

鉄-アルミニウム-窒素合金の再結晶挙動*

70620

市山 正**・吉田 育之***・中川 恭弘****

江島 瑞男****・松村 理****

Recrystallization in Fe-Al-N Alloy

Tadashi ICHIYAMA, Ikushi YOSHIDA, Yasuhiro NAKAGAWA,
Mizuo EJIMA, and Osamu MATSUMURA

Synopsis:

Recovery, recrystallization, and texture-development in cold-rolled sheets of an Fe-Al-N alloy with 0.061% of acid soluble aluminum and 0.0047% of acid soluble nitrogen were studied. Two different initial conditions as for the AlN precipitation were given by quenching the hot-rolled strip into brine water either directly from the hot-finishing temperature or after keeping it at 800°C for 30 minutes so that AlN precipitated completely.

Highly developed {111} recrystallization texture was found in the specimen with nitrogen and aluminum initially in solution, while in the course of heating a noticeable retardation of strain recovery occurred. An analysis of X-ray diffraction line broadening showed that the retardation of strain recovery was anisotropic, being most pronounced for grains with the {111} lattice plane parallel to the sheet plane. Such effect was not found in the specimen with AlN precipitated prior to cold-rolling. Comparing the above result with that of transmission electron microscopy, a discussion was made concerning the differences in the annealing behavior and the texture-development.

(Received Mar. 24, 1970)

1. 結 言

アルミキルド鋼は非時効性の加工用冷延鋼板として、すぐれた深絞り性を有しており¹⁾、パンケーキ型の展伸粒組織と、{111}面を板面に平行にもつような結晶粒の発達した集合組織——{111}集合組織——とによつて特徴づけられる。この{111}集合組織は、塑性歪比を著しく高めて深絞り性を向上させる^{2,3)}ものである。

アルミキルド鋼の特異な結晶粒形と集合組織とが、いかなる機構によつて発達するかを明らかにすることは、アルミキルド鋼の本質を理解する上に必須であるばかりでなく、その材質をさらに向上せしめるためにも重要なことである。

加工性のすぐれたアルミキルド冷延鋼板を得るためには、熱間圧延の仕上がり温度を高く、捲取り温度は低くすることが必要とされる。熱間圧延後 700~800°C の温度に保持して AlN を析出させた後、冷間圧延・再結晶焼鈍を施した場合には、パンケーキ型の展伸粒は発達せず、塑性歪比も低くて、アルミキルド鋼の特徴は失なわれる⁴⁾。このことから、冷間圧延前に析出した AlN は、パンケーキ型の展伸粒と {111} 集合組織の形成にほとん

ど寄与せず、したがつて、再結晶焼鈍時に析出する AlN が有効なのであるといわれている。

再結晶焼鈍時に析出する AlN の作用に関しては、2つの効果^{5,6)}が考えられている。第一に、冷間圧延結晶粒界に AlN が析出し、これが再結晶粒界の移動を妨げてパンケーキ型の再結晶粒を生ぜしめることであり、第二には、AlN の微細な析出が再結晶核生成を抑制する効果をもち、再結晶温度を高めるとともに、{111}結晶粒の選択成長を促すと考えられることである。

GOODENOW⁵⁾は、AlN の析出前段階のクラスターが転位およびサブグレイン境界をピン止めし、再結晶核生成頻度を低下させるとするが、{111}方位の再結晶核が優先的に発達する機構にはふれていない。花井・秋末⁶⁾は、アルミキルド鋼の再結晶核はサブグレインが発達していない状態から発生するので、リムド鋼にみられるようなサブグレインの合体により生ずるものではないと述べている。

* 昭和45年3月24日受付

** 新日本製鉄(株)中央研究所 工博

*** 新日本製鉄(株)中央研究所 理博

**** 新日本製鉄(株)中央研究所

われわれは、アルミキルド鋼の{111}集合組織発達の機構を明らかにするためには、回復から再結晶初期段階にかけての挙動をさらに調べる必要があると考え、とくに、歪の回復の挙動を中心に研究を進めた。不純物の影響を極力避けるために、Fe-Al-N合金を真空溶製し、鍛造・熱延・冷延の工程を経て、再結晶焼鈍時におけるX線回折線幅の変化を調べ、電気抵抗、硬度などの諸物性の変化と比較した。さらに、透過電子顕微鏡観察によって再結晶初期段階における再結晶核およびマトリックスの方位関係を調べ、歪の回復の結果と対比して、{111}集合組織発達の機構について考察した。

2. 実 験

2.1 試 料

再電解鉄を真空溶解し、水素脱酸を行なったのち、Al, Nを添加し、7 kg 鋼塊とした。この鋼塊を厚さ 20 mm に鍛造し、面削によつて 15 mm 厚まで落とし、熱間圧延によつて 2.8 mm 厚とした。熱間圧延の条件は次のとおりである。すなわち、アルゴン雰囲気中で 1300°C × 1hr の溶体化処理を施したのち、2パス圧延によつて 2.8 mm に仕上げたが、このときの仕上げ温度は 1060°C である。冷間圧延時における AlN の析出状態を変えるために熱間圧延終了後直ちに水中 (10% NaCl 水溶液) へ急冷した試料 (試料 A) と、熱間圧延終了後いつたん室温まで冷却することなく、800°C にあらかじめ保持してある炉中に挿入して 30 min の析出処理を施したのち、水中へ急冷した試料 (試料 B) とを作った。熱延板を冷間圧延によつて 0.8 mm 板厚とした。このときの圧下率は 70% である。冷間圧延板の化学分析値を Table 1 に示す。

Table 1 から明らかなように、酸可溶 Al, 酸可溶 N の量は商用アルミキルド鋼のそれにほぼ合わせ、それ以外の成分は極力低くとどめた。

オーステナイト中の AlN の溶解積は、DARKEN ら¹⁰⁾によつて、

$$\log K_S = -7400/T + 1.95 \dots\dots\dots (1)$$

で与えられる。

ここで、 K_S はオーステナイト中に固溶する Al, N の重量百分率の積であり、 T は絶対温度である。(1)式か

ら K_S の値を求めると、溶体化処理温度 1300°C および熱延仕上がり温度 1060°C で、それぞれ 1.76×10^{-3} および 2.51×10^{-4} であり、Table 1 から sol. Al と sol. N の積は 2.87×10^{-4} であるから、1300°C で AlN の溶体化が完全に行なわれていることはもちろん、熱延仕上がり温度でも AlN はほとんど析出していないと考えられる。熱間圧延中にはおびただしい原子空孔が作り出されるため拡散速度は著しく高められ、平衡状態に比べて AlN が析出しやすくなっている可能性も考えられるが、Table 1 からみられるように、熱延仕上がり温度から直ちに水中急冷した試料 A では、化学分析で検出される AlN の析出は認められなかった。一方、試料 B は AlN の析出が最も速やかと思われる 800°C に保持して、AlN をできるだけ析出させたもので、Table 1 に示すように、0.0105 wt% の AlN が析出している。これから、AlN として固定されている N 量を計算すると 0.0036% となり、酸可溶 N 量の 77% に相当する。このことは、23% の酸可溶 N が固溶状態で残っていると解すべきではなく、微小な AlN 析出物は定量の過程で析出するために測定にかからない可能性があるということによるものであろう。市山ら¹¹⁾は、再電解鉄をベースとした Fe-Al-N 合金における AlN の析出挙動を調べ、化学分析とレプリカ法電子顕微鏡観察による結果とを比較し、両者が必ずしも一致しないことを見出したが、その一因として、化学分析における微小析出物の析出に基づく過小評価傾向を指摘している。

熱間圧延後水中急冷した試料は、室温での時効を防ぐ目的で、冷間圧延の前後とも -10°C の恒温槽中に保った。

2.2 実験方法および結果

2.2.1 熱処理方法

冷間圧延した試料は、N₂+2% H₂ 雰囲気中、50°C/hr の昇熱速度で 720°C まで昇熱し、この温度に 10hr 保定ののち炉冷した。

回復・再結晶の過程を調べるため、昇熱サイクルの途中で試料を炉外に抽出し、測定試料とした。以下の記述において、試料の焼鈍温度と呼ぶのはこの抽出しの温度のことである。

電気抵抗の測定の場合は、試料のちがいによる測定値

Table 1. Chemical composition of as cold rolled specimens (wt %).

