

論 文

UDC 669.14.018.295.2-426-131.2 : 621.785.78 : 539.389.3

共析炭素鋼線の静的歪時効*

山 田 凱 朗**

Static Strain Aging of Eutectoid Carbon Steel Wire

Yoshiro YAMADA

Synopsis:

The aging process of patented, rapidly cooled, and subsequently slowly cold drawn eutectoid carbon steels has been investigated by the methods of internal friction, electrical resistivity, and room temperature tensile test.

The results obtained are summarized as follows.

The strain aging occurs in three stages.

The first stage aging occurs below about 150°C. Supersaturated carbon and nitrogen in α iron lock dislocations. In fine lamellar pearlitic steel, dissolved carbon content in α iron is small after patenting and drawing, and there is no significant contribution to the first stage by carbon. Large amounts of nitrogen can, on the contrary, dissolve in lamellar pearlitic ferrite and cause the increase of tensile strength by aging at this stage.

The second stage appears only in heavily prestrained specimens at temperatures from about 150°C to 230°C. The dissolution of some portion of lamellar cementite and the dislocation locking or pinning by carbon supplied therefrom take place. An appreciable increase of tensile strength results. The activation energy of 28 kcal/mol was obtained experimentally. This value is believed to be the sum of the activation energy of carbon diffusion in ferrite and the binding energy of cementite in ferrite.

The third stage corresponds to overaging from the view point of tensile strength.

(Received Feb. 21, 1974)

1. 結 言

本稿にて扱う高炭素鋼線は、熱間圧延された高炭素鋼線材(硬鋼線材, ピアノ線材)にパテントングと言われる工業的熱処理を施してその組織を微細パーライトとしたのち、ダイス伸線によつて冷間加工強化したいわゆる硬鋼線, ピアノ線である。とくにここでは初析相をほとんど含まぬ共析炭素鋼について調査した結果を記す。

伸線作業中の鋼線温度は乾式伸線の場合、通常 200 ないし 300°C に達する。そのため伸線中に歪時効強化と脆化が起こり、伸線中の断線、伸線後の鋼線の脆化などがしばしば問題となる。

低炭素鋼や純鉄については、古くより炭素(C)や窒素(N)による焼入時効、歪時効現象の研究がかなり基礎的に行なわれている。ところが、高炭素パーライト組織鋼については、多くの人々によつて詳しく研究されている^{1)~10)}ものの、伸線中の線温度上昇のために時効がかなり進んだ材料を実験の素材としている場合がほとんどであ

り、また、現象が複雑なためか、本報告のような手段(比抵抗、内部摩擦、引張試験など)による研究はほとんど行なわれていない。著者の属するグループでは、高炭素鋼の焼入時効、歪時効に関する研究を続けてきた^{11)~13)}が、本報告はそれに引き続いて、組織、冷間加工度、成分(とくに N)の、主として強加工材の歪時効への影響を調査したものである。本研究結果は、伸線時における時効脆化の新防止法である直接水冷伸線法¹⁴⁾の検討に有用のみならず、鋼線製造時、使用時における C, N の挙動を理解する基礎となる。またセメントタイト(Fe₃C)を含む鋼の歪時効を理解するのに参考になるとと思われる。

2. 実験結果

供試材の記号と化学成分を Table 1 に示す。FE-C,

* 昭和 46 年 10 月, 昭和 47 年 4 月, 10 月本会講演大会にて発表

昭和 49 年 2 月 21 日受付

** (株)神戸製鋼所 中央研究所

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

	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Sol. N	Nas AlN	O
FE-C	0.81	0.016	0.005	0.002	0.006	<0.001	0.0015	—	—	0.001
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	—	—	—

Where A : Mn content 0.3 to 0.6%

B : Mn content 0.6 to 0.9%

N : nitrogen enriched

77 : C content 0.74 to 0.81% (in commercial grade steels)

FE-C-N, および 77B-Vac 材は電解鉄を主原料として、高周波真空溶製炉を用いて溶製した 90 kg インゴットより、鍛造、パテンティング、伸線によつて直径 1.4 ないし 1.0 mm とした。77A-N, 77B-Al 材は大型電気炉、転炉でそれぞれ溶製したのち、通常の手販硬鋼線材製造プロセスに従つて熱延され、さらにパテンティング、伸線を繰り返して直径 1.4 ないし 1.0 mm にした。以上 5 種の実験素材のうち、77B-Al, 77B-Vac, FE-C はフリー(N=酸可溶 N-AlN としての N)が比較的少なく、FE-C-N, 77B-N は比較的多い。

これら素材はすべて熱処理(恒温パーライト変態、または球状化焼鈍)後、冷却過程での時効を防ぐため急冷し、伸線は加工による温度上昇に基づく時効をできるだけ抑えるために 0.05~0.08 m/min の速度で行なつた。伸線時の線温度は線径 1.4 mm 以下では 30°C 以下、線径 5.5~2.5 mm では 40°C 以下であつた。ついで伸線された試料は 500°C までの温度で時効処理を行ない、室温引張強度、比電気抵抗(以下、比抵抗と略す)、内部摩擦などの変化および電子顕微鏡組織を調査した。時効は、300°C 以下では油バス中で、それより高温では真空炉、または雰囲気炉中で行ない、時効後、試料は水冷または油冷された。比抵抗は液体窒素温度(-196°C)で測定した。内部摩擦は逆懸垂ねじり振動型装置を用いて、110 ないし 120 Oe の磁場中で、約 10 mmHg の He ガス雰囲気下で測定した。この程度の He ガスは、高真空の場合と比べて、内部摩擦測定値にほとんど影響を与えず、熱伝導を著しく改善する。試料は長さ 180 mm で、直径 1.0 mm である。測定周波数は 0.61 Hz、歪振幅は 6×10^{-5} 以下である。試料は装置取付け後約 30 min で -20°C に冷却され、そのうち、管状ヒーターによつて加熱され、内部摩擦測定中は、PID 制御方式の温度調節器によつて一定温度に保持された。温度分布均一化のためにヒーターは 3 分割され、それぞれ独立に温度制御された。測定開始から終了までの所要時間は 3 ないし 4 hr 程度である。N によるスネークピーク温度は約 18.3°C、

C によるそれは約 35.1°C である。

なお、実験中以外のときには、試料はドライアイス中、あるいは液体窒素中に保存した。引張試験は一条件に対して三本行ないその平均値をグラフに示した。

3. 実験結果

3.1 パテンティング処理材の固溶 C, N

恒温パーライト変態(以後、実験室的処理であつてもパテンティングと称する)後の試料の C, N の状態を知ることは、歪時効をうんぬんする場合にきわめて重要である。Fe-C 平衡状態図では、パーライト変態温度 600°C においては 0.005 から 0.010% の C が α 鉄中に固溶しており¹⁶⁾、その他の大部分の C はラメラセメンタイト(Fe_3C)として析出してしまつてはいるはずである。

Fig. 1 はパテンティング(870°C・4 min ソルト→600°C・2 min ソルト)後 600°C から水冷処理した FE-C および 77B-Al 試料の内部摩擦測定結果である。Fe-C 系および Fe-N 系純鉄のスネークピーク高さと化学分析による C, N 量との関係¹⁶⁾から、これらのスネークピーク高さに対応する C, N 量を求めると、FE-C 試料では N 約 2 ppm, C 約 15 ppm, 77B-Al ではさらに少なく C+N 量で 2 ないし 5 ppm 程度である(より正確にはラメラ Fe_3C の 12 wt% の存在による補正が必要であ

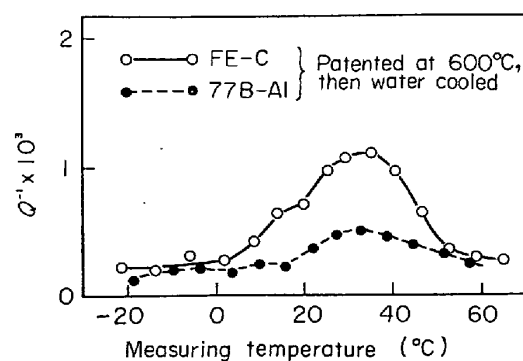


Fig. 1. Snoek peaks of as-patented 1.0 mm dia specimens FE-C and 77B-Al. (0.61 Hz)

るが、本報告では略した)。これに対し、後述の Fig. 14 に示す FE-C、球状炭化物組織の 650°C 水冷試料では固溶 C 量 53ppm に相当する比較的大きなスネークピークが得られた。しかし 650°C における鉄中 C の平衡溶解度は 0.009~0.013% 程度¹⁵⁾である。

C の α 鉄中固溶度が、温度低下によつて急激に減少すること (300°C で数 ppm 以下)、C の拡散速度が低温でも十分に速い (たとえば 300°C で $0.3\mu/\text{sec}$, 400°C では $1.2\mu/\text{sec}$ 程度) こと、 Fe_3C がもともと多量に存在しており、それが C の析出核として作用し、核生成時間が不要なこと、のために、600~650°C で固溶していた C の一部が冷却中に Fe_3C として析出してしまつたと推察できる。とくにこの効果は炭化物間距離 (FE-C ラメラ組織で 0.2μ , 77B-AI 試料で 0.1μ , FE-C 球状炭化物組織で $0.5\sim 1\mu$ 程度) の小さい試料ほど固溶 C の移動距離が少なくてよいため顕著であると考えられる。STARK¹⁷⁾らは、 α 鉄平均自由行程が 30μ より小さいと、急冷中に、もともと存在していた Fe_3C 粒子を核として固溶 C が析出するために冷却後の固溶 C 量が異常に減少すると説明している。同様に、600~700°C で析出している Fe_3C の分布状態が、冷却中の軟鋼板の C 析出速度に大きく影響することも報告されている¹⁸⁾。

