

論 文

UDC 621.785.72 : 539.4/.5 : 669.14.018.298

新しい焼もどしパラメータとその連続昇温曲線に沿った
焼もどし効果の積算法への応用*

井 上 毅**

A New Tempering Parameter and Its Application to the
Integration of Tempering Effect of Continuous Heat Cycle

Tsuyoshi INOUE

Synopsis:

A new tempering parameter (λ -value) has been defined basing on Arrhenius' equation so as to express the degree of tempering and to maintain the equivalence of time and temperature over a wide range of tempering conditions.

Activation energy of the tempering process governing the changes in such mechanical properties as tensile and yield strength and hardness was determined by using a plain carbon steel and low alloy steels containing manganese, chromium and molybdenum. The activation energies obtained were to be 70 kcal/mol (295 kJ/mol) in carbon steel and about 100 kcal/mol (420 kJ/mol) in Cr-Mo steel, increasing with alloy contents.

Using these activation energies, mechanical properties of tempered steel can be approximately expressed as a function of λ -value in a linear fashion for any combination of temperature and time, ranging from 400 °C to 700 °C and from 0.01 h to 1 000 h, respectively.

In addition, making use of the parameter, an analytical method of tempering effect is applied to a practical heat program by summarization of the tempering effects of two individual processes or integration of the tempering effect over a whole process of heat cycle in which temperature steadily changes. Predicted mechanical properties by this method were in good accordance with observed values.

1. 緒 言

鋼の焼もどし過程は、炭化物の析出や凝集、転位の再配列や消滅などの素過程が単独または重複して起こっている固相内反応と考えることができ、焼もどしにともなう機械的性質の変化もこのような反応量と密接に関連しているはずである。鋼中での固相反応量は、ある一定の活性化エネルギーをもつ素過程においては Arrhenius の反応速度論から近似的に評価できる。そこで、このような反応量と機械的性質の変化の間の関係を知ることができれば、焼もどし処理後の機械的性質を予測することができ、また逆に希望する機械的性質を得るために必要な最も経済的な熱処理条件を選定できることになる。

HOLLOMON と JAFFE¹⁾ は、時間と温度の互換性を示す Arrhenius の式に基づく Larson-Miller パラメータを用い、焼もどしにともなう硬さの変化をこのパラメータで表示する試みを行っている。その後、このパラメータ

は焼もどし程度を示す P 値として広く用いられている。

しかし、この P 値には焼もどし程度を示すという物理的意味はなく、またこの値を使つた場合の時間と温度の互換性が近似的に成り立つのは、狭い範囲に限られるから、 P 値を焼もどしパラメータとして拡大使用するには問題がある (考察参照)。PONT²⁾ は同じ Arrhenius の式をもとにし、焼もどし程度とより密接に関係したパラメータを検討し、また焼もどしによる硬さの変化に対応する活性化エネルギーについて調べている³⁾。BLONDEAU⁴⁾ はこのパラメータを用い、焼もどし後の機械的性質の予測法への応用を検討している。

しかし、これらの検討は単一の焼もどし (ある一定温度で一定時間行う 焼もどし 処理) に限られている。一方、実際の熱処理では、時間とともに温度が刻々と変化するヒートパターンに沿つて行われ、大型部材や複雑な形状のものでは徐熱や徐冷が避けられないことも多い。このような場合には、昇温や冷却中にも焼もどし効果が

* 昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 12 月 7 日受付 (Received Dec. 7, 1979)

** (株)神戸製鋼所中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakino-hama-cho Fukiai-ku Kobe 651)

進行しているはずであり、省エネルギーの観点からも、また機械的性質を程度よく予測するためにも、時間とともに変化する連続熱処理中の昇温曲線に沿って焼もどし効果を積算評価できるパラメータが必要である。

本研究では、やはり同じ Arrhenius の式から出発し、焼もどし程度と対応し、焼もどし効果の積算評価に便利な新しい焼もどしパラメータ (λ 値と呼ぶ) を定義するとともに、連続した昇温曲線に沿った焼もどし効果の積算方法を検討することを目的とした。また代表的な JIS の機械構造用鋼を用いて、このパラメータと積算方法の評価を行った結果についても報告する。

2. 反応程度を示すパラメータおよび解析方法

2.1 パラメータ (λ 値)

ある温度 (T) における固相反応速度 (r) は Arrhenius の式で与えられる。

$$r = A \exp(-Q/RT) \dots\dots\dots (1)$$

ここで Q は活性化エネルギー、 R はガス定数 (1.98 cal/mol), A は定数であり、 T は絶対温度 (°K) 表示とする。

ある時間 (t) の間に起こる反応量を C とすると、その間の r が一定であれば $C=rt$ であるから (1) 式を変形して

$$\log C = \log t - \frac{Q}{2.3R} \cdot \frac{1}{T} + \log A \dots\dots\dots (2)$$

ここで簡単のために $\log A=50$ とおき、 $\log C$ を反応程度を示すパラメータ (λ) と定義すると

$$\lambda = \log t - \frac{Q}{2.3R} \cdot \frac{1}{T} + 50 \dots\dots\dots (3)$$

ただし $r = \log C \dots\dots\dots (4)$ となる。

(3) 式の導出に当たって $\log A=50$ とおいたのは、まったく便宜的な理由からであり、実用鋼の焼もどしで (3) 式の右辺第 2 項までの値がマイナスの値 (-20~-30) となるため、実用的観点からそうした。

2.2 活性化エネルギーの解析

焼もどし条件 (t, T) に対するパラメータ (λ 値) を計算するにあたって、その時の活性化エネルギー (Q) を知る必要がある。これは、各機械的性質の変化を支配している反応の活性化エネルギーであり、その値は当然対象とする機械的性質によつて異なるものであり、また鋼種 (化学組成) にも依存する。