Specimen	C	Mn	P	S	Si	Sol. Al	Sol. N	AlN
A	0.0024	<0.001	0.002	0.005	0.009	0.061	0.0047	<0.003
B								0.0105

のバラつきを避けるために、同一の試料について繰り返し測定・焼鈍を行なった。この場合、焼鈍の履歴がダブらないよう、1測定後次の焼鈍温度まで昇熱するさい、測定前の抽出温度までは急熱し、その後次の抽出温度までを $50^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ で昇熱するというサイクルを採用した。

2.2.2 X線反射面強度

再結晶集合組織発達の挙動を知るために、X線反射強度を焼鈍温度の函数として測定した。主要反射面について、ランダム試料に対する反射強度比を Fig. 1 (a) および (b) に示す。

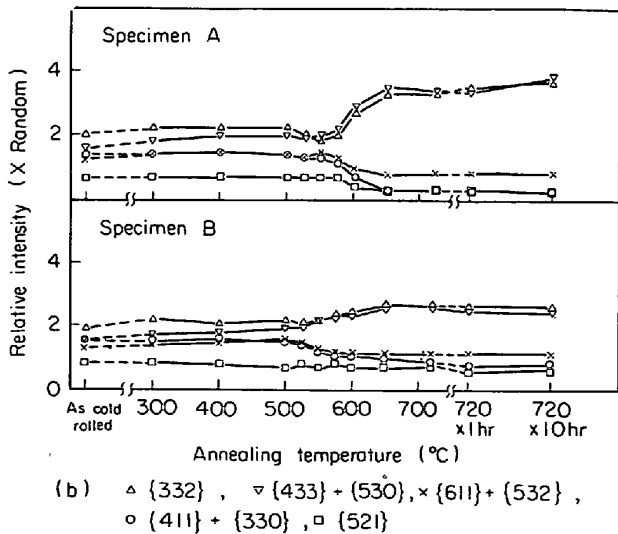
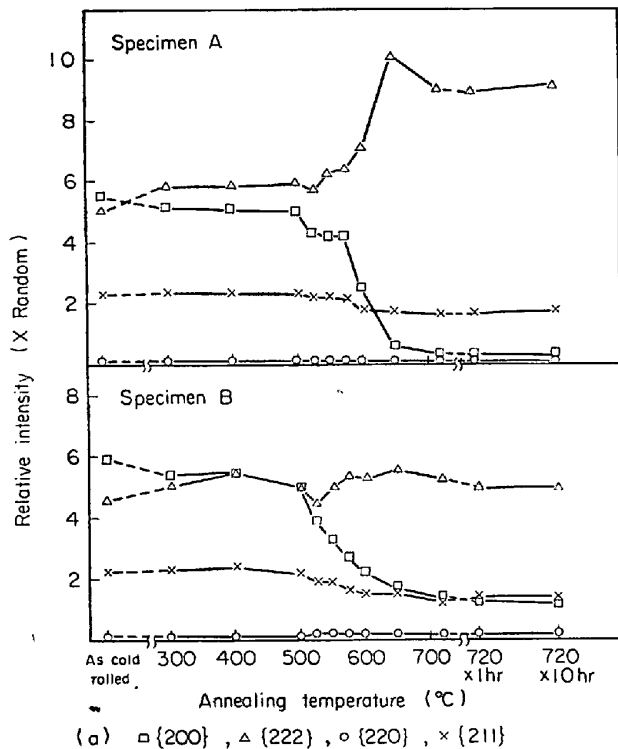


Fig. 1. Effect of annealing temperature on relative intensity of X-ray reflections.

試料Aでは、冷延状態において、{111} 方位と {100} 方位が最も強く、ともにランダム試料の約5倍であるが 575°C 辺から、{222} 反射強度は急上昇し、{200} 反射強度は急激に減少する。{222} 反射強度は 650°C で最高に達し、その後むしろ若干減少の傾向を示すが、焼鈍終了時 ($720^{\circ}\text{C} \times 10\text{hr}$) において、{111} 方位への集積度はランダム試料の約10倍で、きわめて強い集積を示した。これに対し、{200} 反射強度の減少はかなり高温まで続き、焼鈍終了時においてランダム試料の $1/10$ という低い値に達した。{211} 反射強度は $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ で約30%の減少を示した。{220} 反射強度は冷延状態から低い値をとり、何らの変化も示さない。{332}, {433} + {530} は {222} と類似の挙動を示し、{521}, {411} + {330}, {611} + {532} は {200} と類似の挙動を示した。

試料Bでは、冷延状態では試料Aとほとんど変わりがなく、再結晶後の挙動は著しく対照的である。すなわち、{200} 反射強度は再結晶とともに減少するが、試料Aほど顕著ではなく、焼鈍終了時での値も高い。{222} 反射強度は再結晶時にわずかに減少するが、その後再び上昇し、結局再結晶前と同程度の値となつて落ちつく。{211} 反射強度は、試料Bの場合も試料Aと同じようであるが、{220} 反射強度が再結晶とともに上昇する点が注目される。{332}, {433} + {530} は試料Aの場合と同じく再結晶とともに上昇し、{411} + {330}, {611} + {532} も試料Aの場合と同じように {200} と類似の挙動を示したが、{521} はほとんど変化しなかつた。

A, B 両試料の冷間圧延状態および焼鈍状態 ($720^{\circ}\text{C} \times 10\text{hr}$) における反転極点図を Fig. 2 (a), (b) および (c), (d) に示す。(a), (c) から明らかなように試料A, B はいずれも、冷延状態では {111} 方位および {100} 方位の近傍にかなり強く集積している。再結晶焼鈍によつて、試料Aでは Fig. 2 (b) にみるように、{111} 近傍にきわめて鋭いピークを生じ、{100} から {110} にかけての領域はきわめて弱くなる。これに反して試料Bでは、Fig. 2 (d) にみるようにむしろランダム化への傾向を示している。

2.2.3 電気抵抗

冷間圧延板から幅約1mmの電気抵抗測定試験片を切り出し、液体窒素中に浸漬して、4端子法で測定した。

試料の形状効果および測定温度の変動の影響を除去するため、B試験片を $700^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr}$ の真空焼鈍によつて再結晶させたものを作り、これをダミー試料とした。

