

論 文

UDC 669.14-426.2-157.97 : 539.389.3 : 669.784 + 669.786

硬引き共析炭素鋼線の歪時効特性に及ぼす予備時効の影響*

山 田 凱 朗**

Effect of Pre-Aging Treatment on the Strain Aging Characteristics of Hard Drawn Eutectoid Carbon Steel Wire

Yoshiro YAMADA

Synopsis:

The effect of quench aging and intermediate strain aging on the aging characteristics of cold worked eutectoid carbon steels containing different quantities of free nitrogen has been examined by means of torsional pendulum damping, electrical resistivity, and room temperature tensile test.

It is found that the strength increase by aging in the temperature range from room temperature to about 150°C (1st stage aging) is enhanced by the introduction of an intermediate strain aging at 220°C or 350°C put in between two sets of wire drawing practices. During strain aging at 220°C or 350°C, locking or pinning of dislocations by carbon supplied from lamellar cementite is brought about. The following cold drawing unlocks the dislocations and results in the dissolution of the carbon atoms in normal lattice sites. These carbon atoms in solution lock dislocations again during 1st stage aging.

By cold drawing after strain aging, nitrogen atoms also can enter in normal lattice sites as a result of dislocation depinning. During the following aging at 1st stage, nitrogen atoms relock dislocations and age strengthening occurs.

Quench aging at 100°C can, however, diminish much of the redissolution of nitrogen by cold work on Fe-0.8%C-0.01%N specimen. This may suggest that the iron nitride formed during quench aging is more stable to cold work than Cottrell atmosphere.

(Received April 16, 1974)

1. 緒 言

硬引高炭素鋼線はパテンティングと呼ばれる熱処理(オーステナイト化処理とそれに引き続く微細パーライト変態)を施されたのち、ダイス伸線による強冷間加工によつて、強度と延性、靱性を具備せられる。パテンティング後室温まで冷却された試料には α 鉄中の固溶炭素(C)は非常に少ない。しかし、窒素(N)は水中急冷された試料にはかなり固溶しうる。

パテンティング後ただちに水中急冷し、そののち線温上昇がほとんど起こらぬよう低速で伸線(強加工)した鋼線についてその時効特性を調査し、時効は三段階を経て進行することをすでに報告した¹⁾。それを要約すると次のようになる。

第Ⅰ段階: 約 150°C 以下の温度で起こる。 α 鉄中の固溶 C, N が転位を固着する通常の歪時効である。微

細パーライト組織鋼では伸線後の固溶 C は少なく時効強化にほとんど寄与しないが、フリー N (AlN, TiN などの比較的高温まで安定な窒化物となつた N 以外の N, 鉄窒化物はフリー N に入るとする) はかなり固溶し、時効強化を起こす。

第Ⅱ段階: 層状セメンタイト (Fe_3C) が分解し、 α 鉄中の転位へ C が偏析して顕著な時効強化が起こる。第Ⅰ段階に引き続いてより高温側あるいは長時間側で起こる。微細パーライト鋼では 200~250°C 以下の温度で起こる。

第Ⅲ段階: 第Ⅱ段階に引き続いてより高温側あるいは長時間側で起こる。引張強度が時効とともに低下する過時効段階であり、転位に偏析した C の凝集、微細析出物の形成などが起こるものと考えられる。

本報告はパテンティング後の時効、及び伸線後の時効が次の冷間加工後の時効特性にどのように影響するかを

* 昭和 47 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 4 月 16 日受付

** (株)神戸製鋼所 中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd, Wakihamacho, Fukiai-ku Kobe 651)

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

	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Sol. N	Nas AlA	O
FE-C-N	0.76	0.007	0.016	0.002	0.007	0.008	0.0110	—	—	0.001
77B-Al	0.77	0.24	0.69	0.011	0.020	0.050	0.0040	0.0037	0.0015	—
77B-Vac.	0.75	0.22	0.75	0.003	0.008	<0.010	0.0020	0.0020	0.0005	0.0022
77A-N	0.80	0.31	0.53	0.010	0.015	<0.010	0.0120	—	—	—
77A-Vac.	0.81	0.19	0.51	0.009	0.010	0.002	0.0016	—	—	0.0026
77A-N'	0.75	0.19	0.51	0.008	0.012	0.001	0.0110	—	—	0.0012

Where 77 refers to 0.74~0.81%C
 A " 0.30~0.60%Mn
 B " 0.60~0.90%Mn
 N, N' " Nitrogen enriched
 Vac " Vacuum melted
 Al " Aluminium added

CとNの影響に分離して調査した結果である。ここに述べる加工と時効の組み合わせは、鋼線製造時やPC鋼線の実用時などにより複雑な形で再現される。例えば通常の乾式連続伸線機による伸線²⁾では鋼線温度はダイス中で急激に上昇し、次のダイスに入るまでに降下するが再度次のダイス中で上昇する。鋼線温度上昇によつて時効が促進されるので時効はダイスを鋼線が通るたびに繰り返される。

2. 実験方法

供試材成分を Table 1 に示す。パテンティング方法、内部摩擦、電気抵抗および引張試験法などは前報¹⁾と同じであるので略する。3.4 節を除き伸線中の鋼線温度上昇による時効の進行を防止するため、低速伸線 (0.05~0.08m/min) を採用した。伸線は特にことわらない限り1ダイス当たり線径 0.1mm ずつ減径するように行なった。なお内部摩擦測定周波数は線径 1.0mm の場合 0.61Hz、NとCによるスネークピーク温度はそれぞれ約 18.3°C、約 35.1°C である。

3. 実験結果

3.1 純系試料 FE-C-N の焼入時効、歪時効後の伸線加工と時効

前報と同様の 600°C パテンティング、水冷した線径 1.4mm の FE-C-N 試料を、(i) 100°C・24 hr 加熱、水冷、(ii) 線径 1.2mm まで伸線後 100°C・24 hr 加熱、水冷した。これら (i)、(ii) の試料を最終径 1.0mm まで伸線した。これらの試料の伸線前後、及び伸線、時効後の内部摩擦測定結果を Fig. 1 と Fig. 2 にそれぞれ示す。ただし、(i) のパテンティング、水冷、

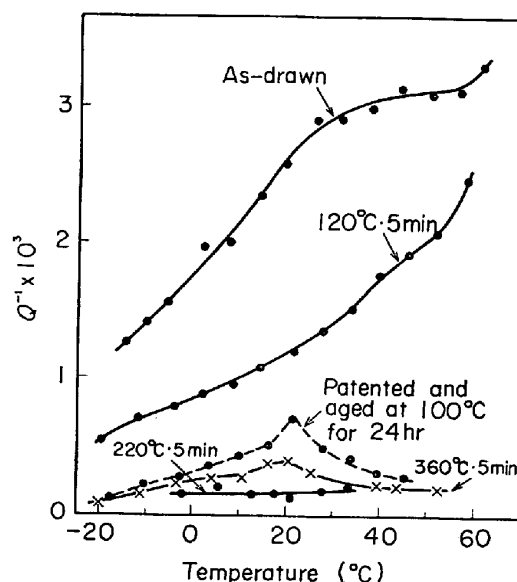


Fig. 1. Internal friction-temperature curves for FE-C-N. Temperatures and times in the figure indicate the aging condition. Specimen was prepared as follows; 600°C patenting (1.4dia) → water cool → 100°C·24 hr age → water cool → cold draw to 1.0 dia (49% red. area)