ここでは、後で実験結果で示すように各鋼種のそれぞれの機械的性質の焼もどしにともなう変化に対してそれ

ぞれの活性化エネルギーを解析した。解析は以下に示すような統計的な方法によつたが、その意味および他の解析方法との比較については詳しく考察の項に述べる。

すなわち、ある鋼種の一つの機械的性質、たとえば、S40C の硬さ (Hv) について、時間と温度の異なつた多くの焼もどし条件に対して得られた測定値を、時間項 ($\log t$) と温度項 ($1/T$) について重回帰分析を行い

$$Hv = a \log t + b(1/T) + c \dots\dots\dots (5)$$

を最もよく近似する回帰係数 a, b, c を求める。

ここで (5) 式をさらに変形して

$$Hv = a \left\{ \log t + \frac{b}{a} \left(\frac{1}{T} \right) + 50 \right\} - 50a + c \dots\dots\dots (6)$$

とし、(6) 式の { } 内と (3) 式の右辺を比較することにより

$$\left. \begin{aligned} \frac{b}{a} &= -\frac{Q}{2.3R} \\ \text{または} \\ Q &= -2.3R \left(\frac{b}{a} \right) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

と書くことができ、統計的に求めた時間項と温度項の回帰係数の比から直接活性化エネルギーを計算できることになる。

なお、このようにして求めた Q を用いることにより、(6)、(7) 式および (3) 式から

$$Hv = a \cdot \lambda - 50a + c = \alpha \cdot \lambda + \beta \dots\dots\dots (8)$$

となり、各機械的性質は λ 値と一次式で近似できることになる。

2.3 λ 値の加法定理

実際の熱処理では、焼もどし途中で温度を変えたり、一たん中断して焼もどし処理を繰り返す場合もあり、この場合、2 つまたはそれ以上の焼もどし効果を加算する必要がある。そこで以下に λ 値の加法定理について述べる。

いま、それぞれ $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots\dots$ なるパラメータをもつ焼もどし過程を考える。それぞれの反応量を $C_1, C_2, C_3 \dots\dots$ とすると (4) 式から

$$C_1 = 10^{\lambda_1}, C_2 = 10^{\lambda_2} + \dots\dots\dots (9)$$

となる。 λ 値は単純には加算できないが、それぞれの反応量は加算してよいと考えられるから、全反応量 (C) は

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + \dots\dots\dots (10)$$

となり、加算焼もどし効果を示すパラメータ (λ) は

$$\left. \begin{aligned} 10^{\lambda} &= 10^{\lambda_1} + 10^{\lambda_2} + 10^{\lambda_3} + \dots\dots \\ \text{または } \lambda &= \log(10^{\lambda_1} + 10^{\lambda_2} + 10^{\lambda_3} + \dots\dots) \end{aligned} \right\} \dots\dots (11)$$

となる。

2.4 連続した昇温曲線に沿った焼もどし効果の積算

実際の焼もどし処理においては、昇温過程においても

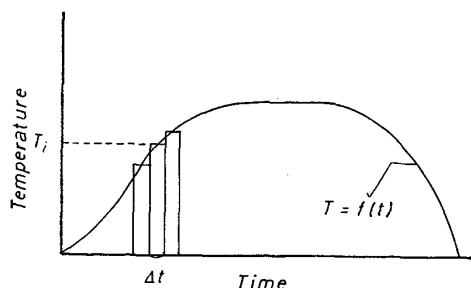


Fig. 1. Analytical method of tempering effect over a whole process of continuous heat cycle. Tempering effect of each divided interval, Δt , can be summed up using eq. (13).

焼もどし効果は進行するはずであり、その効果も積算して見積ることが望まれる。

Fig. 1 に示すような昇温曲線を考える。ここで温度 (T) が時間 (t) の関数として示され、しかも $(1/T)$ が t に関して積分可能ならば、積算パラメータ (I) は

$$I = \int \lambda dt = \int \left(\log t - \frac{Q}{2.3R} \cdot \frac{1}{T} + 50 \right) dt \quad \dots\dots\dots (12)$$

で示すことができる。しかし、実際には昇温曲線を時間の簡単な関数として表すことはむづかしいから、時間を微小区間に分割し、それぞれの Δt_i に対する λ_i を求め (11) 式の加法定理を用いて次式で計算できる。

$$I = \log \left(\sum 10^{\lambda_i} \right) \quad \dots\dots\dots (13)$$

このようにして求めた I の値を、積算の焼もどし効果と対応するものと考えることにより、たとえば (8) 式の関係を用いることにより処理後の機械的性質を予測できる。

3. 実験方法

供試材として、実用鋼で広く用いられている市販 JIS 機械構造用炭素鋼 S40C および低合金鋼 SMn 443, SCr 440 および SCM 440 を用いた。各鋼種の化学組成を Table 1 に示す。これらの供試材を引張試験用としては 13 mm ϕ に、また硬さ測定用には 15 mm ϕ に鍛伸し、その後焼ならし処理をした後、焼入れ焼もどし処理に供した。焼入れは 850°C で 30 min 保持後、S 40 C については水焼入れ、他は油焼入れとした。焼もどし

Table 1. Chemical composition of steels (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al
S40C	0.43	0.23	0.78	0.023	0.017	0.04	0.02	0.033
SMn443	0.41	0.27	1.49	0.019	0.019	0.09	0.02	0.039
SCr 440	0.40	0.29	0.78	0.024	0.012	1.05	0.02	0.032
SCM440	0.40	0.26	0.75	0.023	0.015	1.04	0.20	0.030

処理は温度を 450°C~700°C の範囲、時間を 0.01 h (36 s)~1 000 h (42 d) の範囲から選び、Table 2 に示す 29 組の条件で行った。なお焼もどし時間が短時間である 0.01 h, 0.1 h については室温から所定温度まで 20 s 以下で急速加熱できる赤外線イメージ炉を用いた。

また焼もどし効果の積算評価を行うために、上記のほかに、所定の昇温曲線に沿った焼もどし処理中、昇温途中から急冷する処理も行つたが、それぞれの方法は実験結果とともに述べることにする。