ダミー試料の液体窒素温度における電気抵抗率は、 $1.350 \pm 0.006 \mu\Omega\text{cm}$ であつた。この温度における鉄の電気抵抗率の温度係数を $2.6 \times 10^{-2} \mu\Omega\text{cm}/\text{deg}$ とし

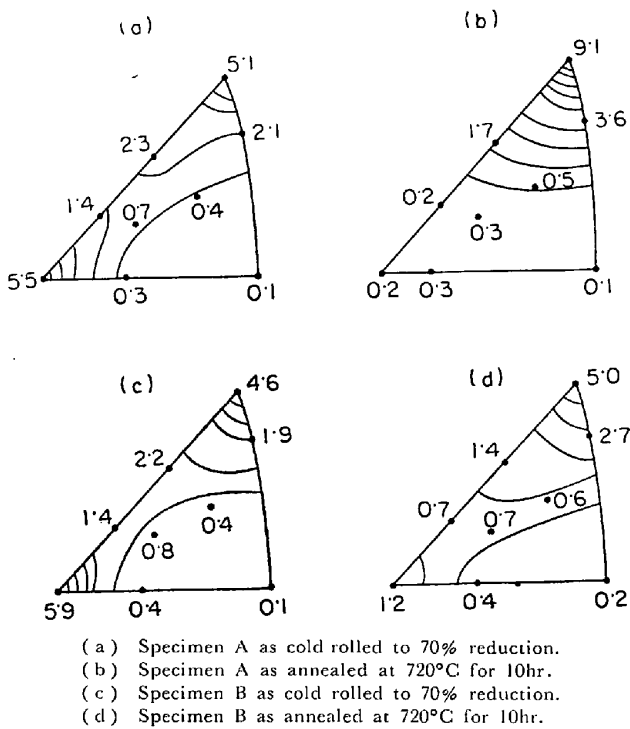


Fig. 2. Inverse pole figures of specimen A and B.

て¹²⁾、液体窒素の温度変動は $\pm 0.3^\circ$ の程度であつたと考えられる。

A, B 両試料の電気抵抗率からダミー試料の電気抵抗率を差し引いたものを電気抵抗増加分と呼ぶことにする。これは、固溶した Al, N および歪による残留電気抵抗の増加分に相当する。ダミー試料の電気抵抗率も毎回測定しているため、上述した液体窒素の温度変動に基づく誤差は完全に補正される。

回復・再結晶に伴う電気抵抗増加分の変化を Fig. 3 に示す。冷間圧延状態において、試料 A の電気抵抗率は試料 B よりも $0.213 \mu\Omega \text{ cm}$ 大きい。鉄中に固溶する N 原子による残留電気抵抗率¹³⁾を $27.7 \mu\Omega \text{ cm/wt\%}$ 、また Al 原子による残留電気抵抗率¹⁴⁾は $11.3 \mu\Omega \text{ cm/wt\%}$ とし、試料 A の酸可溶 N 量 0.0047% がすべて固溶し、さらにこれに相当する Al の固溶量も、A, B 両試料の電気抵抗率の差に寄与していると考え、残留電気抵抗値は $0.233 \mu\Omega \text{ cm}$ となり、上記冷延状態における試料 A と試料 B との差 $0.213 \mu\Omega \text{ cm}$ ときわめてよく一致している。すなわち、冷延状態における試料 A と試料 B の電気抵抗の差は、もつぱら AlN の固溶、析出の差によるものとして十分よく説明される。

試料 B の冷延状態における電気抵抗増加分 $0.129 \mu\Omega \text{ cm}$ は、同じ試料を再結晶焼鈍したものとの差であり、AlN はいずれも完全に析出していると考えられるから、電気抵抗の差を歪の差だけに帰せしめてもよいであろう。鉄中の転位による電気抵抗の増加について、BASIN-

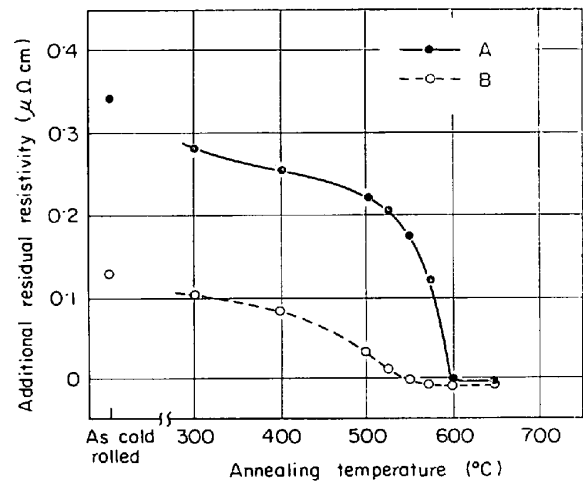


Fig. 3. Decrease of electrical resistivity with annealing.

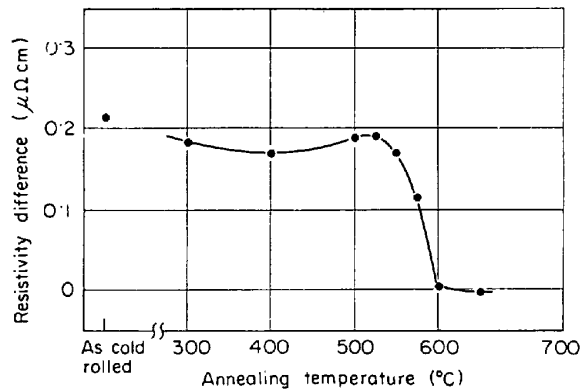


Fig. 4. Electrical resistivity difference between specimen A and specimen B.

sky ら¹⁵⁾は理論的に $1.1 \sim 2.2 \times 10^{-12} \mu\Omega \text{ cm}/(\text{cm}^{-2})$ を与え、Cuddy¹⁶⁾は実験的に $1 \times 10^{-22} \mu\Omega \text{ cm}/(\text{cm}^{-2})$ 程度であろうとしている。Cuddy の値を用いて試料 B の冷延状態における転位密度を評価すると、 $1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ となり、これは冷間圧延極軟鋼における転位密度としてほぼ妥当な値であろう。なお、転位のほかに、冷間圧延板内には多量の原子空孔があつて、電気抵抗に寄与していると思われる。

焼鈍により、A, B 両試料とも電気抵抗はかなり低い温度から減少を開始する。これは、低い温度ではまず原子空孔の減少によつて、次いで原子空孔を媒介とする転位の上昇運動とその再配列、および消失によつて定性的に説明される。ここで注目すべきことは、試料 A の電気抵抗の回復が $400 \sim 500^\circ \text{C}$ の温度領域でいつたん遅められることである。これは、A, B 両試料の電気抵抗率の差を焼鈍温度に対してとつた Fig. 4 においていつそう明らかである。すなわち、試料 A と試料 B との差は、 400°C を極小としてその後増大し、試料 B に対する試料

Aの回復の遅滞を示している。試料Aの電気抵抗増加分は、500°C 辺より減少の仕方が急になるが、これはAINの初期析出によるNの固定によるものであろう。のちに2.2.6でみるように、試料Aは575°Cで光学顕微鏡的にはほとんど未再結晶状態であるが、その時点での電気抵抗増加分が試料Bの冷延状態とほぼ同程度であることは、AINの初期析出に基づく回復の遅滞を明りように示すものであろう。