α 鉄中の N の固溶度¹⁹⁾は C のそれ¹⁶⁾よりはるかに大きい。Fig. 2 は FE-C-N、パテントング、水冷試料の内部摩擦曲線である。計算によると、固溶 C 量約 23ppm、固溶 N 量約 47ppm である。Fig. 2 には 77A-N の内部摩擦曲線を併記してある。Mn $\geq 0.5\%$ になると、N

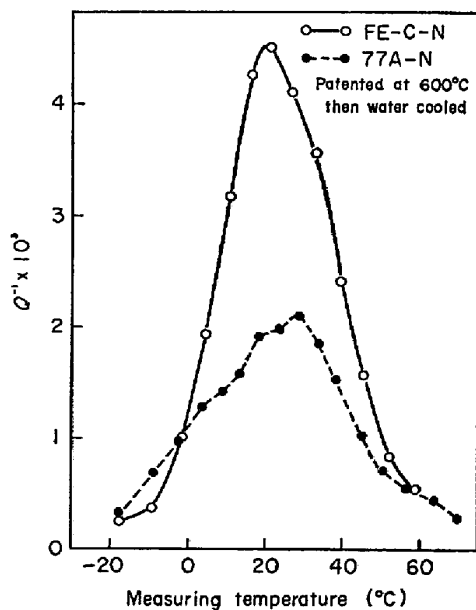


Fig. 2. Snoek peaks of as-patented 1.0 mm dia. specimens FE-C-N and 77A-N (0.61H₂)

スネークピークは複数の緩和ピークに分かれることが知られている²⁰⁾²¹⁾。77A-N にはその影響が現われている。須藤らは共析炭素鋼について、N ピークを 3 つの単一緩和ピークに分割している¹¹⁾が、ここでは解析を略した。

なお、パテントング、水冷した FE-C 材の焼入時効後の室温引張試験結果による¹³⁾と、100ないし 150°C 時効後に数 kg/mm² の引張強さの増加が起こっているものの、強加工高炭素鋼線にみられる 200ないし 250°C 時効による強度上昇は全く起こらない。FE-C-N の焼入時効による引張強度変化も FE-C のそれと酷似しており、N の焼入時効強化の効果は小さいと言える (Fig. 9), 100 ないし 150°C 時効によつて比抵抗は減少するが (Fig. 3, Fig. 11), それが C, N の結晶欠陥への単なる偏析によるのか、微細析出物の形成によるのかは明らかでない。

3.2 パテントング、冷間加工後の時効

3.2.1 C による時効

870°C × 4 min ソルト → 630°C × 2 min ソルト、水冷によつてパーライト変態した直径 1.4 または 1.0 mm の FE-C 試料に、2.7% 伸びから 64% 減面率までの加工を施した。各試料の等時間時効比抵抗変化曲線を Fig. 3 に示す。時効は 20°C 間隔、各温度 5 min である。パテントング後の加工度 2.7% 伸び、および 0% の試料と、19% 減面率以上の伸線加工された試料とを比較すると、前二者では時効温度の上昇とともに比抵抗は減少傾向にあるのに対し、後者では約 150°C 以下の温度では前者と同様減少傾向を示すが、220 ないし 240°C にピークをもつ比抵抗の山が出現している。この比抵抗のピークは、総減面率 10% の加工試料にも現われることが確認された。

パテントング後 1.5% 伸び加工された試料、および

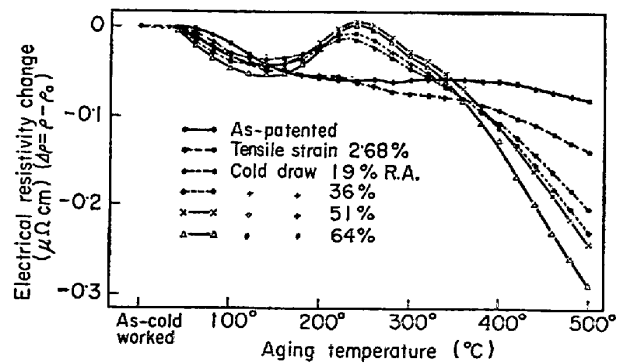


Fig. 3. 5 min isochronal aging curves of FE-C specimens patented and cold worked to various amounts indicated in the figure. Patenting condition: 870°C · 4 min → 630°C · 2 min → water cool.

49% 減面率加工された試料 (いずれも FE-C) について、5 min 時効後の室温引張強度を測定した結果を Fig. 4, Fig. 5 にそれぞれ示す。パテンティングのまま¹³⁾、および弱加工した FE-C 試料のそれぞれの、時効による 0.2% 耐力の増大する温度は 160°C 以下であり、比抵抗曲線の減少する温度範囲である。パテンティングのままの加工されない試料と弱加工試料を比較すると、0.2% 耐力に関して前者はせいぜい 3 kg/mm² 程度の時効による増大である¹³⁾のに対し、後者は 10 kg/mm² 程度の増大を示している。引張強さの時効による増分に関しては、前者では 0.2% 耐力のそれに匹敵する大きさである¹³⁾が、後者ではその 0.2% 耐力の増分に比し、非常に小さい。引張強さは均一伸びの大きさと密接な関連を有するが、一般的に、降伏点の増加に対して引張強さのそれが小さいのは歪時効初期の特徴であり²²⁾、非加工試料に比して弱加工試料は転位における C, N の雰囲気形成

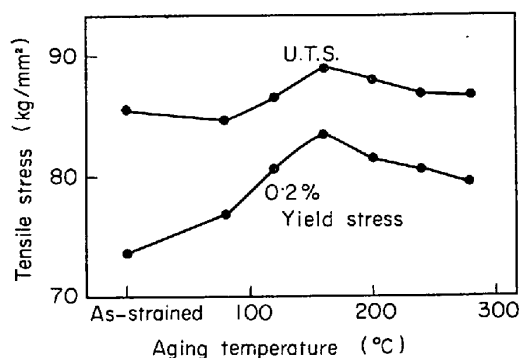


Fig. 4. Tensile strengths vs. aging temperature relations of patented (600°C, water cool) and tensile strained (1.5% elongation) FE-C specimen. aging time; 5 min, dia. of specimens; 1.0 mm

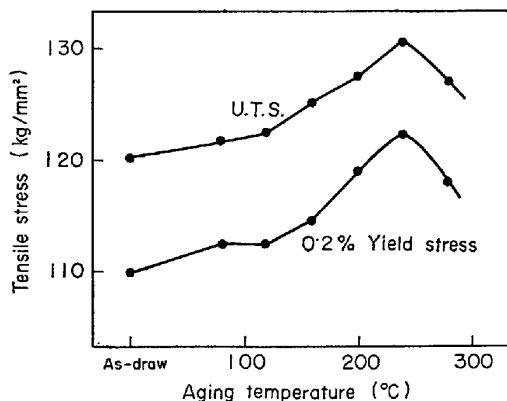


Fig. 5. Tensile strength vs. aging temperature curves of patented (600°C, water cool) and cold drawn FE-C specimens. Reduction by cold draw; 49% (1.4φ→1.0φ), aging time; 5 min.

(コットレル雰囲気)がより重要な降伏点上昇の原因であることを物語っているように思われる。

上述の弱加工試料と 19% 以上の強加工を施された試料の時効後の引張強度を比較すれば、後者において時効温度 200 ないし 250°C に大きな強度の増大が起こるのに対し、前者ではこの温度域では強度ピークはまったく現われない。一般的に Fig. 3 と Fig. 5 の例からもわかるようにフリー N 量が比較的少ない場合には、引張強度のピークを示す時効温度と比抵抗のピーク温度とはよく一致する。

Fig. 6 は 49% (直径 1.4 mm→1.0 mm)伸線のまま、および時効後の FE-C 試料の内部摩擦測定結果である。測定は 1 本の試料で行なつた。すなわち、伸線のままで内部摩擦を測定後 120°C × 5 min 時効し、再び内部摩擦を測定し、その後 220°C × 5 min 時効というように、測定後より高温で 5 min 時効を行なつた。

伸線のままの FE-C 試料の内部摩擦は温度依存のバックグラウンドと、主として C によるスネークピークと推察されるピークに分離できる。120°C × 5 min 時効によつて伸線のままの試料にみられるスネークピークと推察されるピークは消失し、バックグラウンド自身もかなり低下する。220°C 以上の温度で時効すると、バックグラウンドもほとんど消失してしまい、スネークピークも現われない。

強加工後の時効による比抵抗変化や内部摩擦変化、あるいは引張性質の変化についての以上の結果は、市販硬鋼線材、ピアノ線材クラスの共析炭素鋼線についてもほ

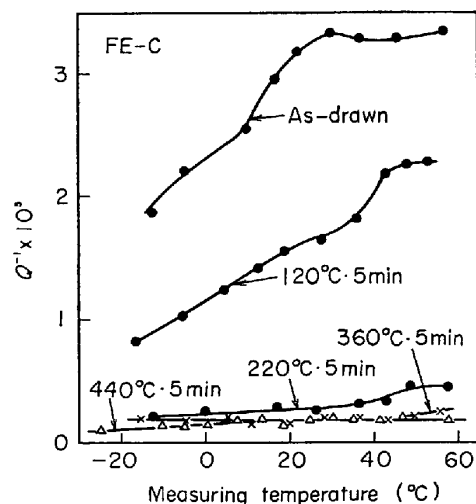


Fig. 6. Internal friction curves of patented and cold drawn specimens FE-C. Patenting temperature; 600°C, reduction by drawing; 49% (1.4 φ→1.0 φ). The temperature and the time in the figure indicate the aging condition.