焼入れ、焼もどし処理後、硬さ (Hv)、引張強さ (TS) および降伏点 (YP) を測定した。

4. 実験結果

4.1 焼もどし条件と機械的性質の変化

焼もどし時間と温度の 29 の組み合わせ条件と、それそれぞれに対応する各鋼種の機械的性質をまとめて Table 2 に示す。各機械的性質は 3 つの実測値を平均したものである。また一例として Fig. 2 に SCM 440 の引張強さについて、焼もどし時間との関係で示す。この図からわかるように、引張強さは焼もどし時間が增大するとともに、ほぼ時間の対数に対して直線に近い関係で減少し、明らかに各焼もどし温度ごとに別々の関係になつていいる。このことは、ここで調べた各鋼種のすべての機械的性質ともまったく同様の挙動を示した。

4.2 活性化エネルギー

2.2 節の解析方法によつて、各鋼種のそれぞれの機械的性質について求めた活性化エネルギーを Table 3 にまとめて示す。この結果を見ると、硬さ、引張強さ、降伏点に対する活性化エネルギーは各鋼種の中ではよく一致している。しかし、鋼種間ではかなりの変化がみられ、普通

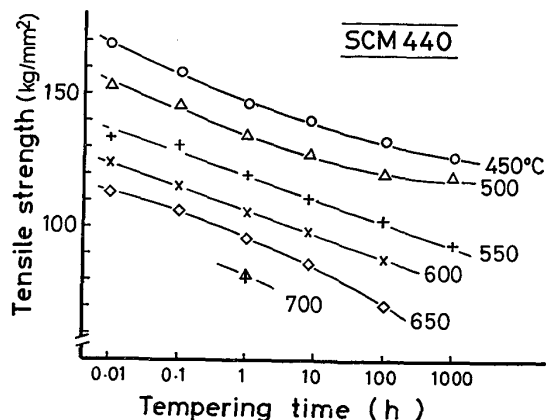


Fig. 2. Change in tensile strength with tempering time in SCM440, showing that tensile strength obeys individual line characteristic to temperature.

Table 2. Mechanical properties after tempering treatment.

Tempering conditions (°C) (h)		S 40C			SMn 443			SCr 440			SCM 440		
		Hv	Y P (kg/mm ²)	T S (kg/mm ²)	Hv	Y P (kg/mm ²)	T S (kg/mm ²)	Hv	Y P (kg/mm ²)	T S (kg/mm ²)	Hv	Y P (kg/mm ²)	T S (kg/mm ²)
450	0.01	411.7	102.1	120.1	447.0	142.8	152.7	484.3	147.2	163.7	480.3	152.9	167.7
	0.1	377.7	110.6	119.9	417.3	130.5	138.3	465.0	135.6	148.0	479.3	144.8	157.4
	1.	340.3	87.3	102.3	388.3	119.5	127.7	423.3	122.5	134.3	452.3	133.6	145.7
	8.	318.3	82.9	98.9	381.3	117.8	126.2	394.7	119.6	128.9	435.3	128.2	140.0
	100.	295.7	83.6	94.3	348.3	104.8	112.9	363.7	104.6	114.9	406.3	122.6	132.5
	1000.	263.3	71.6	84.0	321.3	97.3	104.2	326.0	92.3	104.0	387.0	112.9	126.3
500	0.01	356.7	89.6	105.0	403.3	125.4	134.3	463.7	136.0	145.7	457.0	141.9	152.3
	0.1	304.7	94.9	108.2	383.0	219.2	127.3	398.7	118.7	132.8	406.0	136.7	145.6
	1.	301.0	78.7	95.2	348.0	106.6	114.9	374.3	112.0	120.8	414.7	123.7	134.2
	8.	289.3	79.0	92.1	340.3	104.2	112.3	340.0	98.1	108.2	385.7	117.6	127.3
	100.	262.0	76.1	86.4	311.3	92.9	100.3	309.7	87.4	99.4	371.7	110.0	120.4
	1000.	220.3	55.9	71.4	283.6	83.5	91.3	285.3	79.7	92.1	333.0	96.6	109.3
550	0.01	339.3	88.9	103.7	363.0	114.8	122.2	389.3	111.0	120.7	424.3	124.2	133.0
	0.1	294.3	90.0	100.7	332.3	105.3	115.3	351.3	106.8	116.9	397.7	121.7	130.4
	1.	266.3	70.4	86.8	313.0	97.4	103.8	321.0	91.6	102.9	359.3	108.8	118.9
	8.	255.0	68.8	82.0	301.3	89.6	98.6	300.3	85.4	97.1	342.3	100.3	110.7
	100.	227.3	61.4	72.5	267.0	72.2	86.2	272.3	74.7	87.7	314.3	90.7	102.4
	1000.	175.7	45.1	57.6	235.3	67.4	75.3	239.7	64.0	76.6	287.7	82.7	93.4
600	0.01	306.7	77.9	94.5	343.3	102.7	111.6	351.7	99.6	110.7	367.0	114.7	124.0
	0.1	270.7	76.9	89.8	310.7	91.5	101.7	314.7	91.0	103.3	354.0	104.1	115.0
	1.	245.0	69.1	79.4	284.0	84.2	93.6	297.7	83.2	95.0	326.3	95.2	105.7
	8.	224.0	56.4	72.3	269.3	80.6	89.8	271.7	74.5	87.3	298.3	86.6	98.0
	100.	212.3	54.4	65.8	231.7	64.6	74.5	237.3	63.0	76.2	271.0	76.4	88.2
650	0.01	286.3	75.5	87.8	314.7	91.0	100.9	325.0	88.5	101.9	346.0	102.5	113.1
	0.1	247.0	66.9	79.1	284.3	83.8	93.9	294.7	83.1	96.3	321.3	85.8	107.6
	1.	223.0	54.9	71.0	256.0	74.7	84.8	277.7	75.1	87.9	297.0	82.9	95.2
	8.	206.7	55.2	66.0	234.0	68.5	76.7	243.7	64.8	78.0	261.7	73.5	85.4
	100.	171.3	45.3	56.8	202.7	57.2	65.1	203.0	52.7	65.4	216.7	60.8	70.6
700	1.	201.7	53.5	64.6	228.7	63.7	73.5	244.3	64.1	77.9	255.3	70.8	82.4

Table 3. Activation energy (Q) in eq. (3).