2.2.4 硬 度

硬度測定は、板面を研磨したのちマイクロピッカース硬度計(200g)を用いて圧延方向に直角に0.5mm間隔で40点測定し平均値を求めた。Fig. 5にその結果を示す。冷間圧延状態では試料Aと試料Bの差異はほとんど認められない。300°Cでは、試料Bは冷間圧延状態とほとんど変わらないが、試料Aは固溶窒素と冷間加工により導入された転位との相互作用に基づく時効硬化¹⁷⁾¹⁸⁾を示す。300°Cを越えると両者共歪の回復に基づく軟化を示すが、400°C以上で、試料Bがなだらかに軟化し続けるのに反し、試料Aはいつたん軟化が抑えられ、600°C近くにいたつてはじめて急激な軟化(再結晶)を生ずる。なお試料Aの硬度曲線上急激に軟化する温度直下において凹凸が認められるが、この凹凸は、その温度から判断してAINの析出に基づくものと考えられる。

2.2.5 X線回折線幅による回復挙動

結晶中に歪が存在すると、X線回折における回折強度曲線は幅広がりを生ずる。結晶中での最大歪εと回折線の広がりbとの間には

$$b \approx 4\varepsilon \tan \theta \dots\dots\dots (2)$$

なる関係がある。ここでθはブラッグ角である。回折線の真の幅広がりを求めるためには、歪や粒子径による広がりを見捨てるような標準試料を用いて、それらの影響を分離しなければならない。われわれは試料A、Bそ

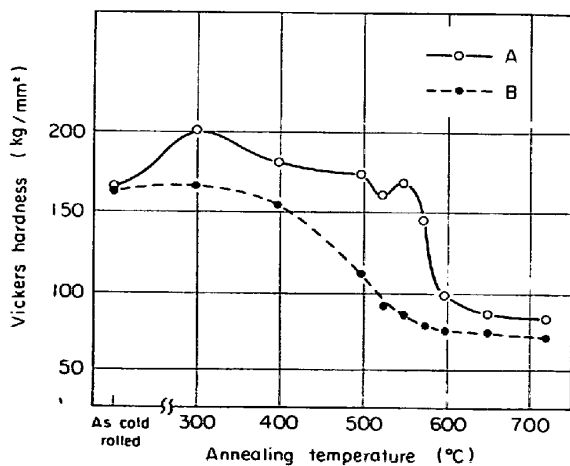


Fig. 5. Decrease of hardness with annealing.

れぞれの再結晶を完了した焼鈍試料を標準試料とし、実測曲線をガウス型と仮定して、

$$b^2 = b_T^2 - b_0^2 \dots\dots\dots (3)$$

によつて¹⁹⁾²⁰⁾、真の幅広がりbを求めた。ここで、b_Tは焼鈍温度Tにおける実測線の積分幅、b₀は標準試料の積分幅である。

X線回折線幅の測定は、K_β線による試料板面に平行な{222}、{211}および{200}からの回折線について、0.01°間隔のステップ送りで2θを走査して定時計数し、得られたプロフィールから積分幅を求めた。また、{220}回折線から得られる情報も重要であるが、再結晶後は板面に存在する{110}結晶粒が少ないので、冷間圧延状態の試料についてのみ測定を行なつた。

Fig. 6に冷間圧延状態での各回折線とその積分幅との関係を示す。試料Aと試料Bはおおのこの測定点がおおのこの直線上にあることから、少なくとも板面に平行に存在する結晶面での歪はほぼ等しく、とくに{110}における幅広がりが多いという結果は得られなかつた。また、試料Aと試料Bの間の歪量の差も大きくない。

Fig. 7に焼鈍過程における歪の変化を示す。試料Bでは歪の回復がなだらかに進行し、各結晶面相互の関係については、{222}がもつとも早く、ついで{211}、{200}の順であるがその差はわずかで、ほぼ平行して減少している。歪による蓄積エネルギーVは、平均二乗歪を $\bar{\eta}^2$ として、

$$V = \frac{3}{2} E \bar{\eta}^2 \dots\dots\dots (4)$$

で与えられる²¹⁾。ここにEはヤング弾性率である。鉄のヤング弾性率には異方性があり、〈111〉方向に最大で〈100〉方向に最小であるから、{222}面の歪が最も早く回復するという事は、この面に蓄わえられた歪エネルギーが他の面に蓄わえられた歪エネルギーよりも大き

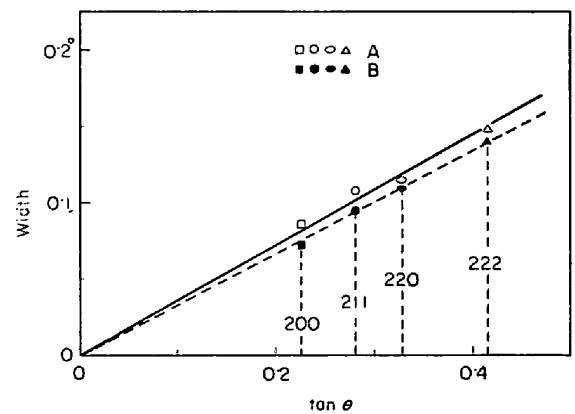


Fig. 6. X-ray line broadenings of cold-rolled specimens A and B.