100°C・24 hr 加熱、水冷後の内部摩擦測定は、同様処理された線径 1.0mm 線について行なった結果である。Fig. 3 は Fig. 1, Fig. 2 に示したと同じ処理を施された試料の、種々の温度における 5 分間の時効後の室温引張試験による強さを、パテンティング、水冷後中間時効処理なしに直接伸線した試料についての強さとともに示す。また、Fig. 4 は同様中間時効を施された伸線材の 20°C・5 分間等時間時効比抵抗曲線を示す。

パテンティング後の 100°C・24 hr の焼入時効処理の挿入により、伸線したままの試料の内部摩擦スネークピ

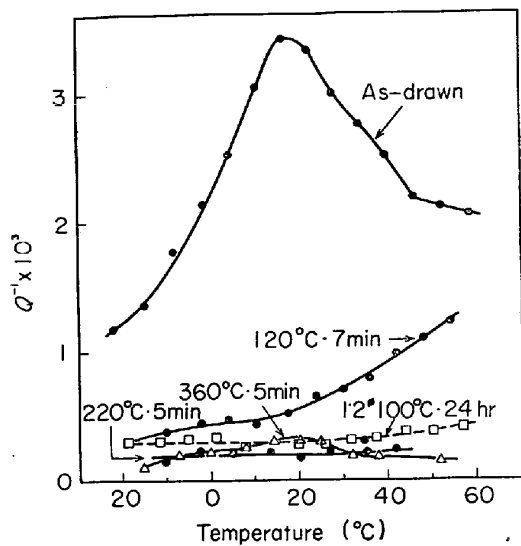


Fig. 2. Internal friction-temperature curves for FE-C-N. Temperatures and times in the figure indicate the aging condition. Specimen was prepared as follows; 600°C patenting (1.4 mm dia) → water cool → cold draw to 1.2 mm dia (26.5% red. area) → 100°C·24 hr age → water cool → cold draw to 1.0 mm dia. (30.6% red. area)

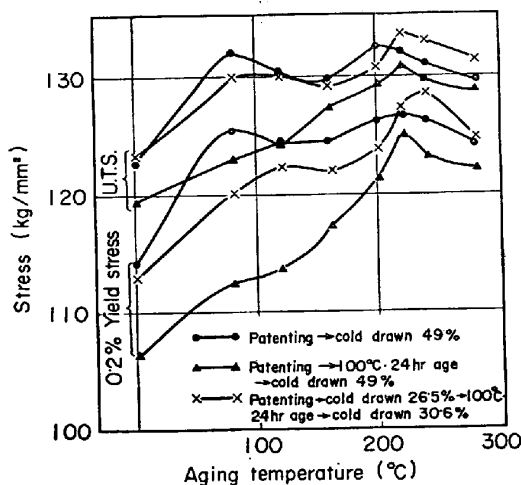


Fig. 3. The effect of pre-aging treatment on the ultimate tensile stress and 0.2% yield stress of FE-C-N specimens. Aging time: 5 min. Patenting: 600°C (1.4 mm dia) Total reduction by cold drawing: 49.0%

ークは非常に低下している (Fig. 1). 同時に, 第 I 段階の時効による内部摩擦, 比抵抗や 0.2% 耐力の変化量もかなり小さくなることからわかる. このような現象から, 100°C · 24 hr の焼入時効処理によつて N の多くが冷間加工及びその後の 5 分間程度の短時間の第 I 段階時効に対してかなり安定な状態になったと言える. 一方, 線径 1.2 mm まで伸線後 100°C · 24 hr の中間歪時効をする

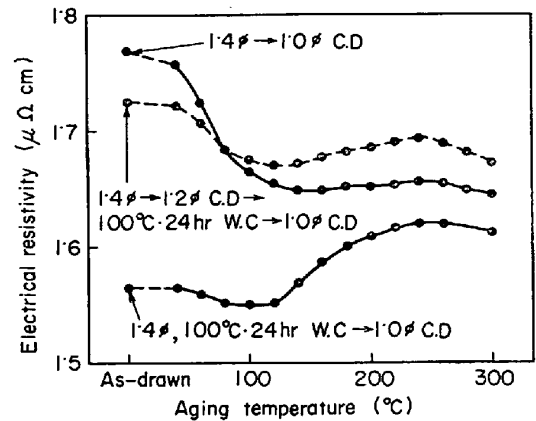


Fig. 4. 5 min isochronal aging curves of electrical resistivity on FE-C-N specimens. The effect of intermediate aging is shown.

とスネークピークはほぼ完全に消滅しているにもかかわらず, それをさらに線径 1.0 mm まで伸線することによりスネークピークが再現している (Fig. 2). すなわち, この場合には, スネークピークに役割を果たさなくなった N や C が次の冷間加工に対してかなり不安定であると言える. 再加工後のスネークピークは N によるピーク以外に C によると推定されるピークが混在している. この C によるスネークピークは主として中間歪時効中にラメラセメントが分解して α 鉄中の転位のまわりへ偏析して転位を固着した (第 II 段階歪時効) C が再伸線中に α 鉄中に再固溶したものと考えられる (第 II 段階の歪時効は比抵抗測定によると 100°C では数時間で開始する³⁾). しかし, かなりの N が再伸線によつて再度固溶したといつても, 次の第 I 段階の時効による比抵抗や 0.2% 耐力などの変化量は, 線径 1.4 mm から中間時効なしに直接線径 1.0 mm まで伸線した試料に比較すればやや小さい. これは, 中間歪時効後の冷間加工によつて再固溶する N や C 以外に, 再固溶しない N や C が少量存在していることを示すと推測される.

前履歴にかかわらず, 時効温度 200°C 近辺に引張強度のピークが存在し, 同時に C, N によるスネークピークと内部摩擦のバックグラウンドはほぼ消滅している. また, 引張試験や内部摩擦測定結果から判断すると, 200°C 以上の時効処理においては, N は前履歴の影響をあまり受けないと言える.