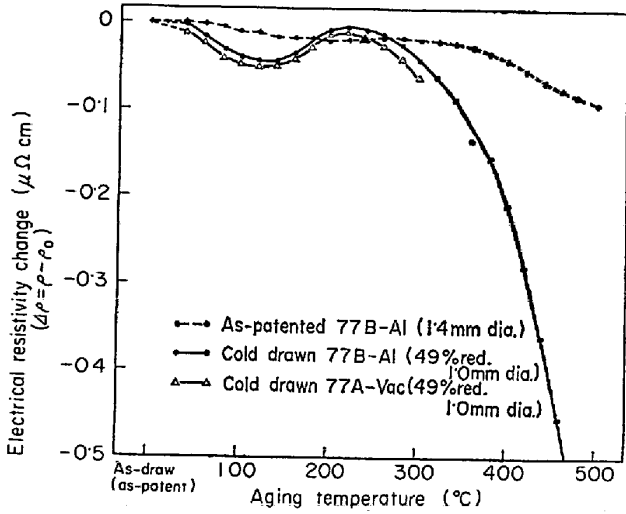


Fig. 7. 5 min isochronal aging curves of patented and cold drawn commercial grade high C steel specimens. Specimens were patented at 600°C and then water cooled.

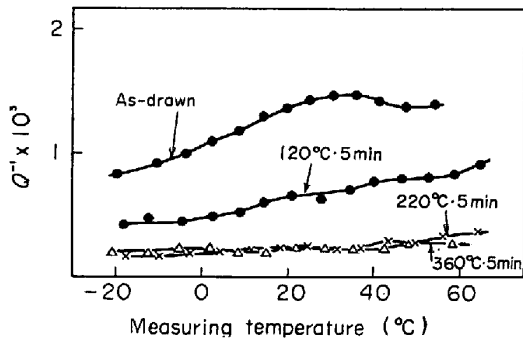


Fig. 8. Internal friction curves of specimen 77B-Al patented, subsequently cold drawn from 1.4 mm dia to 1.0 mm dia, and then aged at 120°C, 220°C and 360°C for 5 min. Patenting temperature; 600°C

ぼそのままあてはまる。600°Cでパテンティング、水冷のまま、および49%伸線加工されたフリーNの比較的少ない市販鋼成分鋼に関する比抵抗等時間時効曲線をFig. 7に、また、77B-Al試料の内部摩擦曲線をFig. 8に示す。Fig. 7の比抵抗のピーク温度220°Cでの時効により0.2%耐力や引張強さが同時にもつとも高くなる(Fig. 10)。

このようにMnやSi含有量の多少に関係なく、フリーNレベルの比較的少ない試料には、約150°C以上200ないし250°Cに比抵抗、引張強度(0.2%耐力、引張強さ)が時効とともに大きくなり、同時に内部摩擦の温度依存のバックグラウンドが減少する時効過程が存在する。以後この過程を時効の第Ⅰ段階と名づける。時効の第Ⅰ段階よりも低温で、あるいは短時間側に、比抵抗と

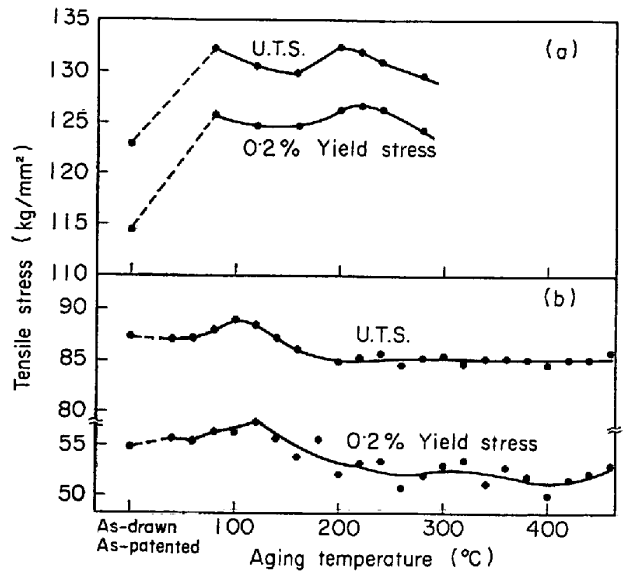


Fig. 9. Changes in tensile strength due to 5 min aging of specimen FE-C-N after patenting at 600°C (b), followed by cold drawing to 49% red. of area (a).

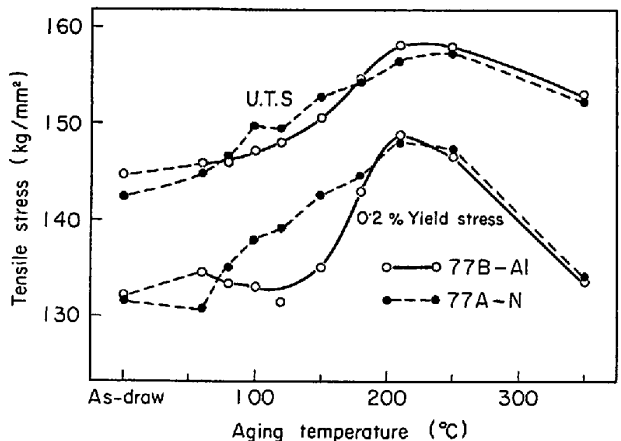


Fig. 10. Effect of free nitrogen content on the tensile strength changes of patented (600°C) and cold drawn (49% R. A. from 1.4 to 1.0 mm dia.) commercial grade specimens due to 5 min aging.

内部摩擦の減少する時効過程が存在し、この過程を以後時効の第Ⅰ段階と名づける。また、第Ⅱ段階の終了に引き続いて、より高温側あるいは長時間側で、比抵抗と引張強度が時効の進行とともに小さくなる。この時効領域を時効の第Ⅱ段階と呼ぶことにする。

3.2.2 フリーN量の影響

直径1.4mmで鉛パテンティング後水冷し、直径1.0mmまで伸線した、49%加工FE-C-N試料の、各温度での5min時効後の室温引張試験結果を、パテンティング、水冷後加工せずに時効した試料(直径1.0mm)の引張強度とともにFig. 9に示す。Fig. 10には、77B-

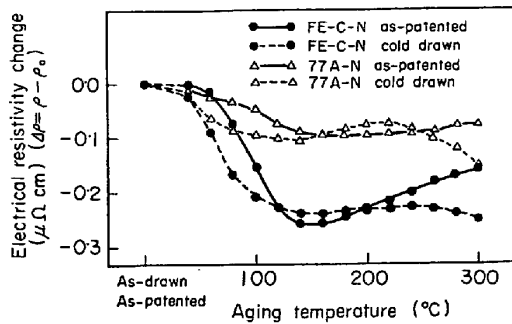


Fig. 11. 5 min isochronal aging curves of patented and subsequently cold drawn specimens FE-C-N and 77A-N. Patenting; 600°C. 1.4 mm dia. Cold drawing; 49% red. of area (1.4 mm dia to 1.0 mm dia.)

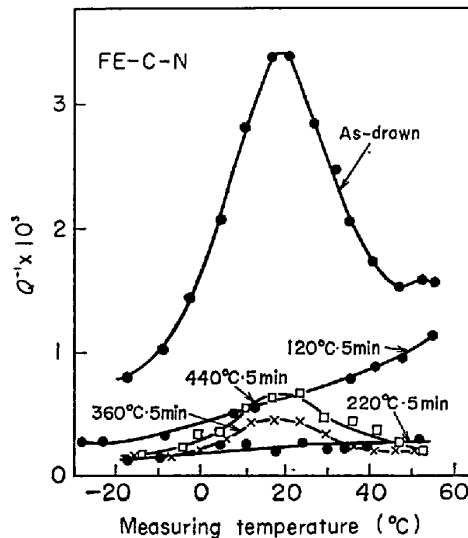


Fig. 12. Internal friction curves of specimen FE-C-N patented, subsequently cold drawn from 1.4 mm to 1.0 mm dia, and then aged at 120°C to 440°C for 5 min. Patenting temperature; 600°C

Al および 77A-N 両材の 49% 伸線, 時効後の引張強度を時効温度の関数として示す. また, Fig. 11 に FE-C, 77A-N 材のパテントングのままおよび伸線後の等時間時効比抵抗曲線を示す. Fig. 12, Fig. 13 はそれぞれ 49% 伸線加工, 時効された FE-C-N, 77A-N 両試料の内部摩擦測定結果を示したものである.