These energies were calculated by statistical method given in eqs. (5)-(7).

Steel	Q (kcal/mol)		
	Hv	YP	TS
S40C	67.6	70.7	69.3
SMn 443	85.9	84.7	81.7
SCr 440	78.2	80.8	79.0
SCM 440	104.0	95.6	98.5

鋼である S40C で約 70 kcal/mol (295 kJ/mol) となり、合金元素が増えるにつれて大きくなり、Cr-Mo 鋼である SCM 440 では 100 kcal/mol (420 kJ/mol) 程度の値となる。それぞれの鋼種内で、これら 3 つの機械的性質の変化に対する活性化エネルギーがほぼ同じ値となるのは、これらの機械的性質の変化が同じ固相反応に支配されているためと考えられ、また鋼種間で異なることはこの反応の活性化エネルギーが合金元素により影響を受け

ることを示している。

4.3 活性化エネルギーに対する合金元素の効果

ここで用いた 4 鋼種はともに 0.4% C に近い組成をもち、C 量の差が小さいために C の効果については解析できなかつたが、Mn, Cr, Mo 添加合金元素について活性化エネルギーに対する効果を解析した。Table 3 に示した活性化エネルギーの値を、これらの合金元素量に関して重回帰分析を行った結果、ここで用いた 4 鋼種に関して

$$Q = 50.12 + 20.99(\text{Mn}) + 10.03(\text{Cr}) + 115.35(\text{Mo}) \quad (14)$$

で示すことができ、Mo の寄与が最も大きく、ついで Mn, Cr の順となる。簡単のために、それぞれの寄与の比から Mo 当量 (Mo eq.) として

$$\text{Mo eq.} = \text{Mo} + \frac{\text{Mn}}{5} + \frac{\text{Cr}}{10} \quad (15)$$

と規定すると、活性化エネルギーと Mo eq. との関係は Fig. 3 のようになり、硬さ、引張強さ、降伏点に対する活性化エネルギーは、まとめて強度関係に対する活性化エ

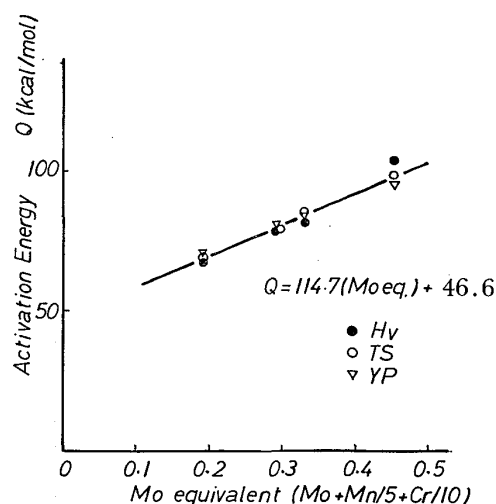


Fig. 3. Activation energy (Q) in eq. (3) for changes of tensile strength (TS), yield strength (YP) and hardness (Hv) can be expressed as a function of Mo equivalent.

Table 4. Mechanical properties for various tempering conditions in SCM440, showing that conditions with close λ -values give almost same properties.

Tempering condition	λ -value	(kg/mm ²)		
		Hv	YP	TS
450C* 100 h	$\lambda = 20.6$	406	122.6	132.5
500C* 1 h	$\lambda = 20.7$	415	123.7	134.2
550C* 36 s	$\lambda = 20.4$	424	124.2	133.0
550C*1000 h	$\lambda = 25.4$	288	82.7	93.4
650C* 1 h	$\lambda = 25.4$	297	82.9	95.2

ネルギとして次式により近似的に求められる。

$$Q = 114.69(\text{Mo eq.}) + 46.64 \dots\dots\dots (16)$$

4.4 機械的性質と λ 値の関係

このようにして活性化エネルギーを求めることができると、(3)式から各焼もどし条件に対して λ 値を計算することができる。このようにして求めた λ 値が異なる条件に対してはほぼ同じ値となれば、これらの焼もどし程度も同じであると考えられ、ほぼ同じ機械的性質が得られるはずである。SCM 440 についてこのことを確かめた結果を Table 4 に示す。この結果を見ると、450°C×100 h、500°C×1 h および 550°C×0.01 h(36 s) は焼もどし温度、時間は大幅に異なるが、それぞれほぼ近い λ 値($\lambda=20.4\sim20.7$)となり、得られる機械的性質も近い値を示し、ほぼ同じ焼もどし効果をもつことを示している。また、650°C で 1 h 焼もどすことは 550°C では 1000 h (約 42 d) 焼もどすことと同じ効果をもつことが期待され、実際に得られる機械的性質もほぼ等しい。

Fig. 4 は、前に示した SCM 440 についての引張強

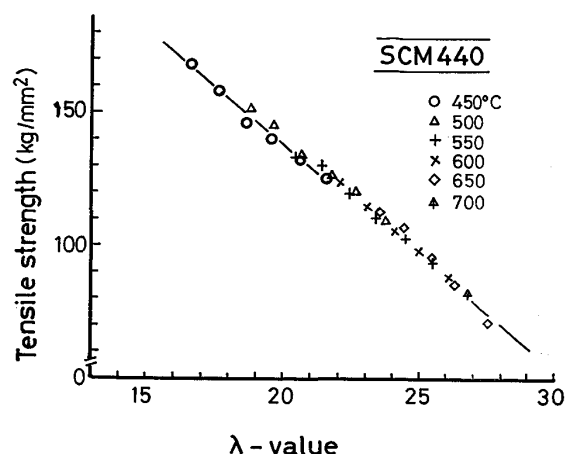


Fig. 4. Tensile strength vs. tempering parameter (λ -value) defined in eq. (3) for SCM 440. Comparison with Fig. 2 indicates that tensile strength follows simple relation to λ -value, irrespective of tempering temperature.