3.2 市販硬鋼線成分鋼の通常パテンティング後の時効と窒素

線径約 5.5 mm の 77 A-Vac. および 77 A-N' の両試料を連続式の加熱炉 (雰囲気炉) - 鉛浴炉を用いて鉛パテンティング (930°C · 4 min → 530°C · 1 min), 空冷した. そののち酸洗により表面スケールを除去し, 伸線の潤滑

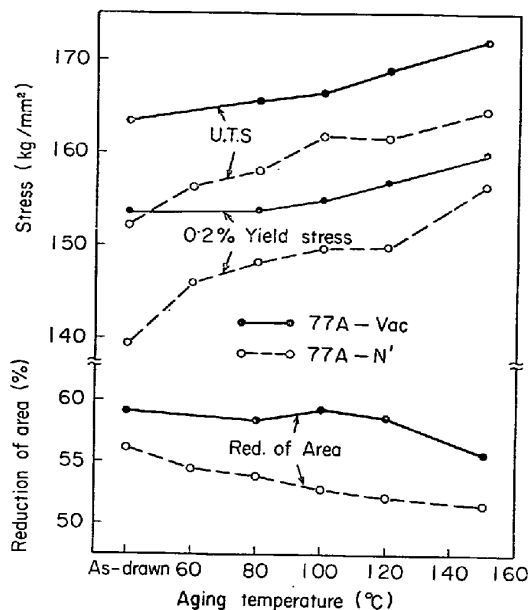


Fig. 5. Tensile test results on 77A-Vac and 77A-N' cold drawn and aged for 10 min at each temperature. Specimen preparation was made as follows; patenting ($930^{\circ}\text{C} \times 4 \text{ min} \rightarrow 530^{\circ}\text{C} \cdot 1 \text{ min} \rightarrow \text{air cool}$) $\rightarrow$ acid pickling $\rightarrow$ phosphate coating $\rightarrow$ 1 or 2 month at room temp. $\rightarrow$ cold draw. Drawing schedule; $5.57 \sim 5.4 \rightarrow 4.91 \rightarrow 4.50 \rightarrow 4.10 \rightarrow 3.56 \text{ mm dia.}$ (58.9%, 56.4% red.) (Drawing speed: 0.05 m/min at each die)

下地処理である磷酸塩被膜処理 (約 $80^{\circ}\text{C} \cdot 10 \text{ min}$) を施し放冷した。さらに室温で 77A-Vac は約 1 ヶ月, 77A-N' は約 2 ヶ月放置した。これらの試料を線径 3.56 mm まで低速伸線し, さらに 150°C 以下の一定温度で 10 分間時効, 水冷した。その室温引張試験結果を Fig. 5 に示す。伸線後, 時効後の試料は, 時効を抑えるためにドライアイス中で保存した。N レベルの高い 77A-N' は $100^{\circ}\text{C} \cdot 10 \text{ min}$ の時効によつてその 0.2% 耐力は伸線直後より約 10 kg/mm^2 増加している。他方 77A-Vac には約 1 kg/mm^2 程度の同様の増加が認められるが, この値は非常に小さい。この差はパテンティング後, 伸線後の固溶 N 量の差に帰因するものと考えられる。パテンティング後水冷し, 低速伸線した試料 77A-N の 5 分間の第 I 段階歪時効による 0.2% 耐力増加がせいぜい 10 kg/mm^2 程度である¹⁾ ことを考慮すれば, N はパテンティング後の時効により加工に対して安定な状態になりにくいと言える。なお, 鉛パテンティング後 3 ヶ月放置した 77A-N' 試料の透過電顕観察を行なつたが α 鉄中に鉄窒化物と思われる析出物は観察されなかつた。

3.3 含 Al 市販鋼線の伸線, 時効後の再伸線と時効

フリー N レベルの比較的少ない含 Al 市販鋼線成分鋼

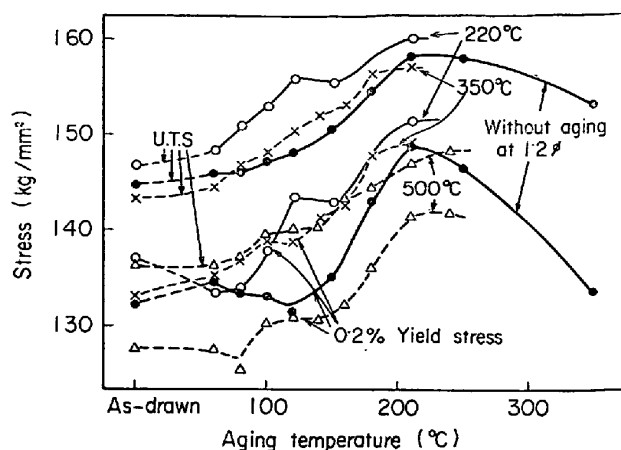


Fig. 6. Effect of 10 min intermediate strain aging put in between two sets of cold drawing practices on the tensile strength of 77B-Al after 5 min final strain aging. The temperatures in the figure indicate those of the intermediate aging. $1.4 \text{ mm dia} \rightarrow$ cold draw to $1.2 \text{ mm dia} \rightarrow$ intermediate aging $\rightarrow$ cold draw to 1.0 mm dia .

77B-Al について, 線径 1.4 mm から 1.2 mm まで低速伸線を施し, 100° , 220° , 350° , 440° , 500° , または 520°C でそれぞれ 10 分間保持 (中間歪時効), 水冷した。これらの試料をさらに最終径 1.0 mm まで低速伸線した。これを素材としてさらに時効 (最終歪時効) し, 比抵抗, 引張強度, 内部摩擦などを測定した。

Fig. 6 は最終歪時効温度と引張強度の關係に及ぼす中間歪時効処理条件の影響を示す。中間歪時効温度が 220° , 350°C の場合には, 100 ないし 150°C での最終歪時効処理による強度上昇が, 他の中間歪時効温度の場合よりも顕著であることがわかる。

Fig. 7 は, Fig. 6 に用いたと全く同一処理を施した試料を, 40°C から 20°C 間隔, 各 5 分間の等時間時効を施し, 比抵抗を測定した結果である。中間歪時効温度が 220° , 350°C の場合は, 第 I 段階歪時効段階に相当する約 150°C 以下の比抵抗降下量が, 他の場合より大きい。第 I 段階歪時効の比抵抗降下量が大きい試料ほど, しかし, 第 II 段階歪時効による比抵抗増加量が小さくなるという特徴がある。これは, セメントタイトの分解が, C, N による雰囲気形成していない転位の密度に依存すること²⁾を考えれば, 当然である。

特に, $220^{\circ}\text{C} \cdot 10$ 分間の中間歪時効挿入によつて, 比抵抗, 引張性質の最終歪時効による変化は, フリー N の多い, 中間歪時効なしに直接伸線された試料についての变化と酷似するようになる。フリー N は, 鉛パテンティング, 水冷および低速伸線後にもかなりスネークピーク

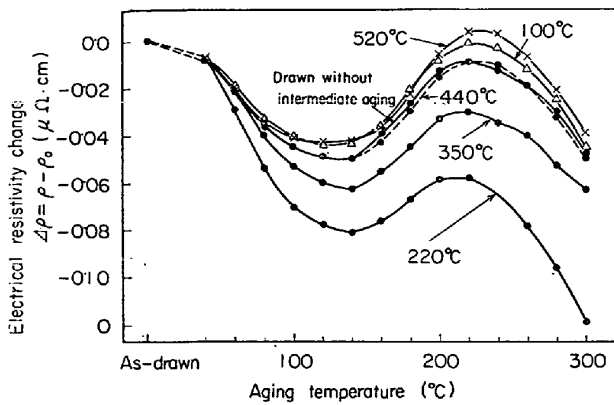


Fig. 7. Effect of 10 min intermediate strain aging put in between two sets of drawing practices on the electrical resistivity change of 77B-Al specimens due to 20°C interval, 5 min isochronal aging. Temperatures in the figure are those of the intermediate strain aging.