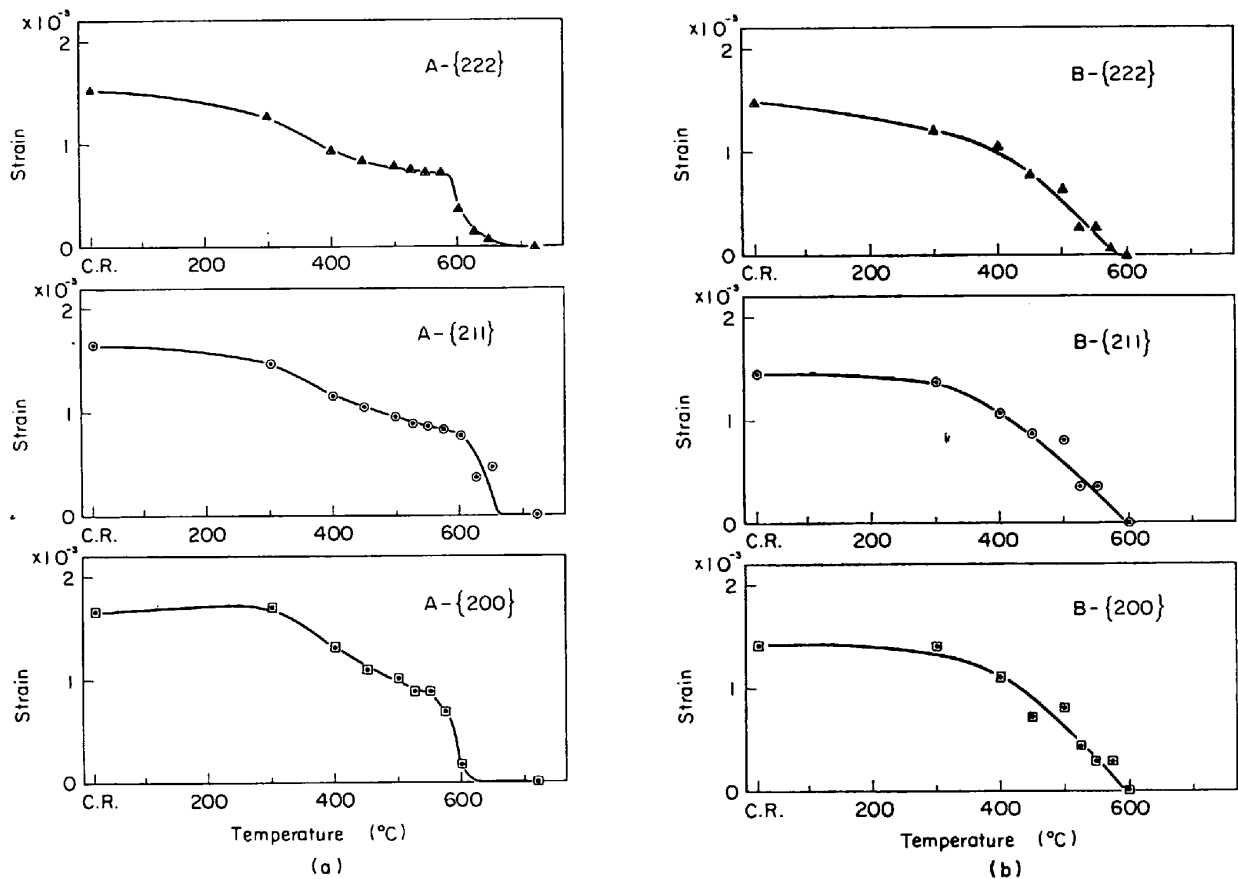


Fig. 7. Strain recovery as determined by X-ray line broadening;
(a) for specimen A (b) for specimen B

く、そのため最も速やかに解放されると考えて理解されよう。

一方、試料Aの場合の歪の変化は、冷間圧延状態から400°C付近までは試料Bと同様な挙動を示すが、400°C以上では回復の抑制効果があらわれており、とくに{222}において著しい。すなわち400°Cから再結晶温度にかけての温度領域における歪の回復には異方性のあることが明らかである。

このような回復の抑制効果は商用アルミキルド鋼板でも知られており、AINをあらかじめ十分析出させた場合にはその効果が失われることも報告されている⁴⁾が、その場合、回復が抑制されるのは試料Aのように低い温度からではなく、より高温の比較的せまい温度範囲だけである。このような差異はアルミニウムや窒素以外の合金元素や不純物の量の差によつて生ずるものであろう。

2.2.6 光学顕微鏡観察

試料A, Bの焼鈍過程における組織変化をPhoto. 1に示す。冷間加工状態では、試料A, Bいずれも通常の加工組織で差異は認められない。400°Cにおいても加工組織に形の上からの変化はないが、腐食によるコントラストがやや弱くなり歪の回復が推察される。試料Bは500

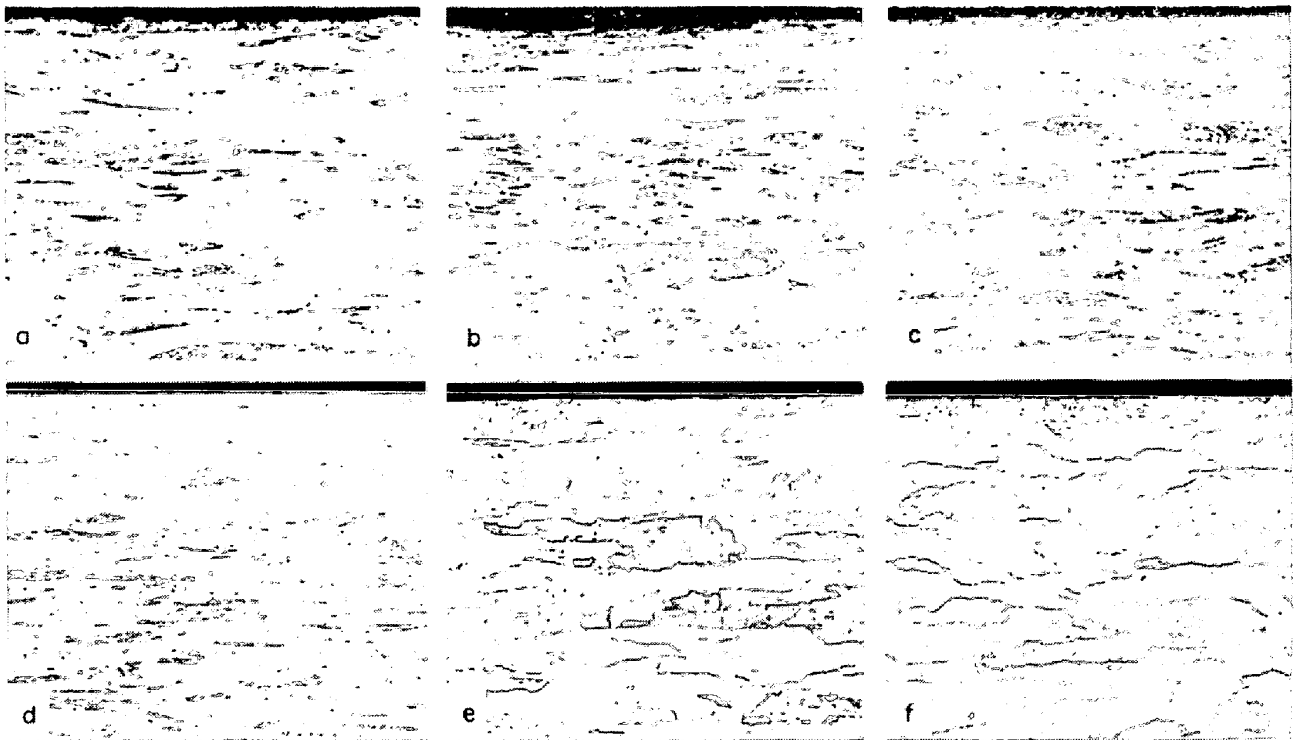
Table 2. Nitrogen analyses of specimen A after cold rolling and after heating at 50°C/hr to temperatures given.

Temp. (°C)	N as AlN (wt%)	Ratio of N as AlN to sol. N (%)
As rolled	<0.001	<21
300	<0.001	<21
500	<0.001	<21
550	<0.001	<21
600	0.0016	34
700	0.0030	64
720 × 10 hr	0.0029	62