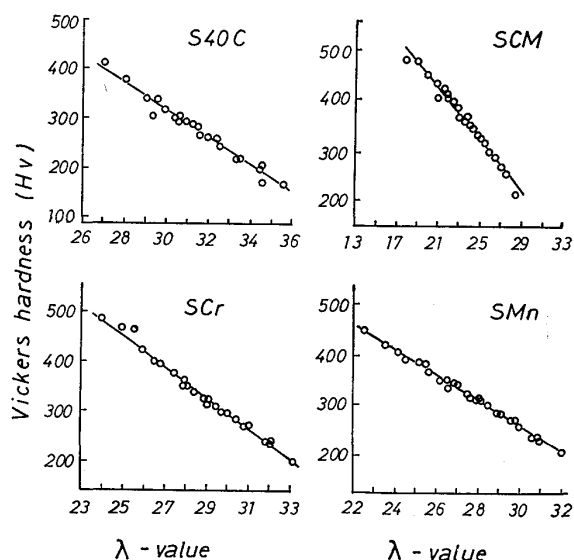


Fig. 5. Hardness vs. tempering parameter (λ -value) for steels investigated.

さと焼もどし時間の関係を表した Fig. 2 の結果を、 λ 値の関係で書きなおしたものである。両図の比較から、 λ 値との関係で見た場合には、焼もどし温度のいかににかかわらず一つの直線で表示できることを示している。

各鋼種について、それぞれの機械的性質と λ 値の関係を求めておけば、焼もどし条件から処理後の機械的性質を予測することができ、また必要な機械的性質を得るための焼もどし条件を選定することができる。Fig. 5 に各鋼種の硬さと λ 値の関係を示すが、他の機械的性質についてもほぼ同様の直線関係を示した。また(8)式の1次式近似したときの係数 α , β , および相関係数(r)を Table 5 に示す。

Table 5. Coefficients (α , β) of mechanical properties vs. λ -value relationship (eq. 8) and correlation coefficients (r).

Mechanical properties	S 40C			SMn 433			SCr 440			SCM 440		
	α	β	r	α	β	r	α	β	r	α	β	r
Hardness (Hv)	-26.85	1134.9	-0.986	-24.78	990.0	-0.996	-30.77	1230.37	-0.993	-24.18	900.58	-0.990
YP (kg/mm ²)	-7.22	299.1	-0.958	-8.83	338.2	-0.994	-10.05	381.20	-0.995	-8.83	324.67	-0.993
TS (kg/mm ²)	-7.70	330.4	-0.984	-8.90	356.2	-0.996	-10.02	397.35	-0.992	-8.68	325.30	-0.995

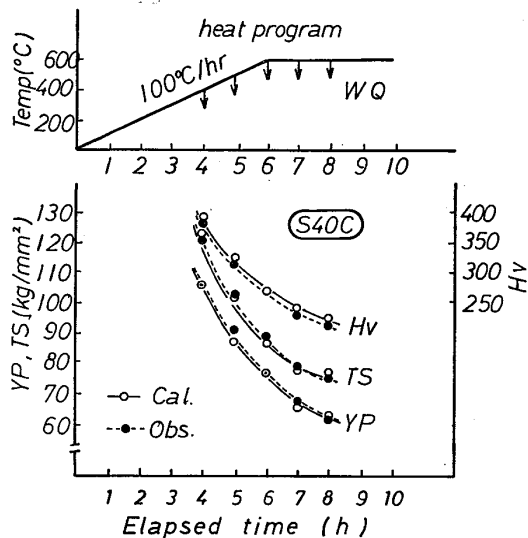


Fig. 6. Comparison of the calculated mechanical properties and the observed ones for S40C. Observations were made with the specimens quenched at times indicated by arrows during heat program shown above.

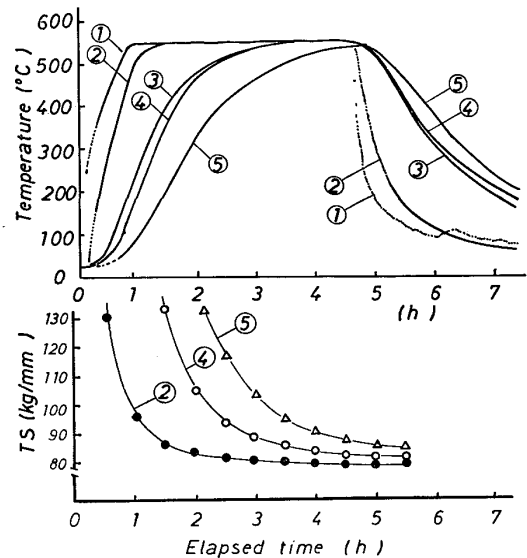
4.5 昇温曲線に沿った焼もどし後の機械的性質とその予測

(i) 応用例(1)