先述の歪時効の第 I 段階に相当する約 150°C 以下の温度での時効によつて, FE-C-N, 77A-N 両試料とも, 0.2% 耐力, 引張強さが最高 10 kg/mm² 程度上昇しており, また N の少ない FE-C, 77B-Al の場合に比して第 I 段階の比抵抗減少量は大きくなつてゐる. ただし, FE-C-N の方が 77A-N よりもより低温で時効強化が著しいが, この現象は, Mn の存在によつて, 鉄中 N

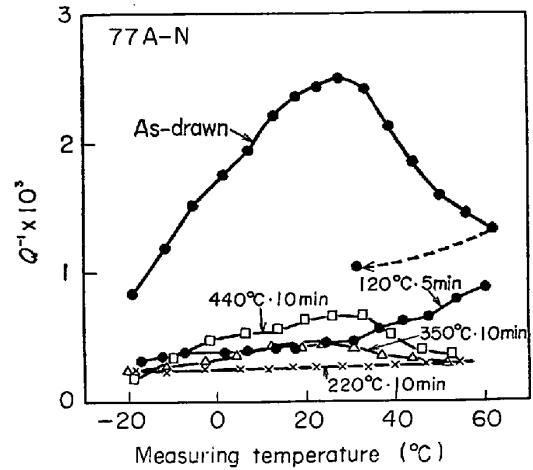


Fig. 13. Internal friction curves of specimen 77A-N patented, subsequently cold drawn from 1.4 mm to 1.0 mm dia., and then aged at 120 to 440°C for 5 or 10 min. Patenting temperature; 600°C

の過飽和度が見かけ上低下することと関係があるように思われる^{23) 24)}. また, 伸線のままの試料において, スネークピークと思われる大きな内部摩擦ピークが存在し, バックグラウンドは FE-C や 77B-Al のそれよりかなり低くなつてゐる. 77A-N 伸線試料のスネークピーク類似ピークは, 加工前のスネークピークと同様, 数個の単一緩和ピークの合成された形状を呈しており, また, ピークの形そのものも, 加工前のスネークピークと比較的よく似てゐる. 120°C, 5 min の時効後, 内部摩擦のピークは消失し, 同時にバックグラウンド自体も低下してゐる. 220°C まで時効すると, フリー N 量の少ない FE-C, 77B-Al 試料と同様, 内部摩擦は著しく減少し, 同時に, 引張 0.2% 耐力もピーク値を示す. 360°C, 440°C で時効すると FE-C-N 試料 (Fig. 12) には約 18°C にピークをもつ固溶 N によるスネークピークが再現する. 350°C および 440°C で時効した 77A-N 試料 (Fig. 13) にも内部摩擦のピークが現われるが, 単一緩和ピークではない. Fe-Mn-C 系のスネークピークは単一緩和型であるので, これらの試料にも FE-C-N 試料と同様, C よりもむしろ主として N スネークピークが再現したと考えられる. 350°C 以上の温度で N の一部が固溶するのに, C スネークピークがほとんど現われないのは, N の平衡溶解度が C のそれよりもこの温度領域ではるかに大きいことと密接な関連があると推察される. 比抵抗変化は, 高炭素 ラメラパーライト 強加工材に固有の変化に, N の効果が重なるために, フリー N の比較的少ない EF-C や 77B-Al 試料の場合と, かなり異なると思われる.

3-3 球状化炭化物組織鋼線の時効

ここで用いた試料は FE-C である。パテンティング、伸線により 69% 減面率加工された直径 1.0mm 試料を 650°C のソルトバス中で 10 min 保持、炭化物を球状化したのち、すばやく水冷した。この試料の内部摩擦測定結果を Fig. 14 に示す。固溶 C 約 0.0053%, 固溶 N は約 0.0008% である。著者らは、マルテンサイトの 630°C 焼戻しにおいて、焼戻し時間の増大とともに、焼戻し、水冷処理試料 (FE-C) の時効による比抵抗減少量が增大することを報告した¹³⁾。この場合には、焼戻し時間の増大とともに炭化物が粗大化し、 α 鉄平均自由行程が増大するが、この増大によつて冷却過程中的 C の析出速度が小さくなつて、水冷後の α 鉄中の C 固溶量が大きくなると考えられる。

上の処理とは少し異なるが、パテンティング後 39.3% 減面率の伸線を施された直径 1.4 mm の FE-C 試料を 650°C で 10 min 保持、球状化炭化物組織とし、水冷し

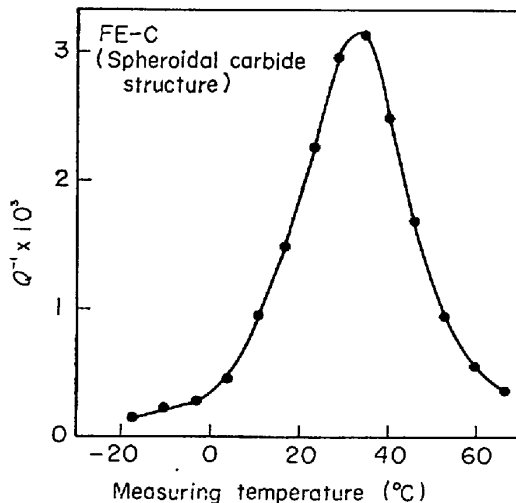


Fig. 14. Snock peak of spheroidal carbide structure specimen FE-C water cooled from 650°C.

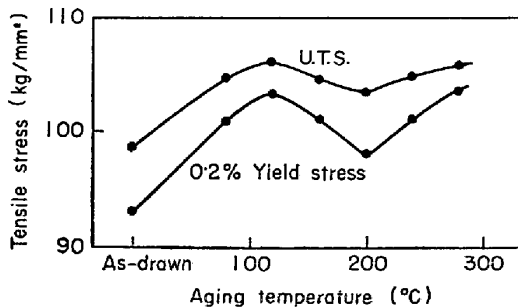


Fig. 15. Tensile strength changes due to 5 min aging of spheroidal carbide structure specimen FE-C heat treated at 650°C and subsequently cold drawn 49% (1.4 mm to 1.0 mm dia.).

た。これに 13.8%, 49.0% および 74.3% の伸線を施した。

Fig. 15 は、49% 伸線試料の時効温度と時効後の室温引張試験結果を示す。Fig. 16 には、13.8%, 49.0% および 74.3% それぞれ伸線された試料の等時間時効比抵抗曲線を示す。ラメラパーライト組織強加工試料に現われる 200 ないし 240°C にピークを持つ比抵抗の山は 13.8% 加工された試料にはほとんど現われない。また、49% 加工試料、74.3% 加工試料には 260 ないし 280°C にピークを持つ小さな比抵抗曲線の山が現われているが、200 ないし 240°C には山は現われていない。歪時効の第 I 段階に相当する 120°C に引張強度の一つのピ

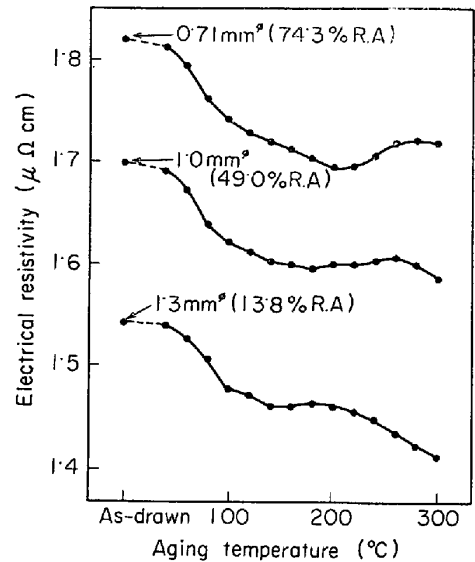


Fig. 16. 5 min isochronal aging curves of spheroidal carbide structure specimens FE-C cold drawn to various amounts from 13.8% to 74.3% red. of area.

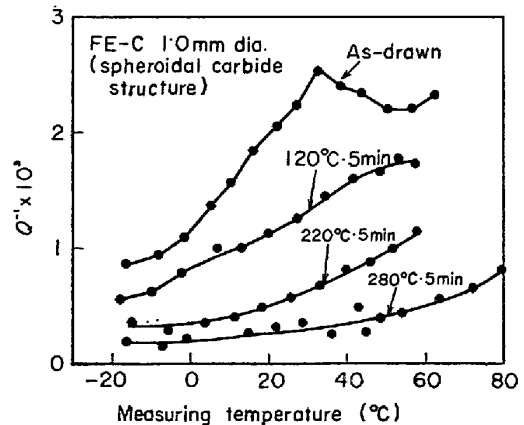
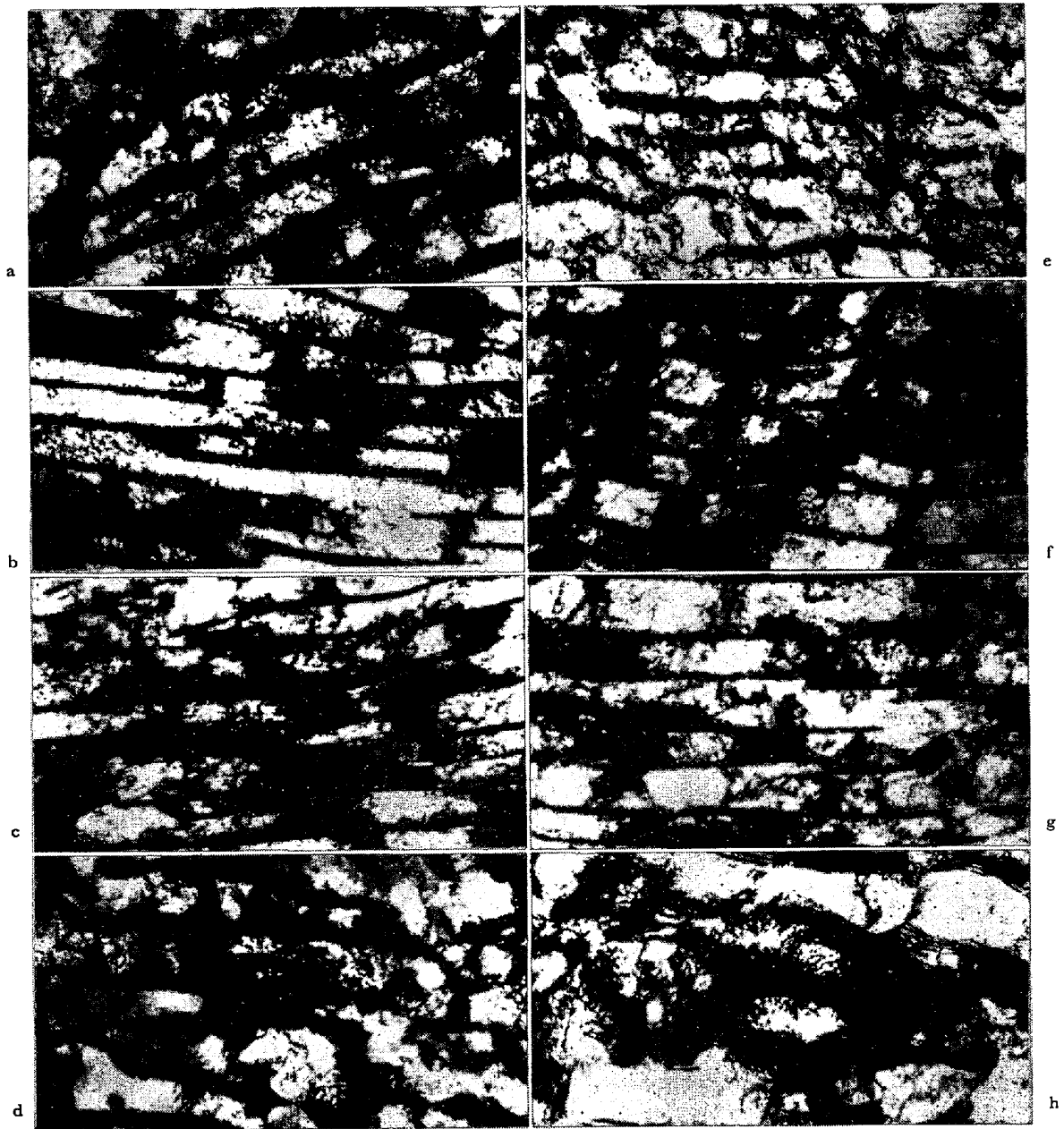


