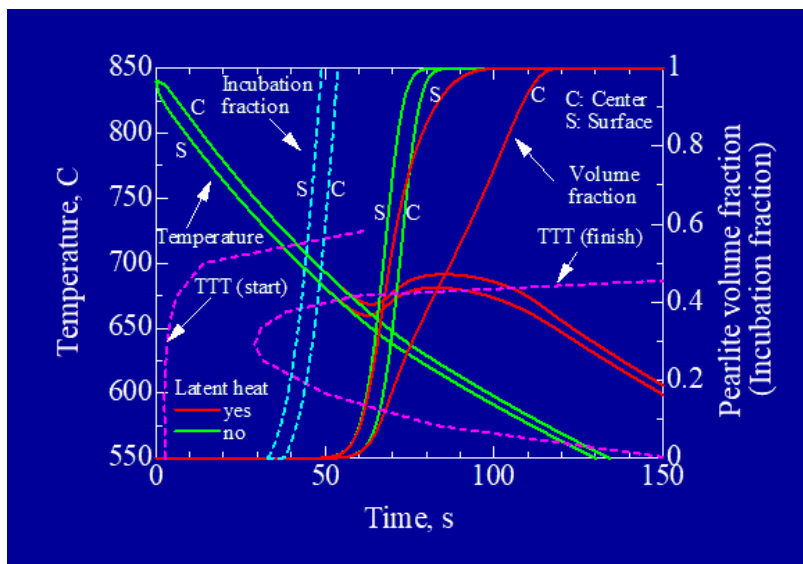


Fig. D - Temperature and pearlite volume fraction predictions from 52100 steel TTT curve in a 20 mm dia. cylinder

[E] 以下の Fig. E には、Fig. 7 よりも温度と変態速度の表示範囲を拡大した図を示す。

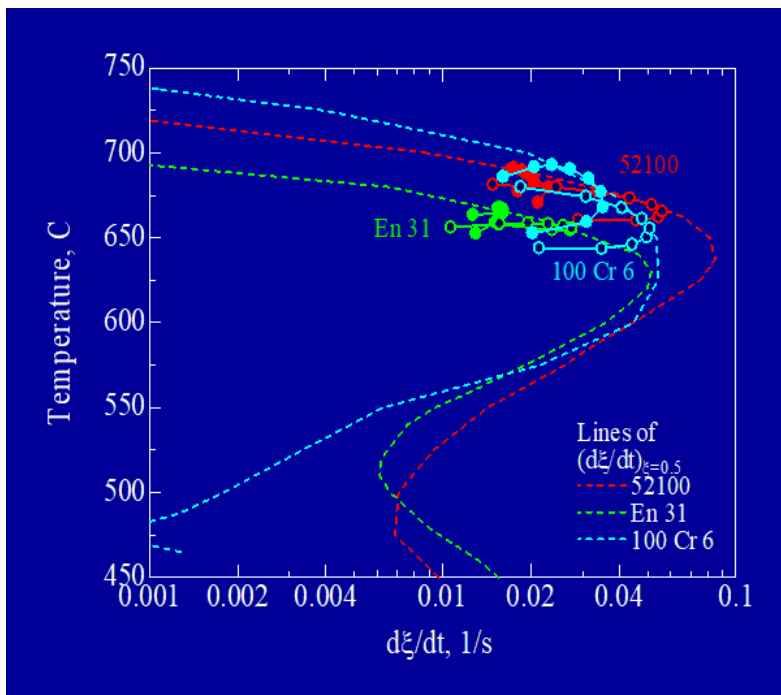


Fig. E - Loci of center and surface volume fraction rate in a 20 mm dia. cylinder using three different bearing steel TTT curves (from 450°C to 750°C)

[F] 以下の Fig. F には、本文の Fig. 7 において 52100 鋼での結果を抽出し、さらに潜熱を無視した場合のシミュレーション結果が追加されている。この条件では、表面と中心の軌跡の形状にはほとんど差が生じない。

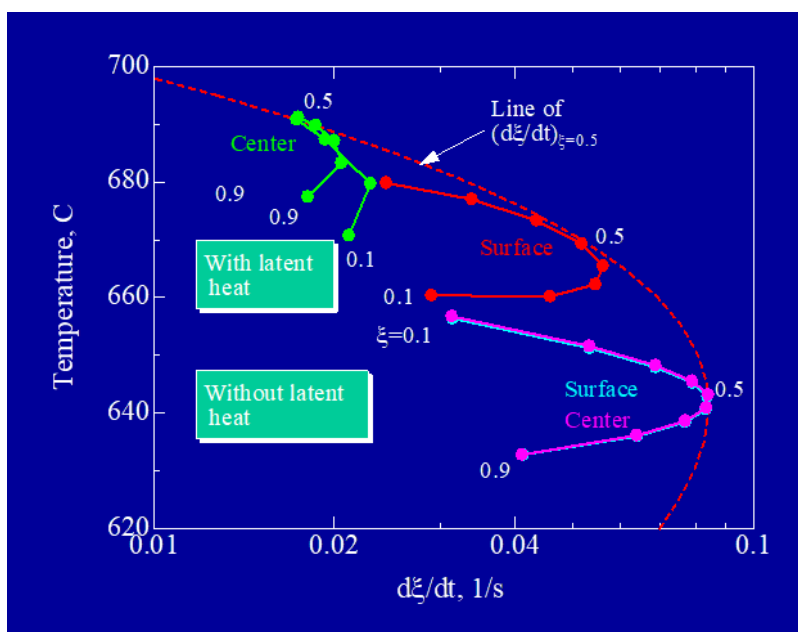


Fig. F - Loci of center and surface volume fraction rate in a 20 mm dia. cylinder using 52100 bearing steel TTT curve with and without latent heat

[G] この研究成果発表会の開催後，田島 守(元神奈川大学教授)により清水と田村の試験における 20mm 径鋼円柱試験片に対する再試験が実施された．その実験とシミュレーションの結果は以下の報告に述べられている．

- 有本享三，金 伝栄，田村茂之，鮎谷清司，田島 守，“逆硬化現象の発生メカニズムについて”，第 59 回 日本熱処理技術協会講演大会，2004，pp23-24.
(この予稿については，その原稿に基づいてアリモテック資料を作成し，ネット上に公開した．)
- Arimoto, K. “Inverse Quench-hardening Phenomena in Steels and Their Origin”, Int. J, Microstructure and Materials Properties, Vol. 11 (3-4), 2016, pp. 214-228.
doi.org/10.1504/IJMMP.2016.079148