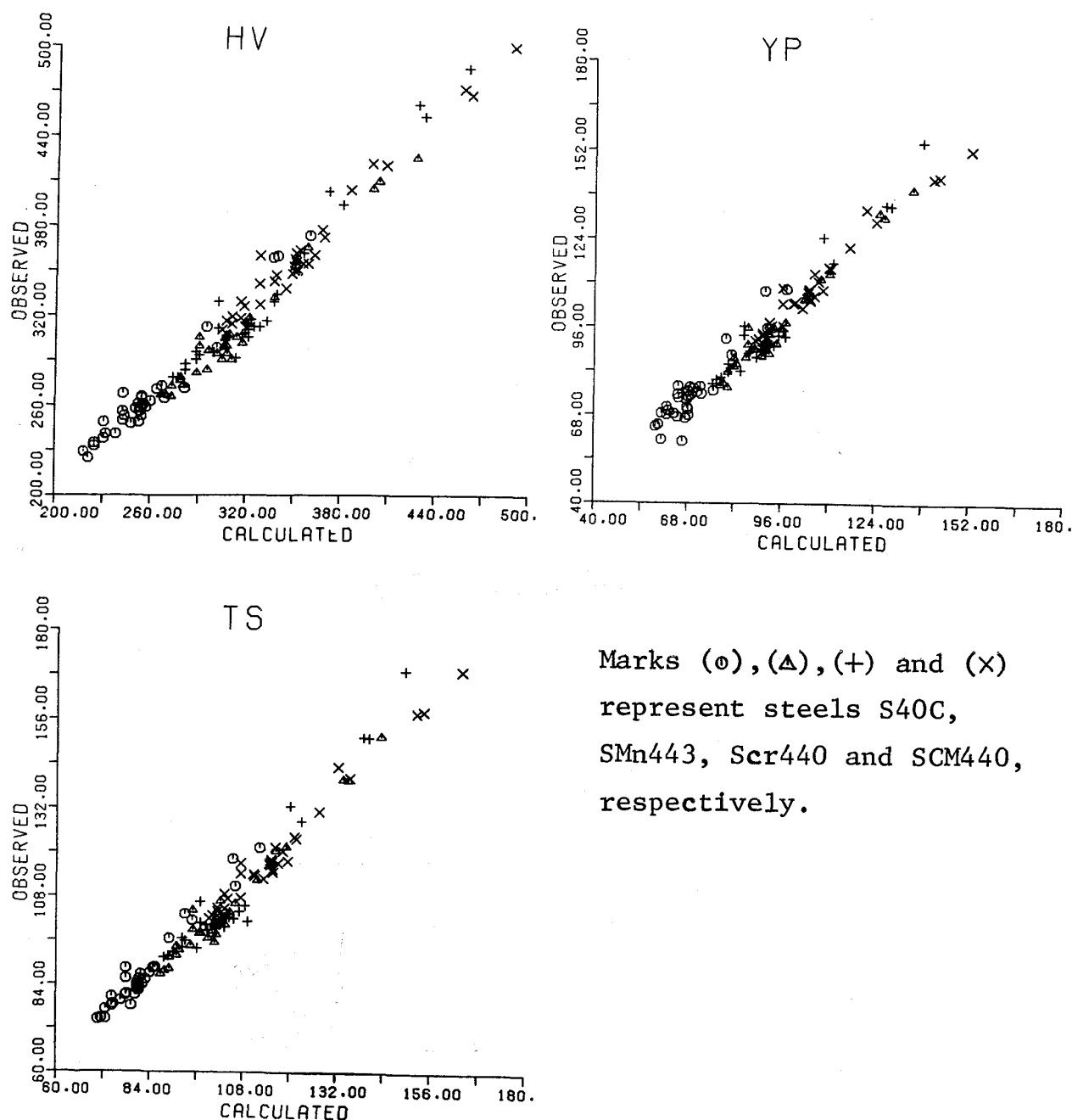
連続して変化する昇温曲線に沿った焼もどし効果についても、その積算効果の解析から機械的性質の変化を予測しうることを前に述べた。Fig. 6はこのことを確かめるために行った実験結果である。材料は S 40C を用い、同図の上に示す昇温曲線に沿って試験片素材を焼もどし、図中の矢印で示した各時点で焼もどしを中断して水冷して機械的性質を調べた。一方、2.4 節に述べた(13)式からこの昇温曲線に沿って焼もどし効果を積算し各機械的性質を予測した。同図の下に実測値と予測値の比較を示すが、両者はきわめてよい一致を示し、十分な予測精度があるといえる。

(ii) 応用例(2)

Fig. 7 は徐熱される焼もどし処理の例として、焼もど

Fig. 7. (Above) Real heat cycles controlled to various heating rates. (Below) Changes of the predicted tensile strength for heat cycles 2, 4, 5. The predicted results show that the difference of tensile strength between cycles 2 and 4 reaches within 5 kg/mm² after 3.5 h and that of between 2 and 5 within 8 kg/mm² after 5 h.

し温度である 550°C までに約 1 h で到達するもの(①, ②), 約 3.5 h で上るもの(③, ④)および 5 h 近くかかるもの(⑤)を想定した昇温曲線を示し、その下に②, ④, ⑤の曲線に沿って焼もどし効果を積算することにより、処理中に起こっていると思われる引張強さ(TS)の変化を S 40C について予測したものを示す。この予測結果によると、④が 550°C に到達した 3.5 h 後にすでに②と④との TS の差は 5 kg/mm² 程度になっており、⑤が 550°C となる 5 h 後では②と⑤の差が 8 kg/mm² 程度となつている。実際に引張試験片素材を②, ④, ⑤の曲線に沿って処理したときの S 40C の実測値はそれぞれ 81.3 kg/mm², 83.3 kg/mm², 85.3 kg/mm² であり、十分な予測精度を示している。たとえば、大型物材の熱処理で表面部と中心部の昇温速度に差がある場合に



Marks (○), (△), (+) and (×) represent steels S40C, SMn443, Scr440 and SCM440, respectively.

Fig. 9. Comparisons between calculated and observed mechanical properties of hardness (Hv), yield strength (YP) and tensile strength (TS) after about thirty different tempering treatments.