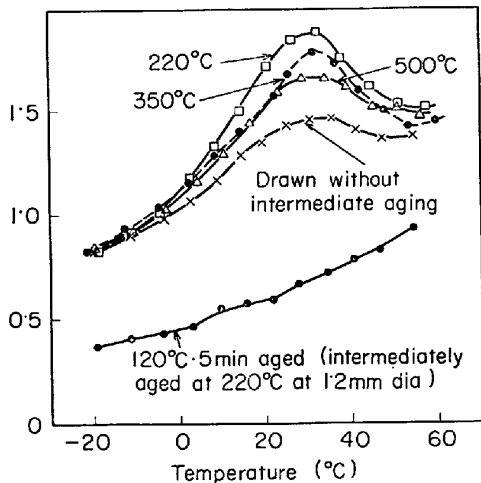


Fig. 8. Effect of the intermediate strain aging temperature on the internal friction-temperature curves for as drawn 77B-Al specimens. Specimens were prepared as follows; 600°C patenting (1.4 mm dia)→water cool→cold draw to 1.2 mm dia→intermediate strain aging (10 min)→water cool→cold draw to 1.0 mm dia. Temperatures in the figure indicate those of intermediate strain aging. For the reference, 220°C intermediately aged and 120°C finally aged specimen's curve is also given.

に寄与（固溶）するがCによるスネークピークは、通常、非常に小さい。しかし、上述のような中間歪時効処理によつてスネークピークは高くなりうる事がわかった（Fig. 8）。中間歪時効温度 220°C、350°C の場合に、特にスネークピークが大きい。Cによるスネークピーク温度は本実験の周波数 0.61 Hz では約 35.1°C であり、図中の各ピークともこの温度に近いので、このスネーク

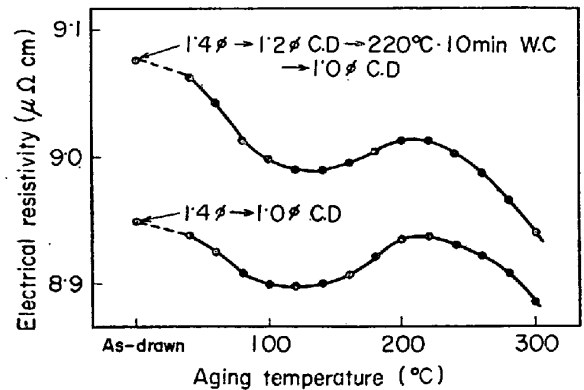


Fig. 9. The effect of intermediate strain aging at 220°C for 10 min put in between two sets of cold drawing practices on the electrical resistivity change of 77B-Vac specimens due to 5 min isochronal aging.

ピークは主としてCによるものと判断できる。前報¹⁾にて述べたように、伸線材の内部摩擦には温度依存のバックグラウンドが存在すること、固溶C、Nが多い場合には、内部摩擦測定中、特に温度が高くなるほど歪時効がよく進行し、固溶C、N量の減少とバックグラウンドの低下が起こるために、見掛け上のスネークピークは真のピーク温度よりもやや低下すると考える。Fig. 8には、中間歪時効温度 220°C の場合の最終伸線後 120°C・5 min 時効材の測定結果を併記した。この時にはスネークピークはほぼ完全に消滅していることがわかる。

上述の中間歪時効処理の影響は、AINを比較的多く含有した 77B-Al のような含Al細粒鋼のみならず、AlとNの両者の含有量が低く、AINの化学分析値が比較的小さい鋼 77B-Vacにも全く同様に現われる。例えば、Fig. 9は比抵抗による中間歪時効処理 220°C・10 min 挿入の有無の影響を示す。この試料のトータルN量は 20 ppm、フリーNは 15 ppm 程度であるが、固溶C、Nによる比抵抗寄与を $\Delta\rho_N = 30.5 \mu\Omega \text{ cm/wt \% CorN}$ 、転位のまわりに偏析した時のC、Nのそれを $\Delta\rho_D = 7.7 \mu\Omega \text{ cm/wt \% C, or N}$ とする⁴⁾と、Fig. 9の中間歪時効された試料の第I段階歪時効による比抵抗減少量約 $0.09 \mu\Omega \text{ cm}$ は、約 40 ppm のCあるいはNの固溶状態から転位偏析状態への変化に対応する。実際は、C、Nの微細析出物が生成されている可能性もあるので、その場合にはより多量のC、Nが比抵抗変化に関与したことになる。したがって、この比抵抗変化をNのみによつて説明するのは困難である。

以上のような実験結果、及び第I段階の歪時効は、歪時効前の固溶C、N量による¹⁾ことから、220°Cおよび350°Cの中間歪時効を経た試料は、他の試料よりも、最

終伸線後の固溶C量が多いと考えねばならない。第Ⅱ段階あるいは第Ⅲ段階初期の歪時効条件に相当する中間歪時効によつて、 α 鉄中の転位ヘラメラセメント分解の結果供給されたCの一部が、次の冷間伸線時に転位から解放され、 α 鉄の正常の格子間位置に固溶するようになる判断できる。中間歪時効温度が450°C、500°Cの場合にこのような現象が起こりにくいのは、中間歪時効時の回復、再結晶による転位密度の減少、Cの凝集、微細析出物形成などに関連し、また、中間歪時効温度が100°Cの場合に同じく起こりにくいのは、保持時間が短かいため第Ⅰ段階の歪時効が起こるが第Ⅱ段階の歪時効が全く起こらないためと考えられる。

3.4 含 Al 市販鋼線の時効特性に及ぼす伸線条件の影響

線径5.6mmの鉛パテンティング、酸洗、磷酸塩被膜処理された含Al市販成分鋼線を(i)、引張試験機を用いて各ダイス0.05m/minの速度で線径2.5mmまで、(ii)、貯線型連続伸線機で線径2.5mm(線速300m/

min)まで高速伸線し、さらに引張試験機で線径2.21mmまで0.05m/minの速さで、それぞれ伸線した。これらの試料に5分間の等温時効を施したのち水冷し、室温で引張試験を行なった。その結果をFig. 10に示す。(i)の条件で伸線された試料には、140°C以下の温度での時効によつて0.2%耐力はほとんど増加しないが、(ii)の条件で伸線された試料には最高10 kg/mm²程度の0.2%耐力増加が観察される。

一般的に、連続伸線機による乾式伸線の場合にはダイス出側における鋼線表面温度は200~300°Cに達する³⁾。上の(ii)の条件の伸線の場合にも線径2.5mmの連続伸線機最終ダイス出側で280°Cの温度が接触温度計により確認された。したがって、3.3節に述べた中間歪時効後の加工による第Ⅰ段階歪時効変化量の増大が(ii)の条件で伸線された試料には起こつたと判断される。

