

.....
論 文
.....

アルミニウムキルド鋼板の再結晶挙動に およぼす析出物の影響*

花井 諭**・竹本長靖**・水山弥一郎**・佐直康則**

Effect of Precipitates on Recrystallization Behaviors of Aluminum-Killed Steel Sheets

Satoshi HANAI, Nagayasu TAKEMOTO, Yaichiro MIZUYAMA, and Yasunori SAZIKI

Synopsis:

The recrystallization behaviors of two aluminum-killed steels were investigated in isothermal annealing and continuous heating, starting with either as hot-rolled (as taken from productional hot strip coils) or as cold-rolled (ca. 70%).

Careful electron microscopy (carbon extraction replica), run along with the measurement of solute nitrogen by internal friction method, revealed that, even when no evidence of AlN precipitation is apparent, there is definitely some precipitation of AlN of almost sub-electron microscopic sizes. The electron diffraction pattern of those minute AlN precipitates did not conform to that of hexagonal AlN, but fit very well with that of a hypothetical cubic AlN of NaCl type structure with $a_0=4.047 \text{ \AA}$.

It was seen that the recrystallized textures were closely related to the state of the cubic AlN precipitation; (1) when the recrystallization began after the precipitation of cubic AlN had progressed to certain extent, in the unrecrystallized region, strong texture with $\{554\}\langle 225 \rangle$ and $\{111\}\langle 011 \rangle$ as its major components resulted, (2) when the precipitation of cubic AlN proceeded concurrently with recrystallization, very strong texture with $\{111\}\langle 011 \rangle$ as its major component resulted, and (3) when the recrystallization had been completed before the precipitation of cubic AlN, the texture was weak, being similar to that of rimmed steel sheets.

(Received June 23, 1970)

1. 緒 言

1945年にアルミニウムキルド冷延鋼板の再結晶粒の形および大きさと深絞り性とは深い関係にあることが公表されてより¹⁾, その再結晶挙動に関して多くの報告が行われてきた。以下その発展をたどつてみる。

アルミニウムキルド冷延鋼板の一つの特徴である延伸粒形成条件の研究において, R. L. RICKETT²⁾は鉛浴炉での恒温焼鈍の場合, 650°C以上で熱延板を加熱するとき, 高温より徐冷するとき, あるいは冷延板を高温で焼鈍するとき延伸粒を形成せず等軸粒をもつこと, 延伸粒を形成する場合には適当な温度が存在すること, および等軸粒をもつような高温焼鈍と延伸粒を形成するような低温焼鈍の中間領域での恒温焼鈍では再結晶が一時停止することを報告している。また連続加熱焼鈍の場合にも高速加熱では等軸粒となること, あるいは再結晶が一時停止することがあり, 結晶粒が大きく延伸粒であるためには適当な熱処理過程が必要であるとしてい

る。そして再結晶核が減少し, 再結晶粒の成長に対して粒界が阻止作用をするため大きな延伸粒になると考えた。

その後, H. F. BEEGLY³⁾により鋼中の窒化アルミニウム (AlN) が分析可能となり, AlN との関係で再結晶挙動が考えられるようになった。R. L. SOLTER⁴⁾はアルミニウムキルド鋼板で延伸粒がかならずしもあらわれない原因を加熱炉の温度, 熱延条件, 冷延率, 焼鈍条件に求め, 延伸粒を得るための有利な条件として, 酸可溶アルミニウム (Sol. Al) が 0.015~0.066%, 加熱炉では AlN が固溶する温度に加熱して, 熱延後急冷し, 捲取温度を低く, 熱延状態では AlN を析出させないようにし, 冷延では冷延率を 30% 以上とし, 焼鈍では徐熱あるいは 371~599°C で予熱することをあげている。そして再結晶挙動に対して, 冷延後再結晶前に AlN が粒