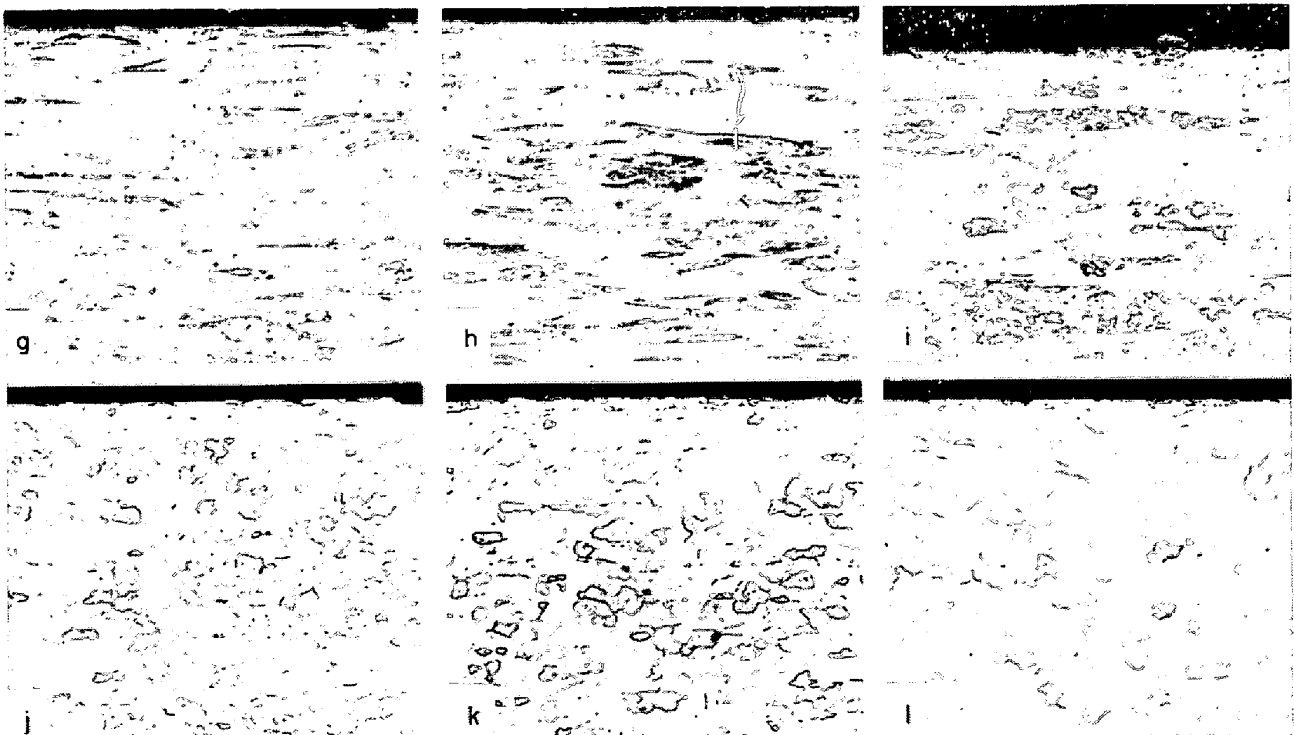
°C でかなり再結晶粒が現われ、温度上昇とともに再結晶の進行、結晶粒成長と連続的に変化する。試料Aは再結晶が相当遅れ、575°Cにおいてもほとんど再結晶粒が見当たらないが、600°Cでは大部分再結晶が完了している、独特の結晶粒界を呈する。最終の結晶粒も試料Bは等軸粒であるのに対して、試料Aは粗大でかつ展伸しており、典型的なアルミキルド鋼板の特徴を示している。

2.2.7 AINの析出

試料Aの焼鈍過程におけるAINの析出を化学分析によつて調べた。結果をTable 2に示す。



Specimen A a) as cold rolled; b) at 400°C; c) at 500°C; d) at 575°C; e) at 600°C; f) at 720°C



Specimen B g) as cold rolled; h) at 400°C; i) at 500°C; j) at 575°C; k) at 600°C; l) at 720°C

Photo. 1. Microstructures developed of specimen A and B during annealing process, longitudinal sections. ($\times 100$)

550°C 以下では化学分析による AlN は検出されず、600°C 以上に加熱してはじめて AlN の析出が認められた。2.2.6 に述べたように、試料 A は 600°C ですでに再結晶がほぼ完了していて、アルミキルド鋼板に特有なパンケーキ型展伸粒が発達している。したがって、化学

分析にかかる大きさの AlN は、アルミキルド鋼板の再結晶集合組織形成にはほとんど寄与していないと考えなければならない。

2.2.8 透過電子顕微鏡観察

歪の回復の異方性を微視的に追求する目的で、冷間加

工組織の中の代表的な2つの部分, すなわち, $\{111\}$ および $\{100\}$ を板面にもつ部分に注目して, それらの回復ならびに再結晶核発生の様態を透過電子顕微鏡観察により調べた. 薄膜試料の中から前記2方位に近い視野を選ぶために制限視野回折法を用いた. Photo. 2(a)~(g)は試料Aおよび試料Bについて, このようにして選んだ視野の典型的なものである. 写真中に示す矢印は, (a), (b), (c), (e)では試料面が $\{111\}$ 面に近い領域で, 実際に回折像を撮影した部分である. 同様に(d), (f), (g)では $\{100\}$ 面に近い領域で, 回折像を撮影した部分である.

冷間加工組織では, 試料A, Bのあいだに特に差異は認められなかった. セルの形状には, (a), (c), (d)のようにランダムに配列した等軸のものと, (b)のように伸長したセルが平行に並んだいわゆるマイクロ帯状構造のものがある. しかしこの区分ははつきりしたのではなく, 中間的な形状を示す場合も多く観察された. 試

料面に対して $\{111\}$ に近い結晶面をもつセルの直径は, ランダムに配列した領域では $0.3\sim 0.5\mu$ 程度((a))で, まれには 0.8μ に達するもの((c))もあり, また, 帯状構造の領域では幅 $0.3\sim 0.8\mu$, 長さ 2μ を越えるもの((b))もある. 一方試料面に対して $\{100\}$ に近い結晶面をもつセルの直径は, ランダム配列領域で $0.3\sim 1.0\mu$ 程度((a))であつたが, 帯状構造中にはほとんど観察できなかった. 平均セル径は, $\{111\}$ に近い結晶面を板面に平行にもつセルの場合は約 0.4μ , $\{100\}$ に近い結晶面をもつセルの場合には約 0.8μ で, 前者の方がやや小さい. セル間の方位差については, いずれの方位のセルの場合にも $1^\circ\sim 5^\circ$ の程度であつた.

つぎに, 試料を 50°C/hr で加熱した場合の再結晶初期段階における組織観察結果について述べる. 570°C における試料Aは光学顕微鏡ではほとんど再結晶粒が認められない状態であるが, 電子顕微鏡によれば明らかに再結晶が開始したいわゆる再結晶初期段階にある. Photo.