3.5 市販成分鋼の伸線、時効後の伸線と時効特性に及ぼす窒素の効果

比較的多量のフリーNを含む77A-Nに3.3節に記し

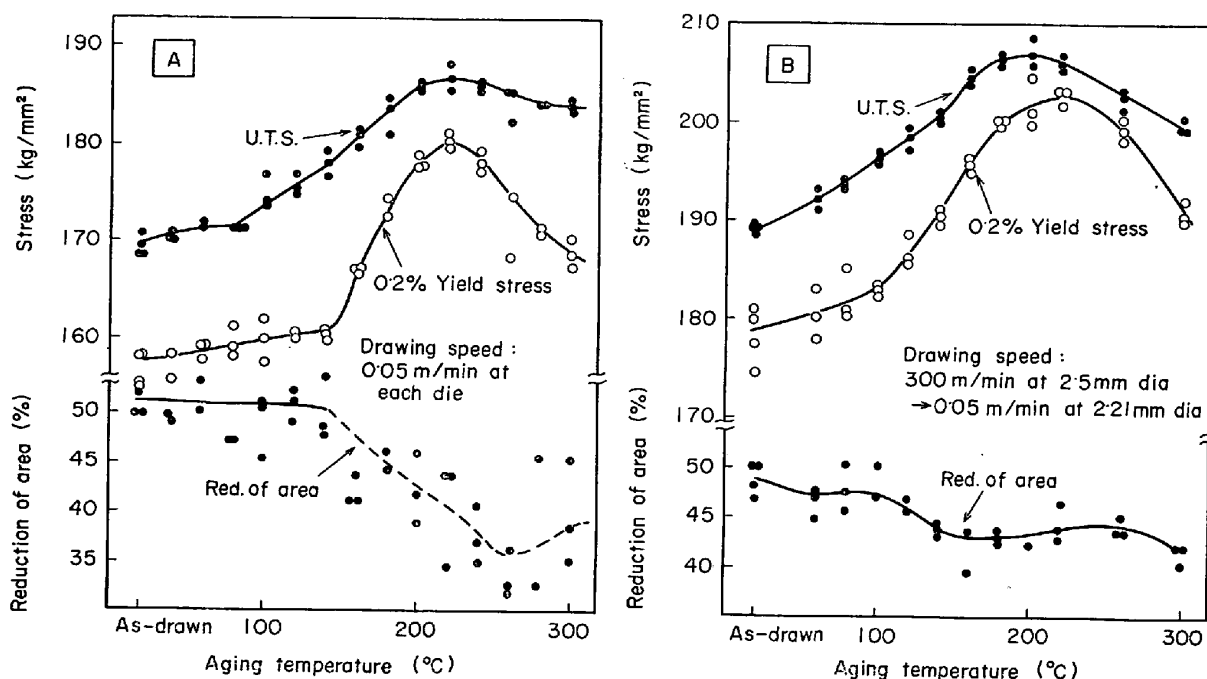


Fig. 10. Room temperature tensile test results on an aluminum containing commercial grade eutectoid carbon steel wires aged for 5 min at each temperature.

A (The figure in the left): Cold drawn from 5.6mm to 2.5mm dia at a speed of 0.05 m/min at each die with using a tensile testing machine.

B (The figure in the right): Cold drawn from 5.6mm to 2.5mm dia with using a cumulative type continuous wire drawing machine at the final speed of 300 m/min and then from 2.5mm to 2.21mm dia at a speed of 0.05 m/min.

Drawing schedule (mm dia); 5.60→4.75→4.03→3.43→2.96→2.50(→2.21)

Chemical composition(wt %); 0.80 C-0.26 Si-0.80 Mn-0.009 P-0.022 S-0.067 Al-0.0063 N

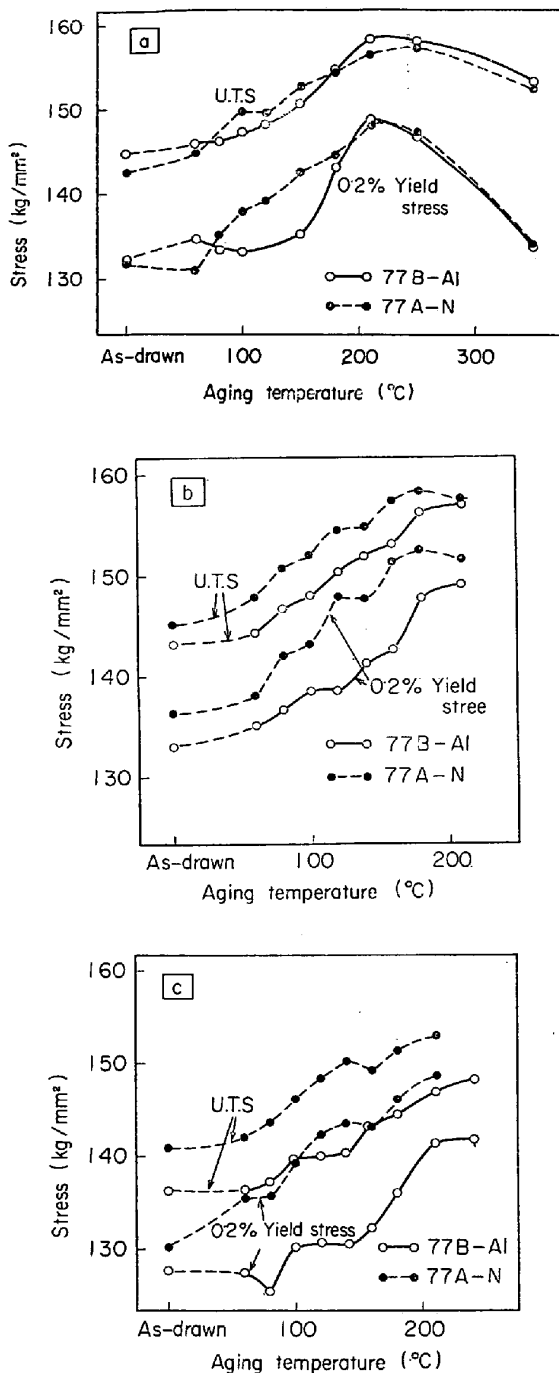


Fig. 11. Effect of free nitrogen level on the relation between aging temperature and tensile strength of the specimens patented, cold drawn, 26.5% red. of area, intermediately aged and again cold drawn 30.6% red. of area. Aging time; 5 min
(a); no intermediate aging, (b); 350°C · 10 min intermediate aging, (c); 500°C · 10 min intermediate aging

たと同じ処理を施し、伸線後の時効特性を調査した結果について述べる。Fig. 11 は最終歪時効温度と時効後の室温引張試験結果を、77 B-Al 材との比較において示す。

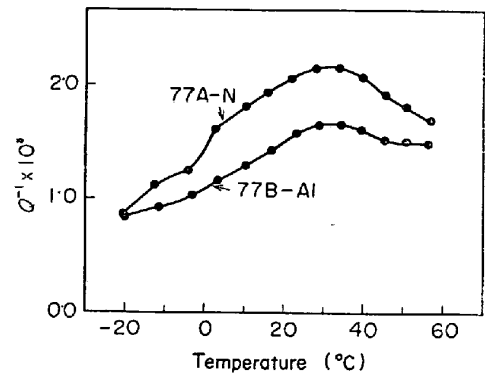


Fig. 12. Internal friction-temperature curves for as-drawn 77B-Al and 77A-N which had been patented at 1.4 mm dia., cold drawn to 1.2 mm dia., 500°C · 10 min aged, and again cold drawn to 1.0 mm dia.