* 昭和45年4月本会講演大会にて発表

昭和45年6月23日受付

** 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所

界に析出し、再結粒の成長に対し機械的障害となる場合には延伸粒となるが、再結晶までに AlN が析出しないような速い加熱速度の場合には延伸粒にならないとしている。

このように AlN の析出と再結晶挙動は密接な関係にあることが明らかとなったが、W. C. LESLIE¹⁹⁾らは AlN の溶解と析出をさらにくわしく研究した。AlN の溶解温度は実際の場合平衡値²⁰⁾より高いこと、析出速度は 816°C で最大であるが Al および N 量により変化し、圧延によりわずかに促進されること、延伸粒は析出初期の AlN に強く依存し、再結晶核の生成を抑制し、粒成長に対する障壁となることの 2 つの作用があることを報告している。この析出初期の AlN は化学分析では検出されないため、分析にかからない微細な AlN あるいは Al 原子のまわりに N 原子が集まっている pre-precipitation cluster の状態を想定した。

青木ら²¹⁾は内部摩擦による N および C と化学分析による AlN としての N (N as AlN) とを比較し、化学分析で検出される前に固溶の N が減少することを報告し、微細な AlN あるいは転位に固着した N が存在することを立証した。

さらに H. BORCHER¹⁰⁾はレプリカ法で AlN の挙動を調べ、リング状にならんだ析出物から再結晶時に AlN が析出することを推定し、延伸粒は再結晶粒前面で Al, N が濃化し微細なあるいは膜状の AlN が析出し結晶粒の成長を抑制するが、さらに時間の増加あるいは温度の上昇により再結晶粒前面が AlN を離脱することを繰り返すことにより形成されると考えた。

一方、R. S. BURNS¹²⁾は Rankford value (r 値)、磁気トルクおよび正極点図から主要な方位は $\{111\}\langle 011\rangle$ であり、等軸粒ではその集積度が低下することを報告している。R. L. WHITELEY¹³⁾も $\{111\}$ 積分反射面強度(面強度)の増加および $\{100\}$ 面強度の低下が特徴的であるとしている。R. H. HEYER¹⁴⁾、J. A. ELIAS¹⁵⁾も同様の報告をしているが主要な方位は $\{544\}\langle 225\rangle$ 、 $\{111\}\langle 011\rangle$ で代表されるものになっている。そして極点図から r 値を求めた結果¹⁵⁾あるいは単一の理想方位の r 値を計算した岡本ら¹⁶⁾の結果から板面に平行な $\{111\}$ 面が多いほど r 値は高くなる。

このように絞り性と集合組織は対応することがわかってより結晶粒形と同時に集合組織に対する AlN の効果も考慮されるようになった。

清水ら¹⁷⁾は Sol. Al=0.027~0.068% のアルミニウムキルド鋼板で加熱速度を 10~300°C/hr の範囲で変化させた場合の粒度、 r 値などが極大となる加熱速度は Al

量が低下するにつれ低いほうへ移行することを認めた。また松藤¹⁹⁾はいろいろな熱サイクルで熱鈍した場合の集合組織を調べ、ある加熱速度あるいは 550°C での段焼鈍の場合、 r 値が高く、カップに絞ると 6 個の耳が発生し、 $\{111\}\langle 011\rangle$ が発達した集合組織になることを報告している。C. A. STICKELS²⁰⁾も純鉄に Al と N を添加した試料での調査から、再結晶温度近傍で恒温焼鈍した再結晶集合組織は $\{111\}\langle 011\rangle$ 方位の集積度が高く、高温では $\{554\}\langle 225\rangle$ 方位の集積度が高いことを示した。このように適当な熱処理により再結晶集合組織は $\{111\}\langle 011\rangle$ 方位が強く発達することが明らかとなった。

同じころ、R. H. GOODENOW²¹⁾は直接観察および面強度の測定を主体にし、再結晶前に AlN の析出物が認められないことから、アルミニウムキルド鋼特有の再結晶挙動は圧延マトリックス中の亜粒界上への AlN の pre-precipitation によるとした。I. L. DILLAMORE²²⁾、P. V. RICHARDS²³⁾も同様の結果であり、再結晶集合組織に影響を与えるのは AlN の pre-precipitation cluster によるとしている。このような考えは J. T. MICHALAK²⁴⁾もその実験結果から同様のことを推測している。すなわち、再結晶前には化学分析、抽出レプリカ、薄膜試料の直接観察では析出物が認められないが、回折線の line broadening の測定から回復がおさえられること、内部摩擦で測定した固溶の N が減少していることなどから、AlN の pre-precipitation cluster が主要な役割をはたしているとしている。そして結晶粒の形と大きさおよびその集合組織は核発生の数を減少させることと、特定の方位関係にあるものが急速に成長するため、圧延粒界での析出は大きな効果はないとしている。