Fig. 17. Internal friction curves of 49% cold drawn spheroidal carbide structure specimen FE-C aged at 120°C, 220°C and 280°C for 5 min. Heat treatment temp; 650°C (1.4 mm dia.)

ークがあり、また、比抗抵の上昇のピークである 280°C に、もう一つの強度のピークがあると思われる（一般的に、球状炭化物組織強加工材の引張強度ピークはラメラ組織材のそれより数十度高温側にあることが知られている）。同じく 49% 伸線、時効された試料の内部摩擦測定結果を Fig. 17 に示す。加工のままの状態では、ラメラ組織強加工試料よりもバックグラウンドは小さいが、スネークピークと思われる内部摩擦の山そのものは大きい。 120°C 以上の温度で時効すると、スネークピ

ーク類似の内部摩擦ピークはなくなるが、ラメラパーライト組織の場合とちがって、 220°C 、 280°C で時効しても、バックグラウンドは比較的大きく、かつ温度依存性を依然として示す。

なお、パテンティングの際のオーステナイト化処理が不十分で、未溶解球状炭化物が残存し、パテンティング後の組織が球状炭化物の混在したラメラパーライトになると、伸線後の時効による強化は、約 200°C 近傍と約 300°C 近傍の 2 つの温度域で起こるようになる。低



a. e. as cold drawn
 b. f. aged at 240°C for 5 min
 c. g. aged at 360°C for 5 min
 d. h. aged at 440°C for 5 min

$\times 22,500$ (6/7)

Photo. 1 Transmission electron micrographs of patented (600°C), cold drawn (22.9% R. A) and aged specimens FE-C-N and FE-C-N.
 left : FE-C, right : FE-C-N

温側はラメラパーライトと関連した時効であり、高温側は球状炭化物と関連する時効であると考えられる。

3.4 時効と組織変化

伸線加工の際に、ラメラセメンタイトはラメラフェライトとある程度まで協調的に塑性変形を分担する^{10) 26)~27)}。セメンタイト板の方向は、パテンティングのままの状態では無秩序であるが、伸線加工による総減面率の増大とともに次第に伸線方向に並ぶようになる^{28) 29)}。しかし、球状炭化物は、室温近傍で強加工によつてほとんど塑性変形せず、地の α 鉄のみが塑性変形することが透過電顕観察により確認できた(写真略)。

Photo. 1 a~hは22.9%加工されたFE-C、FE-C-N試料の伸線のままおよび時効後の透過電顕組織である。試料は直径9.8mmで鉛パテンティングし、同じく8.6mmまで低速伸線した。これを0.1mm厚の板になるよう切り出して比抵抗測定と同様の等時間時効を施した。Nの多少にかかわらず、360°C以下の時効温度では、時効による組織変化(炭化物、窒化物の析出や回復)はほとんど感知できないが、440°Cの時効によつて、回復、再結晶が一部進行していることがわかる。伸線による総減面率の大きくなるとともに、回復、再結晶はより低温から開始すると考えられる。

4. 考 察

4.1 強加工試料の内部摩擦について

高炭素鋼線を伸線加工すると、鋼線軸に沿つて $\langle 110 \rangle_{\alpha}$ 優先方位が形成され、また多数の転位が α 鉄中に生成される。前者はスネークピーク高さから侵入型元素の固溶量を決定する場合に考慮すべき因子であり、後者は転位振動と関係した内部摩擦の原因となる。

伸線のままの状態を観察されるスネークピークと同様形状のピークについては、(1) スネークピーク温度と、このピークの温度がほぼ一致すること、(2) 冷間加工前(熱処理まま)にスネークピークが高いと冷間加工後もこのピークが比較的高いこと、(3) このピークの時効による消滅は比抵抗の減少を伴うこと、また、同時に引張強度の上昇をもたらすこと、および、(4) Mn 0.5%含有することによつて、Nスネークピークは複雑な形状になるが、伸線後も同様複雑な形状になること、などからやはり固溶C、Nによるスネークピークと判断される。

しかし、内部摩擦測定中に固溶CあるいはNの拡散が起こり、転位にトラップされることも事実と思われる。すなわち、Fig. 12に示した伸線のままのFE-C-Nの内部摩擦測定後、試料を32.2°Cに冷却すると内

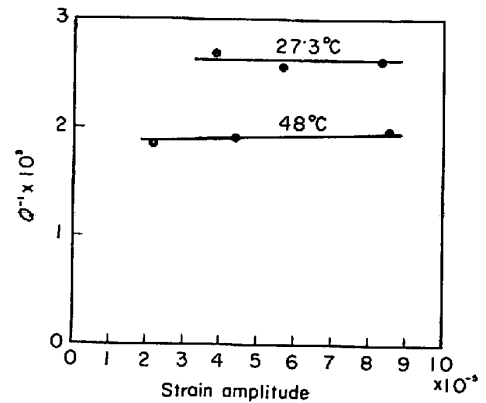


Fig. 18. Strain amplitude dependency of internal friction at 27.3°C and 48°C.

Specimen; 49% cold drawn spheroidal carbide structure specimen FE-C of dia. 1.0 mm.

部摩擦は加熱測定中よりもはるかに低下してしまっているが、スネークピークの減少とそれに伴う転位固着のために、バックグラウンドの低下が起こつたと推定される。ただし、C、Nの拡散速度は温度の上昇によつて加速度的に増大するため、このような現象は高温ほど急速に進行するが、Nスネークピーク温度である20°C近くではそれほど大きな影響はなく、したがつてスネークピークが現われるものと考えられる。

Fig. 18は49%伸線した球状炭化物組織を有する直径1.0mmのFE-C線を用いて測定した内部摩擦と振りによる剪断歪振幅の関係である。歪量をかえても減衰率はほとんど変化せず、内部摩擦は主として歪振幅非依存型であると判断される。スネークピークは歪振幅に依存しないと考えられるので、バックグラウンドも主として歪振幅非依存であると言える。純鉄系試料について井野、菅野はスネークピークと転位振幅によるバックグラウンド高さの関係、および歪振幅依存性について本実験とよく似た結果を得ている³⁰⁾。

120°C時効試料の内部摩擦はバックグラウンドのみであるが、減衰率 Q^{-1} と温度 $T(^{\circ}K)$ の間には、 $Q^{-1} = A_0 \exp(-E/RT)$ (R, E , および A_0 は定数)という関係がN量にかかわらず成立している。同様の温度依存性は強加工純鉄についてJ. C. SWARTZ³¹⁾やW. DICKENSHEID³²⁾らによつて認められている。このバックグラウンドは一般的に転位振動が関与した内部摩擦と考えられているが、その温度依存性、歪振幅依存性などを統一的に説明するのは困難な現状であると考えられる。

4.2 第I段階の時効

この段階では、比抵抗減少、内部摩擦スネークピークとバックグラウンドの減少、および引張強度上昇が観察

される。これらは、一般的な C, N による歪時効の特徴である。とくに、固溶 C+N 量の多い場合に性質変化が顕著に起こる。ラメラ組織の場合には、時効による強度上昇はフリー N が少ないとほとんど起こらず、フリー N が多いと顕著になる。

パテンティング後 49% 加工した FE-C-N 試料を用いて第 I 段階の等温時効比抵抗曲線を求めた。Fig. 19 にその結果を示す。この曲線より比抵抗変化 $\Delta\rho = -0.06\mu\Omega\text{cm}$ のところでクロスカット法によりその見かけの活性化エネルギーを求めると 19800 cal/mol が得られた。この値は C や N の α 鉄中の拡散エネルギーとして妥当な値である。また、100°C 時効後の FE-C-N の透過電顕観察によれば、 α 鉄中に生成した析出物は確認できなかった。

このような事実から、この第 I 段階は α 鉄中の C, N の転位への移動によつて起こると考えられる。

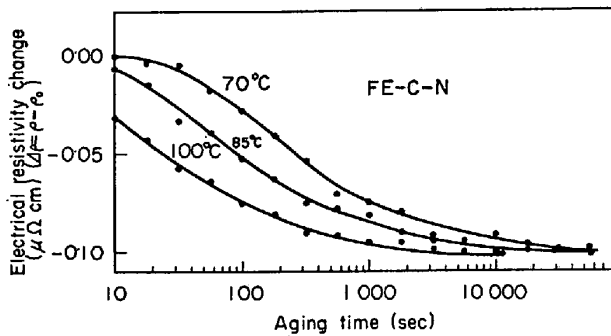


Fig. 19. Electrical resistivity change due to isothermal aging at 70°, 85°, and 100°C of FE-C-N specimen patented at 600°C, water cooled and cold drawn to 49% reduction of area.