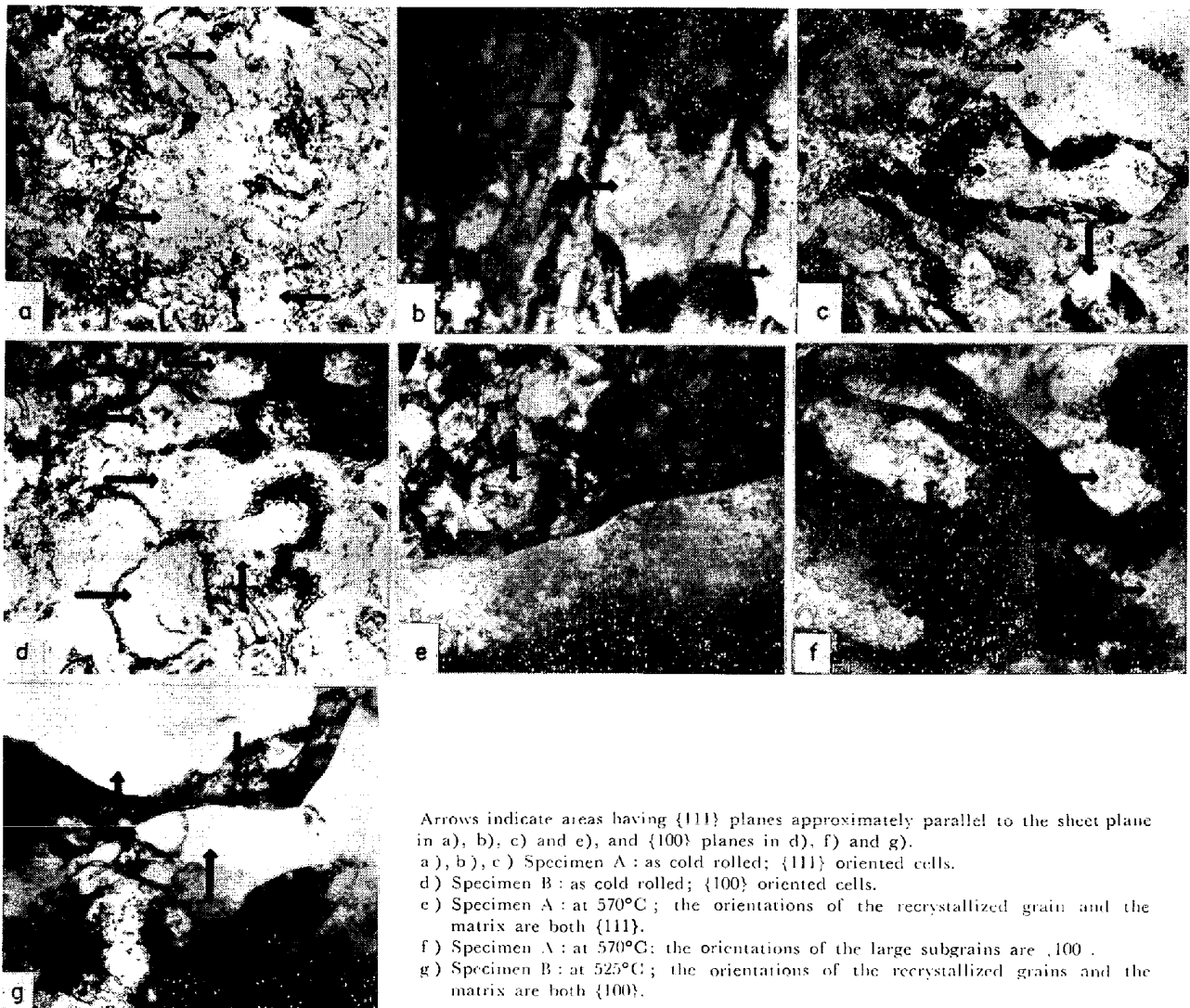


Photo. 2. Typical electron transmission microstructures ($\times 10\,000$).

2 e) は、このような段階における再結晶部と未再結晶部の隣接している例で、ともに試料面に対し {111} に近い方位を有しており、未再結晶部は冷間加工状態と比較してサブグレイン境界がかなり明りようとなつてはいるものの、直径はもとのままのセル構造を残しているのが特徴的である。これとは対照的に試料面に対し {100} に近い方位の領域は、Photo. 2 f) に示すように、サブグレインが成長して径 2μ 以上にも達し、回復の進んだ状態にあると考えられるが再結晶はしていない。しかし、同じ再結晶初期段階でも試料 B の場合は、 525°C において Photo. 2 g) に示すように {100} 方位の未再結晶部に生じた {100} 再結晶核が見い出されるという違いがある。

3. 考 察

熱間圧延後水中へ急冷し、AIN を完全に固溶させた Fe-Al-N 合金を冷間加工後徐熱焼鈍すると、パンケーキ型の展伸粒が発達し、かつきわめて高い {111} 反射強度と、きわめて低い {100} 反射強度とを生ずることがわかった。また、冷間圧延前に AIN を完全に析出させた試料と比較すると、回復・再結晶の進行が著しく高温側へ遅らされる。

以上のことは、商用アルミキルド鋼について一般的な特性と考えられていることであるが、われわれが用いた Fe-Al-N 合金では、C, Mn, その他の元素を極力低レベルに抑えているので、AIN の効果が純粋な形で現われ、そのために {111} 集合組織が強く発達したものとと思われる。

{111} 集合組織が著しく発達するという結果から判断すると、

- (i) {111} 再結晶粒が選択的に成長するのが、つまり、成長速度に大きな方位依存性があるのか、
- (ii) {111} 再結晶核が発生しやすいのか、つまり核発生の段階ですでに方位依存性が強調されているのか、のいずれかが考えられよう。もちろん、この両者がいずれも作用している可能性も考えなければならない。

電気抵抗、硬度などの測定から、冷延前に AIN を固溶させたものは、冷延前に AIN を析出させたものに比べて、 400°C あたりまでは歪の回復挙動がほぼ一致しているが、 400°C を越すあたりから顕著な回復抑制効果が働き始めることが明らかとなつた。{222}, {211}, {200} X線回折線幅の解析から判明したことは、この3方位のいずれも回復抑制効果を受けるが、なかんずく {222} 方位が顕著であつて、 400°C から 600°C に近くまでの広い温度範囲にわたつて明りような回復抑制効果を示してい

ることである。

このX線的に調べた回復の選択的な抑制効果は、再結晶核発生状況に関する透過電子顕微鏡観察の結果と対比される。これによれば、再結晶初期段階において、試料 A では、{111} 未再結晶部に生じた {111} 再結晶核が、回復の遅れている周辺の {111} 未再結晶部を蚕食して成長する過程が多い。また、さかのぼつて冷間圧延状態についていえば、その結晶粒は、圧延方向に長く伸びた形状をしており、その内部は多くのセル構造よりなる。各セルは、その内部が比較的転位密度が低く、隣接するセルとの間のセル壁は、転位密度がきわめて高く、かつ複雑に錯綜した配列をとつている。

回復過程において、もしある領域がその周辺の領域に較べて異常に早く回復し、周辺とのエネルギー差 ΔG_v がかなり大きい値となり、したがつて核の臨界半径 r_c の値がしだいに減少し、その領域の半径よりも r_c が小さくなれば、この領域は再結晶核として発達する。このような回復の不均一性は、回復の進行がなだらかで、しかも方位依存性の小さい試料 B、すなわち冷間圧延前に AIN を析出させた試料では比較的小さく、回復の進行が強制的に抑制されている試料 A、すなわち冷間圧延前に AIN が固溶している試料において大きいであろう。さらに、同じ試料 A の中でも、その回復の抑制効果に大きな異方性があり、{111} 方位において最も大きい。回復抑制効果の起こる前の温度——約 400°C 以下——では、試料 A の回復進行の過程は試料 B のそれに同じく、測定された3方位の中では、{111} 方位がわずかながら最もすみやかに回復しているにもかかわらず、 400°C 以上で抑制効果が開始すると、{111} 方位の抑制され方が最も大きくなり、そして再結晶時にはまた最もすみやかに歪を消失する。この最後の段階は、{111} 方位をもつた再結晶粒が急激に成長する段階と考えてよいであろう。