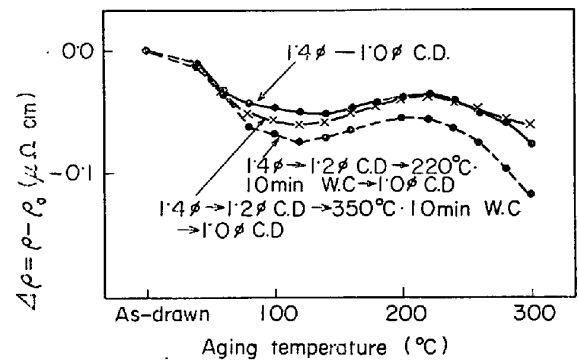


Fig. 13. Electrical resistivity changes due to 5 min isochronal aging on 77A-N specimens. Effect of the intermediate strain aging is shown.

中間歪時効処理の有無にかかわらず、100 ないし 150°C での最終歪時効による強度、特に 0.2% 耐力の増加が 77 B-Al 材よりも大きいことがわかる。

Fig. 12 は中間歪時効処理温度 500°C の場合の 77A-N と 77 B-Al 試料の最終伸線後の内部摩擦測定結果を示したものである。Fe-Mn-N 系の N スネークピークは複数の単一緩和ピークの合成されたものである⁵⁾⁶⁾。77 A-N 試料においては N による複数の単一緩和ピーク及びおそらく C ピークの重量のために、77 B-Al 試料のスネークピークよりも幅の広いピークとなつたと考えられ、77 A-N 試料のスネークピークは 77 B-Al 試料のそれより大きいと推定できる。

比抵抗にて測定した中間歪時効処理の影響を Fig. 13 に示す。220°C 及び 350°C 各 10 min の中間歪時効処理の挿入によつて、第 I 段階の比抵抗減少量は増大することがわかる。

このように、77 A-N 材の第 I 段階歪時効による引張強度の上昇が大きいのは α 鉄中の N の溶解度が C のそれ

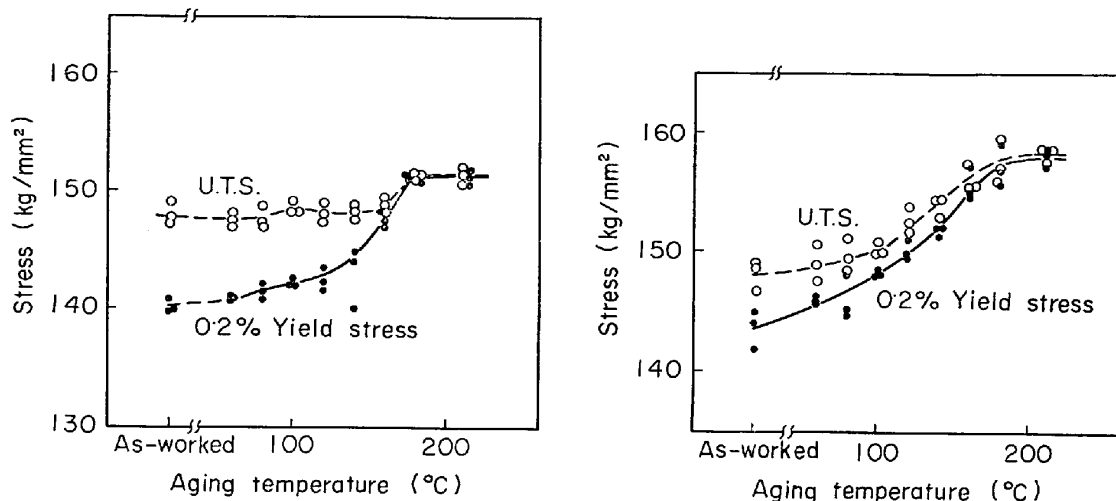


Fig. 14. Tensile strength vs. aging temperature relations on 77 B-Al (left) and 77 A-N (right) specimens.

aging time; 10 min. Specimen preparation was made as under.

77 B-Al; patenting→49% cold draw→350°C·10 min aging→water cool→1.2% elongation

77 A-N; patenting→49% cold draw→350°C·10 min aging→water cool→1.4% elongation

よりはるかに大きいこと、Mn との共存下で特に N の溶解度が大きくなり、同時に鉄窒化物の析出速度が小さいこと⁷⁾⁸⁾、などと密接な関連があると推察される。しかし、C と N の共存下でのそれらの単独および相互的作用については今後さらに基礎的に調査する必要があると思われる。

3.6 伸線、時効後の弱加工と再時効

線径 1.4 mm の状態で 600°C 鉛パテンティング、水冷し、線径 1.0 mm まで低速伸線 (総減面率 49.0%) してから 350°C・10 分間加熱、時効し、さらに引張試験機により 1.1 ないし 1.4% 伸びを与えた試料について、時効による引張強度と比抵抗の変化を測定した。

Fig. 14 は 10 分間の時効処理後水冷した 77 B-Al および 77 A-N 試料の室温引張試験結果である。両試料とも 140°C 以上 200°C での時効による強度上昇が著しい。また、100 ないし 120°C 以下の温度での時効でも 77 A-N 材には比較の時効強化が現われている。

Fig. 15 に同じ素材の 20°C 間隔、各 5 分間の等時間時効比抵抗曲線を示す。77 B-Al 材について観察すると約 120°C 以下に比抵抗の減少段階があり、それ以上 220 ないし 240°C まで比抵抗は増加している。

引張試験や比抵抗測定結果から判断すると、強加工後に現われる歪時効の第 I 段階、第 II 段階、第 III 段階が強加工、350°C・10 min 時効及び弱加工を経た試料にも同様に現われる。フリー N が多くなると第 II 段階の比抵抗増加量が小さくなることも、強加工材の時効の場合と同様の傾向である。パテンティングのままの試料を弱加

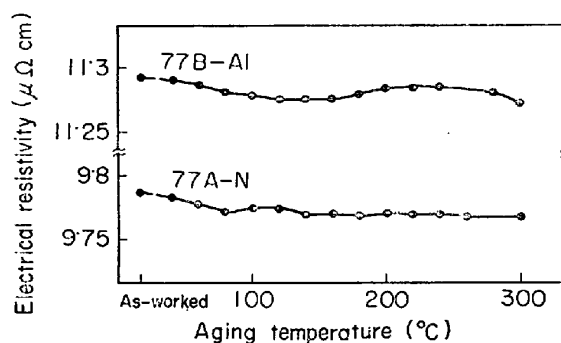


Fig. 15. Electrical resistivity changes due to 5 min isochronal aging on 77 B-Al and 77 A-N specimens. The method of specimen preparation was quite the same as shown in Fig. 14.