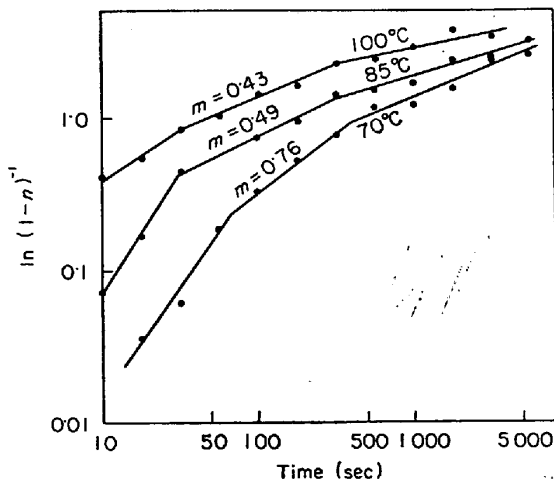


Fig. 20. An analysis of the first stage aging reaction shown in Fig. 19 based on the reaction kinetics $n=1-\exp(-kt^m)$.
where n : unreacted fraction
 k : const, t : time

反応が $n=1-\exp(-kt^m)$ 、(ただし、 n :規格化した未反応量、 t :時間、 k 、 m :定数)という式で表わされるとして、 $\ln \ln(1-n)^{-1}$ を縦軸に、 $\ln t$ を横軸に整理すると Fig. 20 のようになる。直線の傾きが m を示すが反応の初期に m は比較的大で、反応の進行につれて次第に小さくなるのがわかる。転位のまわりの応力場と侵入型原子の歪の相互作用に基づく HARPER の歪時効モデル³³⁾が成立するとすれば、 $m=2/3$ になるはずであるが、ほとんどこれには従わず、弱加工純鉄³⁴⁾に比べると、反応が非常に複雑であることがわかる。WILSON and RUSSELL²²⁾は純鉄の歪時効実験を行ない、コトレル雰囲気³⁵⁾の形成は降伏応力の増大をもたらすが、降伏点を越えると応力-歪線図にはまったく影響しないと解釈している。変形抵抗や引張強さの増大は転位線上の微細析出物形成によるとする彼らの考えが本実験の場合にもあてはまるとすれば、FE-C-N や 77A-N の第 I 段階の時効でも微細析出物の形成している可能性がある。

フリー N の比較的少ない FE-C や 77B-Al 試料でも比抵抗や内部摩擦の減少が起こるが引張強度の増加はほとんど起こっていない。パテンティング、水冷後の試料には、少量の C, N が固溶していたはずであるが、その量が比較的少なく、転位密度が本実験の場合のように非常に高い場合には転位長さ当たりの C, N 量が小さく、転位固着を十分行なえないと解釈できる。また、強加工の際の転位の切合いの結果形成される空孔の影響³⁶⁾、伸線によつて試料内部に惹起された内部応力の解放などの問題もあるが、これらの影響は本実験では調査しなかつた。

4.3 第 II 段階の時効

この段階の特徴は、N 量の多小にかかわらず、時効による引張強さの上昇が観察されることである。強加工された高炭素鋼の昇温中、200~300°C における電気抵抗の異常増加については、すでに ANDREW¹⁾らによつて報告されている。彼らは一方、ディラトメーターを用いて温度-伸びの関係を測定し、時効による寸法変化のあることを指摘した。本報告では比抵抗算出のための試料寸法測定は伸線後、または時効後に行なつたが、時効前後で寸法変化は無視しうる程度であつた。したがつて、時効中の寸法変化は比抵抗測定値にほとんど影響しないと考える。

第 I 段階の開始は、比抵抗減少から増大への遷移点としてとらえれば、一般的に、140°C では 5 min 程度、240°C では 0.1~0.5 sec 秒程度である。

この段階の比抵抗増加は微量の C を含む純鉄についてはほとんど起こらない。Fig. 21 は 800°C から水冷した純鉄およびそれを 36% 低速伸線した試料について等

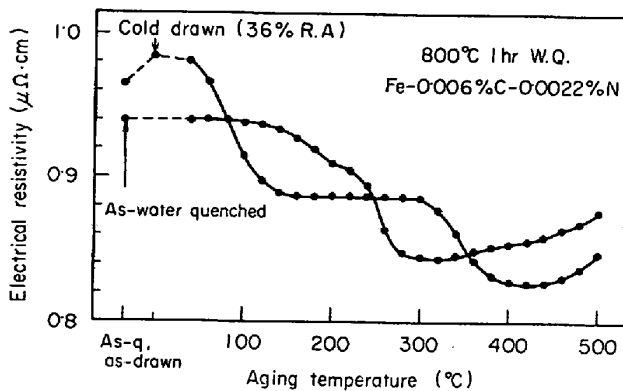


Fig. 21. Effect of cold drawing on the 5 min isochronal aging curve of 800°C solution treated and water cooled Fe-0.006%C-0.004%Si-less than 0.002%Mn-0.0022%N specimen.

時間時効比抵抗曲線を測定した結果である。Cを含む純鉄の焼入時効は多数の研究者によつて研究されており、 ϵ 炭化物の析出とセメンタイト Fe_3C の析出にそれぞれ対応して比抵抗減少は二段階に分かれることが知られている。第一段目の比抵抗減少は強加工によつてより低温側に移行し、第二段の比抵抗減少の開始がより高温側にずれ、両者の間に比抵抗のほとんど変化しない領域が拡大するようになる。強加工純鉄試料の第一段比抵抗減少は ϵ 炭化物よりむしろコトレル雰囲気形成に主としてよつていふと考えられ、この雰囲気が ϵ 炭化物よりもより高温まで安定である³⁶⁾ことを示していると推察される。CのほかにMnを0.3%程度含む α 鉄についても程度の差はあるが上述の傾向が認められた。また、WILSON³⁷⁾は0.47%C鋼のセメンタイト析出温度が時効前の強加工によつて高温側にずれることを示した。

フリーNの比較的少ないパーライト強加工試料の歪時効の第I段階では、第I段階の比抵抗減少に寄与したC

+N(主としてC)は、上述の微量のCを含む純鉄強加工材の比抵抗曲線から推論して、比抵抗変化にはほとんど影響しないと考えられる。そうすると、第II段階の比抵抗増加量はそのままこの段階で進行する反応量を表わすと考えてよいだろう。

第I段階の終了時点では、内部摩擦や引張データから判断すれば、CやNによる転位固着はあまり強くなく、しかも α 鉄中のC、Nはほぼ転位線上に集中してしまつていと推定できる。第II段階の時効強化と内部摩擦低下を起こすには、したがつて、 α 鉄以外のところから、すなわち、ラメラセメンタイトからCを供給しなければならぬという推論が成り立つ。ラメラセメンタイトの分解により α 鉄中の転位に供給されたCは、雰囲気を形成し、または一部微細析出物となるであろう。SPEICH³⁸⁾によると、Cが鉄中に侵入して転位とコトレル雰囲気を作ると、液体窒素温度では $4\rho=7.7\mu\Omega \text{cm}/\text{wt}\%$ of Cの比抵抗増加(Cがない状態と比べて)が起こる。

Fig. 22はFE-Cの82%伸線材(低速伸線)について等温時効による比抵抗変化を調査した結果である。100°Cで5600secあらかじめ時効し比抵抗を完全に低下させたのち図の測定を行なつた。この曲線からクロスカット法によりみかけの活性化エネルギーを求めると約28000 cal/molが求められた。49%伸線試料にも同様約28000 cal/molの値が得られた。比抵抗増加のごく初期には、ややばらつきが大きい、反応の開始点からほぼ反応は一定の反応次数で進行する(Fig. 23)。そのときの反応次数 γ は2.2~2.4であり、上述の活性化エネルギーはこの領域で求めた。反応が約70%以上進行すると反応次数が上の値からずれてくる。これは、微細炭化物の形成、C原子の凝集などの異種反応の開始を意味す

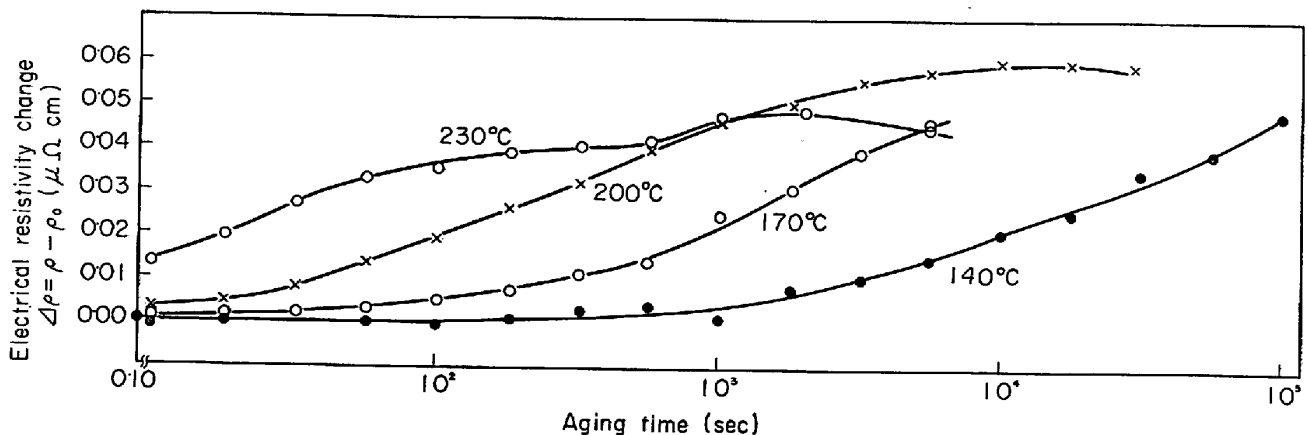


Fig. 22. Electrical resistivity change due to isothermal aging at 140°, 170°, 200° and 230°C of specimen FE-C cold drawn 82% (1.4 mm to 0.6 mm dia) and subsequently pre-aged at 100°C for 5600 sec.