このように、試料 A では回復の進行に方位依存性が大きく、{111} 方位の結晶粒でとくに抑制効果が顕著であるために、 ΔG_v の大きい領域が生じやすく、したがつて臨界半径 r_c は他の方位の粒内よりも小さく、再結晶核発生の頻度が相対的に高いのであろう。さらに、試料 A では試料 B に比べて再結晶温度が高いために、ひとたび臨界半径を越えた再結晶核が発生すると、その後すみやかに成長をとげ、再結晶核発生の段階において生じた方位選択性は、その高い成長速度のゆえに一そう極端な差になると考えられる。他方、試料 B では、回復の段階で方位依存性がなく(またはきわめて小さく)、発生した再結晶核は試料 A に較べて成長速度が小さいために、電顕観察から認められたように、多数の核が同時に競合して発

達してゆく形となるであろう。

冷間圧延前に AlN を固溶させた試料において、このように回復が抑制される理由について、微細な AlN が冷間加工組織におけるセル壁や転位に析出するためだと言われているが、その微細な AlN は確実な形ではとらえられていない*。また、析出前段階でのクラスター状態であるという表現も用いられているが、このクラスターなるものの実態も掴まれてはおらず、きわめて不明確である。

ANTONIONE ら²²⁾は、高純鉄とこれに C, N を添加した試料の冷延再結晶の実験を行ない、100 ppm 程度の C または N が歪の回復を著しく遅延せしめ、かつ、この場合 N は C よりもはなはだしくその効果が大きいことを認めた。たとえば、400°C 等温焼鈍実験で初期段階の回復速度は、窒化試料、滲炭試料がそれぞれ純鉄の 1/1 000 および 1/100 であった。歪回復の抑制効果に異方性があるかどうかは調べられていないが、再電解鉄ベースの N 添加鋼の冷延再結晶集合組織を調べたわれわれの予備的実験では、Al を添加しない場合、強い {111} 集合組織の発達は得られなかったことから、N だけの回復抑制効果では {111} 集合組織を発達させるには十分でなく、なんらかの形で Al との協働が必要であると考えられる。

AlN 析出前段階のクラスターなるものの実態は不明確としても、これが形成される段階でどのように方位選択性を持つかが今後の重要な問題点であろう。

4. 結 言

焼鈍時の AlN 析出がアルミキルド鋼板の回復・再結晶挙動におよぼす影響を明らかにする目的で、再電解鉄を素材とし、極低炭素量の Fe-Al-N 合金を真空溶製し、鍛造・熱間圧延・冷間圧延の工程を経て、再結晶焼鈍中の挙動を調べた。焼鈍時に析出する AlN の効果を知るために、熱延仕上がり温度から直ちに水中急冷して、AlN をまったく析出させない試料と、熱延後 800°C × 30 min の析出処理によつて AlN を完全に析出させた試料とを作つて両者を対比した。得られた結果のおもなるものは次のとおりである。

(1) 冷間圧延集合組織は両試料とも大差なく、{111} 方位および {100} 方位の近傍に強く集積している。

(2) 徐熱焼鈍により歪の回復が進行するが、AlN を析出させない試料は、析出させた試料に比べて、400°C 辺より回復の遅滞が起こる。これは電気抵抗、硬度の測

定からも確認されたが、さらに、X線回折線幅の変化の解析から、この歪回復抑制効果には異方性があり、{111} 結晶粒においてその効果は最も著しく、400°C から再結晶温度直下までの広い温度範囲にわたつて、明りような回復の抑制効果のあることがわかつた。

(3) 再結晶初期段階における透過電子顕微鏡観察によると、AlN を析出させた試料では、{111} 方位、{100} 方位などを含め種々の方位を有する再結晶核がほとんど同時に発生しているのに対し、AlN を析出させない試料では、{111} 未再結晶部に生じた {111} 再結晶核が回復の進んでいない {111} 未再結晶部を蚕食して、急速に成長したことが多い。

(4) 前項に述べた事実は、{111} 方位の結晶粒がとくに強く回復を抑制されている結果、この結晶粒内においてセル間の歪エネルギー差が大きく、したがつて再結晶核の臨界半径が小さいために、再結晶核の発生する確率が高いというモデルで説明される。

(5) 再結晶焼鈍の結果、AlN を析出させない試料では、きわめて強い {111} 再結晶集合組織が発達し、光顕的には典型的なパンケーキ型の展伸粒が発達している。これに対し、AlN を析出させた試料では、冷間圧延時における {100} 方位近傍の集積は崩れ、{111} 方位近傍の集積もわずかながら分散の傾向があり、そのため全体として集合組織は弱くなつている。これらの結果は上記 (3) の透過電顕観察結果と符合するものである。

本研究の発表を許可された新日本製鉄中央研究所所長渡辺省三博士に深謝の意を表す。

文 献

- 1) たとえば D. J. BLICKWEDE: Trans. Amer. Soc. Metals, 61 (1968), p. 653
- 2) R. S. BURNS and R. H. HEYER: "Proceedings from the International Symposium on the Annealing of Low Carbon Steel" (1957), p. 29
- 3) 岡本, 白岩, 福田: 住友金属技報, 14 (1962), p. 123
- 4) たとえば J. T. MICHALAK and R. D. SCHOONE: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1149
- 5) R. L. RICKETT, S. H. KALIN, and J. T. MACKENZIE: Trans. Met. Soc. AIME, 185 (1949) p. 242
- 6) R. L. SOLTER and C. W. BEATTIE: Trans. Met. Soc. AIME, 191 (1951) p. 721
- 7) W. C. LESLIE, R. L. RICKETT, C. L. DATSON, and C. W. WALTON: Trans. Amer. Soc. Metals, 46 (1954), p. 1470
- 8) R. H. GOODENOW: Trans. Amer. Soc. Metals, 59 (1966), p. 804
- 9) 花井, 秋末: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 345

* 本論文投稿後、アルミキルド冷延鋼板の再結晶に際して、よく知られている六方晶 AlN の析出に先立ち、立方晶 AlN の析出が起こるという報告²³⁾がなされている。

- 10) L. S. DARKEN, R. P. SMITH and E. W. FILER: Trans. Met. Soc. AIME, 191 (1951) p. 1174
- 11) 市山, 小泉, 吉田, 渡辺, 西海: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1229
- 12) G. K. WHITE and S. B. WOODS: Phil. Trans., 251 (1959), 273
- 13) H. WAGENBLAST and S. ARAJS: Phys. Status Solidi, 26 (1968), p. 409
- 14) S. ARAJS, F. C. SCHWERER, and R. M. FISHER: Phys. Status Solidi, 33, (1969), p. 731
- 15) Z. S. BASINSKY, J. S. DUGDALE, and A. HOWIE: Phil. Mag., 8 (1963), p. 1989
- 16) L. I. CUDDY: Phil. Mag., 12 (1965), p. 855
- 17) W. C. LESLIE and A. S. KEH: J. Iron Steel Inst., 200 (1962), p. 722
- 18) K. F. HALE and D. MCLEAN: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 337
- 19) B. E. WARREN and J. BISCOE: J. Amer. Ceram. Soc., 21 (1938), p. 49
- 20) B. E. WARREN: J. Appl. Phys., 12 (1941), p. 375
- 21) G. R. STIBITZ: Phys. Rev., 49 (1936), p. 862
- 22) C. ANTONIONE, G. DELLA GATTA, and G. VENTURELLO: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 700
- 23) 花井, 竹本, 水山, 佐直: 鉄と鋼, 56 (1970), S 179, 180