は、両者が焼もどし温度にそろってからさらに何時間もの保持時間が取られることがあるが、上記のような予測法を応用すれば、要求特性に応じて適当な時点で処理を打ち切ることができ相当な熱処理時間の短縮が可能となるものと思われる。

(iii) 応用例 (3)

最後に、大型電気炉を用い、引張試験片素材を①裸で雰囲気さらしたものの、②れんがで囲ったものの、③砂箱の中に埋めたものの、④さらにその砂箱をれんがで囲った

もの、などの状態で炉中に置き、炉を種々の加熱冷却速度で操作した。このようにして、33通りの異なったヒートパターンを与えた素材から試験片を作製して引張試験および硬さ測定を行った。一方、33通りのヒートパターンについて積算法により機械的性質の予測を行った。Fig. 8に上記33通りの処理後の実測値と予測値の比較を、供試材4鋼種について行った結果をまとめて示す。この結果から、予測値と実測値は十分によい一致が見られ、本報で述べた焼もどしパラメータとそれを用いた焼

もどし効果の積算評価による予測法が、広範囲の熱処理条件に応用できることを示すものと思われる。

5. 考 察

5.1 活性化エネルギーの解析法について

ここでは、焼もどしによる機械的性質の変化を支配している活性化エネルギーを2.2節に述べたような統計的方法で求めた。一般にこのようなデータから活性化エネルギーを求める方法としては、同一の機械的性質を与える時間 (t) と温度 (T) の組み合わせについて $\log t$ と $1/T$ を両軸とするグラフ上にプロットし、その勾配から Q を計算する、いわゆるクロスカット法がある。ここで用いた重回帰法においても、たとえば(5)式において硬さが一定のときは b/a は $\log t$ と $1/T$ の関係をプロットしたときの直線の勾配に対応しているから、クロスカット法と同じ意味をもっているといえる。ただし、同一の機械的性質を与える (同じ焼もどし程度と考えてもよい) t , T の多くの組み合わせを同時に考慮に入れておりグラフ的に求めるよりもはるかに精度はよくなることが期待できるが、その反面、対象温度域内で活性化過程が異なるときには、グラフ的な方法では直接の折れ曲がりなどの形で視覚化されるが、統計的な方法では平均化した値が出てしまうため、対象温度範囲の選定には十分注意をする必要がある。ここでは、一応 $450^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ のできるだけ広い範囲をカバーできるような硬さを基準としてクロスカット法を併用し、この温度範囲内ではほぼ単一の活性化過程が働いていることを確認した。Fig. 9

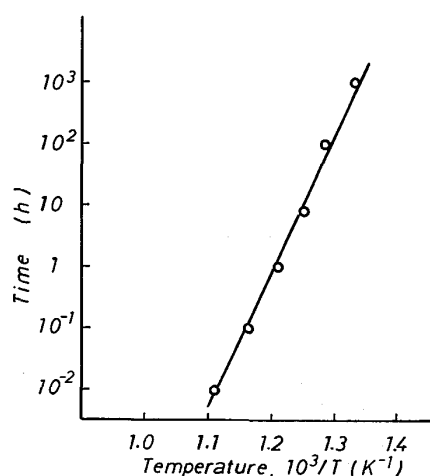


Fig. 9. $\log t$ vs. $1/T$ plot for time (t) and temperature (T) to obtain the same hardness ($H_v=330$) for tempering SCM440, showing the slope gives activation energy $Q=103.5$ kcal/mol. This value is very close to the statically calculated one shown in Table 3.

に例として SCM 440 で $H_v=360$ を基準 (温度域約 $470 \sim 630^{\circ}\text{C}$) としたクロスカット法の結果を示す。またこの勾配から求めた活性化エネルギーは $Q=103.5$ kcal/mol (435 kJ/mol) となり、重回帰法から求めた $Q=104.0$ kcal/mol (437 kJ/mol) とよく一致している。

5.2 活性化エネルギーの意味について

Table 3 に示した活性化エネルギーについて注目すべきことは、硬さ、引張強さ、降伏点に応じてそれぞれの鋼種内ではほぼ一致した値を示していることである。このことは、これら3つの機械的性質の変化が同じ機構に支配されていることを示唆するものであることは前にも述べた。

焼もどし過程中に起こる鋼の強度の変化は、転位の再配列や消滅、炭化物の析出や凝集など種々の機構が重複して起こる複雑な過程である。このため、機械的性質の変化から求めた活性化エネルギーは種々の素過程が重複した見掛けの活性化エネルギーが観測されることになる。また、これらの素過程のどれが支配的であるかは対象とする焼もどし温度範囲によつて変わってくると思われる。

本研究では $450 \sim 700^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を対象としているために、炭素鋼では転位の再配列や消滅による転位密度の減少が支配的と考えられ、この場合の固相反応を律する活性化エネルギーは α 鉄の自己拡散のそれに近い値となることが期待される。純鉄の自己拡散においては 57.3 kcal/mol から 67.2 kcal/mol⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾ の値が報告されており、炭素鋼 (S 40C) で得られた 70 kcal/mol はきわめて近い値であるといつてよい。また合金元素の添加によりこの値が大きくなることは、転位の消滅が遅滞されることに対応すると考えられるが、Mo 鋼において、 100 kcal/mol という大きな値となることから、焼もどし二次硬化などの別の素過程が重畳していることも十分に考えられ、このために見掛けの活性化エネルギーとして大きな値が観測されたものと思われる。これらの複数の素過程が重畳する場合には、それぞれの過程の機械的性質に対する寄与率も含めて本研究で示した焼もどし効果の加法定理に従つて解析する必要がある今後問題である。なお、(14) または (16) 式で示した見掛けの活性化エネルギーにおよぼす合金元素の効果は、ここで供試材として用いた4鋼種から求めたものでCやNiなどの効果がないという意味ではない。この点については今後多くの鋼種についての同様の解析が必要であろう。

5.3 従来のパラメータ (P) 値について

従来焼もどしパラメータとして広く用いられている P 値は

$$P = T (\log t + k) \dots\dots\dots (17)$$

と定義されている。ここで k は定数であり、一般に高い焼もどし温度域では $k=20$ が多く用いられている。

HOLLOMON らは k の値は C 量によつて変化し

$$k=21.3-5.8 \times (\%C) \dots\dots\dots (18)$$

がよく合うと報告している。ここで、 P 値の物理的意味について考えてみる。

P 値の導出も Arrhenius の式から出発しており、(2) 式を変形して $\log A/C=k$ とおくと次式を得る。

$$\frac{Q}{2.3R} = T(\log t + k) \dots\dots\dots (19)$$

この右辺は(14)式の右辺と同じであるから、結局 P 値は

$$P = \frac{Q}{2.3R} \dots\dots\dots (20)$$

となり、物理的には P 値は活性化エネルギーそのものを意味していることになる。一般に、高温焼もどし域で経験的に $k=20$ とし P 値を $15 \sim 20 \times 10^3$ 程度の値としていることは、この焼もどしの活性化エネルギーを(20)式より $Q=70 \sim 90$ kcal/mol としていることにほかならない。