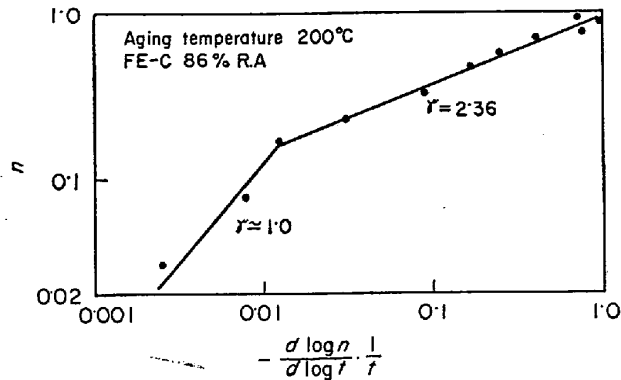
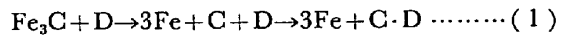


Fig. 23. Analysis of the order of reaction corresponding to 200°C isothermal aging shown in Fig. 22. n is fraction unreacted.

と考えられる。

第II段階の反応機構は以下の反応式により表現できると思われる。



ここで、D : α 鉄転位を固着するC原子の占めるべき転位近傍の位置

C · D : D位置に存在するC原子

上の反応式(1)において、 $\text{C} + \text{D} \rightarrow \text{C} \cdot \text{D}$ となる反応は律速過程でないと考えると、左辺と右辺のみを考慮すればよい。反応すべきセメントタイトのうちの未反応量を n_0 、D位置のうちのまだ空席の濃度を n_D 、D位置をみたすべきCのうちの未反応量を $n_{\text{C} \cdot \text{D}}$ とすると(n は規格化された濃度)。

$$-\frac{dn_{\text{C} \cdot \text{D}}}{dt} = n_0 \cdot n_D \cdot K \dots\dots (2)$$

Fe_3C から分解したCが、分解とほとんど同時に転位へ偏析してしまう(固溶Cはスネークピークにかかるほど多くないとすると、分解した Fe_3C 量はD位置へ移行したC量に対応し、また、D位置のC原子1に対して

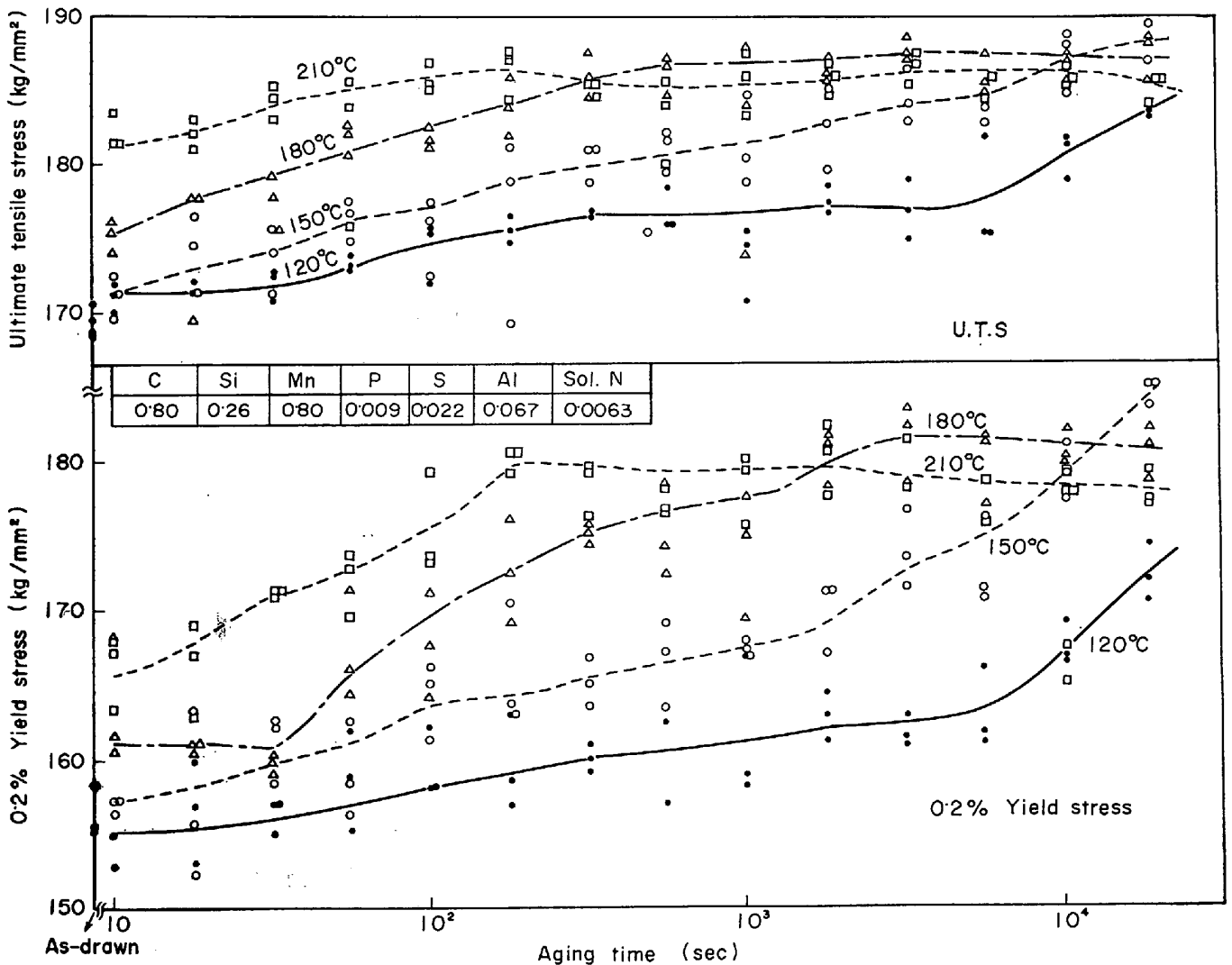


Fig. 24. Isothermal aging curves of patented and cold drawn commercial high C steel wire. Drafting schedule 5.60→4.75→4.03→3.43→2.96→2.50 mm dia (each 0.05m/min)

D位置 1 が量的に対応するので、

$$n_{\theta} = n_{CD} = n_D \dots\dots\dots (3)$$

(2)と(3)より

$$-\frac{dn_{C \cdot D}}{dt} = n^2_{C \cdot D} K \dots\dots\dots (4)$$

(4)式より反応次数は2次であり、実験結果と比較的よく一致する。

なお、Fig. 24 は直径5.6 mm 鉛パテンティング、酸洗、磷酸塩被膜処理状態から直径2.5 mm まで低速伸線した含Al市販硬鋼線について、120°Cから210°Cまでの温度で等温時効処理を行なったあとの室温引張試験結果である。降伏応力が伸線状態のそれより10 kg/mm²増加する温度と時間の関係から求めたみかけの活性化エネルギーは、同じく28 000 cal/molであつた。西野ら³⁹⁾は同様の実験で27 000 cal/molを得ており、本実験結果とよく一致する。

α 鉄中のCの拡散エネルギーは約20 000 cal/molである。また α 鉄中の転位とCの相互作用エネルギーは約12 000~16 000 cal/molと言われている^{40)~44)}。 α 鉄中のセメントイトの結合エネルギーは9 700~13 000 cal/molの範囲であるという報告が多い¹⁷⁾⁴⁵⁾⁴⁶⁾。この結合エネルギーは $Fe_3C \rightleftharpoons 3Fe + C$ の正逆両反応の活性化エネルギー差である。第II段階の歪時効の活性化エネルギーとして28 000 cal/molが得られたことは、 α 鉄中Cの拡散エネルギーを20 000~19 000 cal/molとすると、セメントイトの結合エネルギーとして8 000~9 000 cal/molの値が得られることを示す。強加工された微細ラメラパーライトのセメントイトはそれ自体塑性変形したり細かく分断されている。このため、非加工状態に比してセメントイトの分解をより容易にしていると類推される。球状セメントイトは強加工後もほとんど塑性変形や分断を起こさないのでラメラの場合より熱的に安定であり、それが時効強化ピークをラメラのそれよりも高温側にずらせる一因と解釈できる。冷間加工前の熱処理温度が上れば、加工後の時効強化ピーク温度も高温側にずれることはSTEPHENSONら⁴⁷⁾によつて報告されている。