工しただけでは、このような第 II 段階の時効変化は起こらなかった¹⁾。強加工後の 350°C・10 min 程度の時効によつては、伸線によるラメラセメント自身の変、あるいはその他の第 II 段階歪時効の誘因がまだ消滅していないといえる。

3.7 応力下での室温時効

600°C でパテンティング、水冷した線径 1.4 mm の 77 A-N と 77 B-Al を線径 1.0 mm まで伸線した。試料の一部はさらに 350°C・10 min 時効、水冷した。これらの試料を引張試験の途中でクロスヘッドの送りを止めて、一定時間応力下で保持 (応力弛緩により応力は少し低下する) してから、再度クロスヘッドを始動させて、荷重-変位曲線をグラフ上で求めた。試験温度は 25~26°C、試験片のチャック間距離約 38 mm、フルスケール

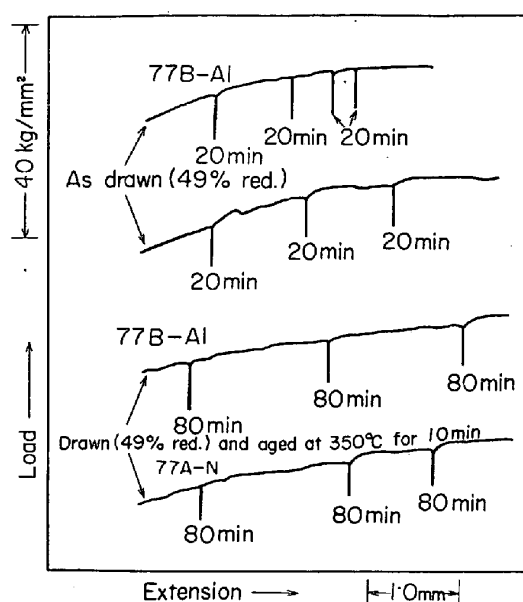


Fig. 16. Load-extension curves showing the occurrence of stress induced strain aging during the suspension of cross head movement for 20 min or for 80 min in the course of tensile test at 25 to 26°C.

荷重 200 kg, クロスヘッド速度 1 mm/min, チャート速度 20 mm/min で, 用いた引張試験機はインストロン 5 t 試験機である. 引張試験中にクロスヘッドを止めて一定時間時効したのち, クロスヘッドを再始動した時の荷重-変位曲線の傾きの変化の大きいほど, クロスヘッド静止中に歪時効がよく進行したと考えられる. 結果を Fig. 16 に示す. 図中 77A-N と 77B-Al 試料を比較すれば, 伸線材, 350°C 時効材ともに, 77A-N の方が応力下での時効強化がよく起こることがわかる. 350°C 時効された 77B-Al 材にも, 80 min 室温時効すれば時効強化が起こっており, 特にクロスヘッドを中断するまでの加工量が大きいほどこの傾向が明りようであることがわかった.

4. 考 察

冷間加工により N, C によるスネークピークが再現する程度, およびその後の第 I 段階歪時効による性質の変化する程度は同一成分鋼であつても予備加工や予備時効の条件によつて異なることを述べた. 例えば, FE-C-N 試料に 100°C・24 hr の焼入時効処理を施すことによつて伸線後の第 I 段階歪時効をかなり抑えることができた (Fig. 3, Fig. 4). 須藤ら⁹⁾は FE-C-N 試料とよく似た成分鋼 (0.87% C-0.021% Si-0.008% Mn-0.0082% N-0.05% Al) を 70°C で 12 560 min (8 日 17 hr 20 min) 時効したのち, 250°C で等温保持することによつて比抵抗

抗による約 30% の復元を観測した. Al で N を固定した試料にはこの復元が起こらなかったこと, Fe-N 系試料には準安定 α'' 鉄窒化物 Fe_{16}N_2 の再固溶による比抵抗の復元が 250°C で認められること¹⁰⁾などから, この 250°C 加熱による復元は 70°C 時効中に析出した Fe_{16}N_2 の固溶によると推定される. 上述の 100°C・24 hr 焼入時効した FE-C-N 試料にも, 同様 Fe_{16}N_2 の析出がかなりの割合で起こり, 次の冷間加工及び第 I 段階歪時効に対して比較的安定であつたと推察される. Fe_{16}N_2 は, Mn を 0.3% 程度以上含む鋼においては N 溶解度が非常に大きくなるため, ほとんど析出しないと考えられ, 通常市販成分鋼においては, 第 I 段階歪時効に寄与する N がそれだけより多くなるものと推察される.

C, N 雰囲気によつて固着された転位が固着点を離脱するという考えは, 次のような場合に妥当と考えられている. すなわち, 多結晶鉄では結晶粒径 d と降伏強さ σ_y に関する PETCH の関係式, $\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$ (σ_0 : 摩擦力, k_y 定数) における k_y 値が歪時効の進行とともに大きくなり, ついには一定値に達すること¹¹⁾, k_y 値の温度依存性が時効処理によつて変わる場合があること¹²⁾, などの事実から, 軽く時効された多結晶鉄を引張つた場合は降伏時に転位の固着点からの離脱が起こると考えられる. 当然, 降伏点を越えた塑性変形によつても同様の現象は転位が析出物によつて強く固着されている場合を除いて, 起こりうると考えられる.

パーライト組織鋼の降伏点はラメラ間隔を d と置くと PETCH の式で一応整理できるが, k_y 値の意味が明りようでない¹³⁾. しかし, 線径 1.4 mm から 1.2 mm まで伸線, 第 II 段階歪時効領域で中間歪時効した 77B-Al 試料には全くスネークピークが観察されないと判断されるにもかかわらず, それを再伸線するとスネークピークが現われること, その後の第 I 段階歪時効変化が著しくなることなどの現象から, 冷間加工中に, 例えばセメントタイトと α 鉄の界面や試料表面に発生した転位が C, N により固着された転位に堆積して応力集中を生じ, 熱揺動の助けと相まつて, 一部の転位が固着点から離脱すると考えられる. 本実験の伸線条件における伸線時の歪速度は, 例えば線径 1.1 mm から 1.0 mm まで伸線する場合は約 3.2×10^{-1} /sec である. この歪速度を $\dot{\epsilon} = n b \bar{v}$ (n : 可動転位密度, b : バーガースベクトル, $\bar{v}$: 可動転位の平均移動速度) と表わすと, $n = 10^{13}$ cm/cm³ の場合には, $\bar{v} = 10^2$ Å/sec となる. (n がもつと小さい場合には $\bar{v}$ はさらに大きくなる.) 一方, C, N の拡散速度は室温では数 Å/sec である. このように, 転位の移動速度は C, N の移動速度より一般的にはるかに大きく, 一度