また HOLLOMON らが(18)式に示すように、 C 量が増えるほど k の値を小さくすべきであるとしているのは、 C 量が増えるほど焼もどしによる硬さ低下に対して、転位などの消滅よりも炭化物の析出などの寄与が大きくなり、見掛けの活性化エネルギーが小さくなることに対応しているものと考えられる。

P 値が活性化エネルギーそのものに对应していることは、 P 値に焼もどし程度を示すという物理的意味がないことであり、焼もどしパラメータとして用いるときに次の2つの大きな問題がある。まず一つは、活性化エネルギーの異なる鋼種間で焼もどし程度を比較することができないことである。同一鋼種においては P 値が大きければ焼もどし効果も進んでいると考えても差しつかえないが、活性化エネルギーの異なる場合には P 値の大小と焼もどし程度とは直接対応しない。例えば同じ温度で同じ時間焼もどしを行えば P 値はいつも同じ値となるが、当然活性化エネルギーの大きな鋼種の焼もどし程度は小さいことになる。すなわち、 P 値を用いるときには(17)式の k の値を活性化エネルギーに応じて適当に選ぶ必要があることになる。

もう1点は、同一焼もどし効果を与える温度と時間の互換性の問題である。いま活性化エネルギー (Q) が一定としても(17)式で温度 (T) と時間 (t) の互換性が与えられるのは(20)式で与えられる P 値の近傍だけであり、この値から大きくはなれたところでは T と t の互換性は成り立たなくなる。例えば $Q=70$ kcal/mol の焼もどし反応では(20)式から $P=15.4 \times 10^3$ の近傍では互換

性は成り立つので、(17)式で $k=20$ としたときには、 500°C で1 hの焼もどし効果は 600°C で18 sの効果と同じ (ともに $P=15.4 \times 10^3$) といえる。しかし、 600°C で1 hの効果は $P=17.4 \times 10^3$ となるから、同じ P 値をもつ 500°C で387 hと同じ効果といえない。この場合の互換性は(1)式の Arrhenius の基本式から、温度 T_1 、時間 t_1 の焼もどし効果と温度 T_2 、時間 t_2 の効果が等価となるためには次式を満足することである。

$$\frac{t_1}{t_2} = \exp \left[\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \dots\dots\dots (21)$$

(21)式から計算すると 600°C で1 hは 500°C で188 hと等価となり P 値による結果と大きく異なる。

一方、 λ 値による互換性は本質的に(21)式と同じであるから $500^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ と $600^\circ\text{C} \times 18\text{s}$ は(3)式からともに $\lambda=30.1$ を、また $600^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ と $500^\circ\text{C} \times 188\text{h}$ はともに $\lambda=32.4$ を与える。このように P 値がある一定の値の近傍でしか互換性が保たれないことは、 P 値を広い範囲の温度と時間の組み合わせに使用できないことを意味し、応用例に示したように、温度が時間とともに変化する連続昇温曲線に沿った焼もどし効果の積算に適用できないものと思われる。

6. 結 言

HOLLOMON らの焼もどしパラメータ (P 値) に代わるものとして、焼もどし程度と直接関連し、しかも広い時間と温度範囲にわたつて両者の間の互換性が保たれるようなパラメータ (λ 値) を定義した。これを用いて、焼もどし反応の活性化エネルギーの検討および実際の焼もどし熱処理後の機械的性質の予測法への応用という観点からの検討を行いつぎのような結果を得た。

(1) 焼もどし中の機械的性質の変化を支配する過程に対する活性化エネルギーを実用の JIS 機械構造用鋼について調べた結果、同じ鋼種内では、硬さ、降伏点、引張強さについてはほぼ同じ値が得られ、炭素鋼では 70 kcal/mol となり、合金元素の添加とともに大きくなり Cr-Mo 鋼では約 100 kcal/mol となる。活性化エネルギーに対する合金元素の効果は Mo が最も大きく、Mn, Cr はそれぞれ Mo の約 $1/5$, $1/10$ の効果であつた。しかしこの値は、ここで用いた4鋼種の解析結果によるもので、C, Ni, Si などの効果については今後調べる必要がある。

(2) λ 値を用いることにより、 $450 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度および $0.01\text{h} \sim 1000\text{h}$ の時間範囲内では、時間と温度の互換性があり、硬さ、降伏点、引張強さの変化は λ 値の1次式で近似できる。

(3) λ 値の加法定理を検討し、二つの焼もどし処理の効果を加算したり、温度が刻々と変化する連続した昇温曲線に沿った焼もどし処理の効果を積算して評価する方法を示した。また、この解析方法を用いて、多くの連続焼もどし処理について処理後の機械的性質の予測を試み、予測値と実測値がよく一致することを確認した。

最後に、本研究の実験遂行に御助力いただいた川田昭二氏に謝意を表します。

文 献

- 1) J. H. HOLLOMON and L. D. JAFFE: Trans. Met. Soc. AIME, 162 (1945), p. 223

- 2) G. PONT, Ph. MAYNIER, and P. F. MARTIN: Rev. Mét., 64 (1967), p. 1115
3) G. PONT, Ph. MAYNIER, J. DOLLET, and P. BASTIEN: Mem. Sci. Rev. Mét., 67 (1970), p. 629
4) R. BLONDEAU, Ph. MAYNIER, J. DOLLET, and B. VIEILLARD-BARON: Heat Treatment '76, (1976), p. 189 [The Metals Society]
5) D. GRAHAM and D. H. TOMLIN: Phil. Mag. 8 (1963), p. 1581
6) F. S. BUFFINGTON, K. HIRANO, and M. COHEN: Acta Met., 9 (1961), p. 431
7) R. BERG and C. E. BIRCHENALL: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 980