また、鉄炭化物の強加工後の加熱による分解は古くから多くの人達によつて示唆されている¹⁰⁾³⁸⁾⁴⁸⁾⁴⁹⁾。

比抵抗増加に対応するC量は、たとえばFig. 3の49%伸線材の場合では、 $\Delta\rho = 7.7\mu\Omega \text{ cm/wt}\%C$ として、約0.009%(ラメラセメントイト12%の存在による補正をすれば約0.010%)である。しかし、この段階のかなり進行したときには反応の初期に形成したコットレル雰囲気のCが部分的に凝集する可能性があるのもつと

多くのCが反応に関与した可能性もある。

フリーN量の増大によつて、第II段階の比抵抗増加量が小さくなる原因として次のような可能性が考えられる。すなわち、第II段階終了時点においてフリーNの多い場合には転位固着がよりよく進行しているために、分解するセメントイト量がより少なくてよいこと、第II段階で比抵抗減少に寄与したNが、第II段階では凝集して比抵抗を低下させること、などの可能性が考えられる。

4.4 第III段階の時効

第II段階は比抵抗の減少、引張強度の過時効による低下に相当する段階であると一概に言つても、内部組織変化をより微視的に考察すれば、さらに細分化した分類が必要となる。すなわち、400ないし450°Cより高温では加工組織の回復が電子顕微鏡によつてはつきり認識されるようになる(Photo. 1)。350°C以下の時効では、転位の消滅はほとんど起こらず、また、内部摩擦のバックグラウンドの消滅してしまうことから、転位はCによつて強く固着されていると判断できる。

第II段階で進行したセメントイトの分解が、第II段階に入つてまだ進行しているか否かについては不明である。ただし、比抵抗の減少によつて明らかのように、 α 鉄中の転位に偏析したCの凝集あるいは微細析出物成長などの起こることは確実であろう。

5. 結 論

熱処理後水中急冷しついで低速伸線した共析炭素鋼線の時効過程を調査して、次のような結果をえた。

伸線後の時効は次の三段階に分けられる(時効時間5 min程度について)。

(i) 第I段階

約150°C以下の温度で起こり、 α 鉄中の固溶侵入型原子(C, N)の転位への移動と転位固着が起こる、通常の歪時効段階である。その活性化エネルギーは約20 kcal/mol程度である。とくに、熱処理後の固溶C+N量が多いと、伸線後もそれらが多く、したがつて時効による性質変化が顕著である。微細ラメラ組織の場合には、伸線後の固溶Cは少なく、Cによる時効強化はほとんど起こらない。しかし、炭化物間距離の比較的大きい球状炭化物組織の場合には伸線後の固溶C量は比較的多く、時効強化が顕著である。一方、Nは微細ラメラ組織の場合、熱処理後、伸線後ともにCよりもよく固溶しうる。したがつて、フリーN量が多くなるにつれて時効強化が顕著になり、また、時効による比抵抗減少量も増大する。

伸線材の内部摩擦は固溶C, Nによるスネークピーク

と、転位振動によると推定されるバックグラウンドに分けられる。第I段階の終了時にはスネークピークはほぼ消滅し、バックグラウンドもかなり低下する。

(ii) 第II段階

第I段階の終了に引き続いて、強加工材に現われる。比抵抗と引張強度の増加、内部摩擦の減少が起こる。ラメラ組織では、Nの多少にかかわらず、200ないし250°C以下で起こり、球状炭化物組織材の場合にはこの温度範囲がラメラ組織材より数十度高温側にずれる。この段階では、セメンタイトが一部分解して α 鉄中の転位へCが供給され時効強化を起こす。その活性化エネルギーは約28 kcal/molであり、この値は α 鉄中のCの拡散エネルギーとセメンタイトの結合エネルギーの和であると解釈できる。

(iii) 第III段階

第II段階に引き続いてより高温で起こり、引張強度と比抵抗が減少する。加工組織の回復は350°C以下の温度ではあまり起こらず、内部摩擦のバックグラウンドとCスネークピークは消滅したままなので、転位はCによつて強く固着されていると考えられるが、転位に偏析しているCの凝集、微細析出物の成長などが起こるものと判断される。400ないし450°C以上では加工組織の回復再結晶が顕著になる。

フリーNが比較的多い(0.01%程度)場合には、Nスネークピークが時効とともに現われるようになる。しかし、引張強度にはNはほとんど影響しない。

最後に、本研究に対し終始ご鞭撻いただいた神戸製鋼所中央研究所藤田達氏、本研究開始に当り種々ご指導いただいた神戸製鋼所鉄鋼事業部平野坦氏、高橋栄治氏、内部摩擦測定に関しご援助いただいた神戸製鋼所浅田基礎研究所、八木芳郎工学博士、福塚淑郎氏、小川陸郎氏、また、実験にご協力いただいた中央研究所山田哲夫氏に対し深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) J. H. ANDREW and H. LEE et al.: JISI, 165 (1950) p. 145
- 2) 高橋, 末光, 西原, 乾, 山腰: 日本金属学会分科会報告, No II (1952)
- 3) F. SCHWIER: Stahl u. Eisen, 72 (1952), p. 58
- 4) S. KOMURA: Wire Industry, 33(1966), p. 259, p. 367, WIRE. W. Prod., 41 (1966), p. 1371, p. 1404
- 5) A. DOR: Wire. W. Prod., 42(1967), p. 1778
- 6) 岡本, 江口, 渡辺: 鉄と鋼, 54 (1968) 3, S 327
- 7) T. NISHIOKA: Proc. ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 1122
- 8) T. NISHIOKA, International Conf. on Mechanical Behavior of Mat. Kyoto, August (1971) Preprint, p. 32
- 9) 井上, 鈴木, 小泉, 永井: ばね論文集, 16 (1971), p. 10
- 10) 須藤, 工藤: 日本金属学会誌, 36(1972), p. 693
- 11) 須藤, 柚鳥, 平野: 鉄と鋼, 56 (1970) 4, S 116
- 12) M. SUDO, Y. YUTORI, and H. HIRANO: Proc. ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 1125
- 13) Y. YAMADA, et al.: Proc. ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 1135
- 14) 藤田, 山田, 川上: 神鋼技報 R and D, Vol. 23 (1973) 3, p. 44
- 15) 田中: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1586
- 16) 小山, 石井, 成田: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 191
- 17) P. STARK, B. L. AVERVACH, and M. COHEN: Acta Met., 6 (1958), p. 149
- 18) W. H. MINCK: Affecting Quality in Open Coil Annealing, Chicago Regional Tech. Meeting of AISI, Sept. 25, 1963
- 19) 今井: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2336
- 20) M. NACKEN et al: Arch. Eisenhüttenw, 37 (1966), p. 235
- 21) J. F. ENRIETTE: Trans. AIME, 224 (1962), p. 1119
- 22) D. V. WILSON and B. RUSSEL: Acta Met., 8 (1960) p. 36, p. 468
- 23) J. F. ENRITTE: Trans. AIME, 224 (1962), p. 43
- 24) L. J. DIJKSTRA and R. J. SLADEK: Trans. AIME, 197 (1953), p. 69
- 25) 井上, 小倉, 増本: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 875
- 26) K. MAURER and D. H. WARRINGTON: Phil. Mag., 15 (1967), p. 321
- 27) J. D. EMBURY and R. M. FISHER: Acta Met., 14 (1966), p. 147
- 28) V. K. CHANDHOK, A. KASAK, and J. P. HIRTH: Trans. ASM, 59 (1966), p. 289
- 29) G. LANGFORD: Met Trans., 1 (1970), p. 465
- 30) 井野, 菅野: 応用物理, 32 (1963), p. 331
- 31) J. C. SWARTZ: Acta Met., 10 (1962), p. 406
- 32) W. DICKENSHEID and M. PEEHS: Arch. Eisenhüttenw, 40 (1969), p. 251
- 33) S. HARPER: Phys. Rev., 83 (1951), p. 709
- 34) M. NACKEN and W. HELLER: Arch. Eisenhüttenw, 31 (1960), p. 103
- 35) 吉川, 岡本: 鉄と鋼, 54 (1968), S 745
- 36) M. COHEN: Trans. JIM, 9 (1968) Suppl., p. XXII
- 37) D. V. WILSON: Acta Met., 5 (1957), p. 293
- 38) G. R. SPEICH: Trans. AIME, 245 (1969), p. 2553

-
- 39) 西野, 高橋: 日本金属学会誌, 24(1960), p. 514
40) A. W. COCHARDT, G. SCHOEK, and H. WIEDERSICH: Acta Met., 3(1955), p. 533
41) W. R. THOMAS and G. M. LEAK: Proc. Phys. Soc. B68 (1955), p. 1001
42) K. KAMBER, D. KEEFER and C. WERT: Acta Met., 9 (1961), p. 569
43) D. P. PETARRA and D. N. BESHES: Acta Met., 15 (1967), p. 791
44) 古沢, 田中; 日本金属学会誌, 33 (1969), p.985
45) C. A. WERT: Phys. Rev., 79(1950), p. 601
46) E. LINDSTRAND: Acta Met., 3 (1955), p. 431
47) E. T. STEPHENSON and M. COHEN: Trans. ASM, 54 (1961), p. 72
48) D. V. WILSON and B. MINTZ: Trans. ASM, 54 (1961), p. 728
49) 大橋, 小西, 有馬: 川鉄技報, 5 (1973), p. 164
-