コットレル雰囲気から転位が離脱し動き去ると、あとに残された C, N は転位の応力場の影響をあまり受けない程度に十分他の転位とも離れている場合には、 α 鉄の正常の格子間位置を占めるようになると推定できる。

冷間加工後時効された試料の、再冷間加工による内部摩擦増加を観察した研究は、F. W. KUNZ¹⁴⁾、R. H. DOREMUS¹⁵⁾らのものがある。また、W. S. CARSWELL¹⁶⁾、W. WEPNER¹⁷⁾は、加工によつて析出物の分解と再固溶が起こると考えている。

しかし、本報告の実験結果は、冷間加工による内部摩擦増加がスネークピーク増加とバックグラウンドの増加に分離して考えられるべきであることを示している。例えば、FE-C-N 材の 100°C 焼入時効後伸線加工試料と予備伸線後 100°C 中間歪時効を経てさらに伸線加工された試料の内部摩擦曲線 (Fig. 1, Fig. 2) を比較すれば、前者のスネークピークは後者よりはるかに小さいが、バックグラウンドは逆に前者の方が大きいと判断される。

一般的に、鉄炭化物、鉄窒化物などの析出物は室温程度の温度における加工によつて再固溶しにくく、コットレル雰囲気は分解、固溶しやすいと推定できる。

伸線、350°C 時効後弱加工した試料にも、比抵抗や引張試験結果 (Fig. 14, Fig. 15) から判断して、強加工試料におけると同様の機構が起こるものと推察できる。

応力下の室温歪時効強化は、時効中の C, N による転位固着の進行程度と密接に関連する¹⁸⁾。時効強化は試験前の固溶 C, N 量の多いほど、また、予加工中に転位から離脱して固溶した C, N 量の多いほど、大きくなると考えられる。Fig. 16 の 77 B-Al 350°C 時効材の時効強化が、予加工量の大きくなるにつれて大となるのは後者の効果がよく寄与しているためであり、また、77 A-N 材が 77 B-Al 材より強化程度が大きいのは前者の効果が大きいためと推察される。

鋼線の矯正と時効による性質変化¹⁹⁾やフリー N 量の増大による応力弛緩量の低下²⁰⁾、時効後の加工軟化²¹⁾などの現象は、本報告に述べた弱加工と時効の組み合わせ現象と考えることができ、鋼線の取り扱いには細心の注意が必要であることが理解される。

5. 結 論

パテンティング、水冷処理後の焼入時効、伸線後の中間歪時効が、次の伸線、または弱加工後の歪時効特性に及ぼす影響について引張試験、比抵抗、内部摩擦測定などによつて調査した。

(1) 0.5% 程度の Mn を含む 通常の市販高炭素鋼

線材中のフリー N は、パテンティング後、室温で長時間 (少なくとも 2~3 ヶ月) 保持しても、冷間加工に対して安定な析出物と成り難く、次の伸線加工後の第 I 段階歪時効 (約 150°C 以下の温度で起こり、固溶 C, N の転位のまわりへの移動による通常の歪時効) に寄与する。

(2) Mn をほとんど含まない純系 Fe-0.8% C-0.0 11% N 試料 (FE-C-N) にパテンティング後 100°C・24 hr の焼入時効処理を施すことによつて、伸線後の第 I 段階歪時効をかなり防止できた。上述の焼入時効処理によつて鉄窒化物 (Fe_{16}N_2 と推察される) がかなり形成され、それが次の冷間伸線と第 I 段階歪時効に対してかなり安定であつたと推察される。

(3) 伸線後の中間歪時効処理によつて転位を固着した C, N (コットレル雰囲気と推察される) の少なくとも一部は次の伸線加工により固溶 (スネークピークに関与する) し、さらに次の第 I 段階歪時効による諸性質変化に寄与する。

(4) (3) に述べた伸線、中間歪時効後の再伸線による C の固溶は、中間歪時効条件が第 II 段階 (層状セメントタイトが分解し転位のまわりへ C が偏析する)、または第 III 段階 (過時効) 初期の場合に著しく、第 I 段階、及び第 II 段階のかなり進行している場合にはあまり起こらない。

(5) フリー N は中間歪時効条件にかかわらず、再伸線後の第 I 段階歪時効変化を大きくする傾向にある。

(6) 伸線、中間歪時効後、弱加工した試料にも第 I 段階歪時効変化が起こる。フリー N が多い場合にこの傾向は顕著になる。

(7) 本報告に述べた時効と加工の組み合わせは、鋼線の高速伸線時や伸線後の矯正時などに起こるので、鋼線の取扱いには細心の注意が必要である。

本研究に対し終始御鞭撻頂いた神鋼中央研究所主任研究員藤田 達氏、有益なる示唆を頂戴した同じく須藤正俊氏、本研究開始に当たり種々御指導頂いた神鋼鉄鋼事業部平野 坦氏、高橋栄治氏、内耗測定に御援助頂いた神鋼浅田基礎研究所八木芳郎工学博士、福塚淑郎氏、小川陸郎氏、並びにパテンティングに御協力頂いた神鋼鉄製品開発部に対し深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) 山田: 鉄と鋼, 60(1973), p. 1624
- 2) C. EISENHUTH: Stahl und Eisen 83(1963), p. 1459
- 3) 藤田, 山田, 川上: 神鋼技報, 23(1973)3, p. 44
- 4) G. R. SPEICH: Trans. AIME, 245(1969), p. 2553

- 5) M. NACKEN et al.: Arch Eisenhüttenw. 37 (1966), p. 235
- 6) J. F. ENRIETTE: Trans. AIME, 224(1962), p. 1119
- 7) J. F. ENRIETTE: Trans. AIME, 224(1962), p. 43
- 8) T. GLADMAN and F. B. PICKERING: JISI 203 (1965), p. 1212
- 9) M. SUDO, Y. YUTORI and H. HIRANO: Proc. ICSTIS, Suppl, Trans. ISIJ, 11(1971), p. 1125
- 10) T. OI and K. SATO: Trans. JIM, 7(1966), p. 129
- 11) D. V. WILSON and B. RUSSEL: Acta Met., 8 (1960), p. 36
- 12) A. H. COTTRELL: Relation Between Structure and Mechanical Properties of Metals (1963) Her Majesty's Stationery Office, London, p. 456
- 13) J. D. EMBURY and R. M. FISHER: Acta Met., 14 (1966), p. 147
- 14) F. W. KÜNZ: Acta Met., 3(1955), p. 126
- 15) R. H. DOREMUS: Acta Met., 6(1958), p. 674
- 16) W. S. CARSWELL: Acta Met., 9(1961), p. 670
- 17) W. WEPNER: Acta Met., 5 (1957), p. 703
- 18) E. A. ALMOND: Trans. AIME, 245(1969), p. 2519
- 19) 金原: ばね論文集, 第5号 (1959), p. 19
- 20) 土井, 富岡, 山田: 神鋼技報, 22(1972), 1, p. 75
- 21) 中村, 中村: 日本金属学会誌, 25(1961), p. 728