そのほか、F. A. HULTGREN²⁵⁾は内部摩擦で N の挙動を調べ 538°C 恒温焼鈍では再結晶の前半で固溶窒素が減少するが、より高い温度の 593°C で再結晶後半から固溶窒素が減少することを報告している。また市山ら²⁶⁾は Fe-Al-N 合金で 0.1% Al の場合、650°C で析出の減少が認められることを報告し、AlN の復元現象を推測している。阿部ら²⁷⁾は冷延後の前処理温度と最終焼鈍温度とは関係があり、高い $\{111\}$ 面強度をもつためには AlN クラスターの大きさ、形、分布に適当な範囲が存在することを推測している。

以上のような過程をまとめると比較的初期のころは再結晶粒の形および大きさを支配する要因の究明に重点がおかれ、その原因は焼鈍過程で変形結晶粒界に析出した AlN の粒界移動におよぼす機械的な抑制作用によると考えられた。その後、そのような析出物による再結晶核の発生数を減少させることも大きな要因であることが強

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

Steel	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	Sol. N	N as AlN	O
LA	0.045	0.019	0.32	0.004	0.017	0.038	0.0063	0.0003	0.0048
HA	0.058	0.018	0.35	0.008	0.018	0.060	0.0054	0.0002	0.0032

調された。そしてこれらの効果をもつ AlN はきわめて微細な AlN か pre-precipitation cluster であると考えられるようになった。一方、よりよい絞り性を与えるものは {111}<011>, {554}<225> を主方位とするものであり、適当な熱処理サイクルでは {111}<011> が強く発達することが明らかとなった。そしてこのような方位発達を支配する要因および AlN がどのように関与するのかがということが研究されるようになった。しかし AlN の析出状態と再結晶集合組織形成の機構については推測の域を出ない。

この報告は通常認められてきた六方晶析出物 AlN が析出するまえに立方晶析出物が析出すること、この析出物と集合組織との関係がどのようなものかを調べたものである。

2. 供試材および実験方法

供試材は通常の製造工程に流れているアルミニウムキルド鋼であり、熱延での捲取後試料採取したものである。成分を Table 1 に示す。

上記試料を酸洗後、実験用冷間圧延機で冷延率 70% で冷間圧延した。熱処理は恒温焼鈍と連続加熱焼鈍の二種類を行なった。恒温焼鈍は熱延板および冷延板につきアルゴンガス中で行ない、450~650°C (50°C 間隔) の温度範囲で 10~1340 min の種々の時間保持後水焼き入れした。連続加熱焼鈍(真空中)の場合は予備熱処理として熱延板および冷延板とも析出処理をしないもの、熱延板で 600°C × 2 hr (Steel LA では 650°C × 20 min を追加) で析出処理をしたもの、冷延後 500°C × 2 hr の析出処理をしたものの 3 種類を用意し、30°C/hr, 720°C/hr および 560°C まで 720°C/hr その後 30°C/hr の 3 種類の加熱速度で 700°C まで昇温、途中の温度からシリコンオイル中に焼き入れた。Al 量の低い Steel LA の熱延板で 650°C × 20 min の予備処理を追加したのは 600°C × 2 hr では析出物がきわめてわずかしら認められなかつたためである。

以上の試料につきロックウェル硬さ (B スケール, 荷重 100 kg), 再結晶分率, 結晶粒度および延伸度, 抽出レプリカによる析出物の観察および制限視野回折による析出物の同定, 再結晶時の薄膜試料の電子線透過による

直接観察, 面強度および {200} 正極点図の測定を行なった。

再結晶分率は試料の縦断面を倍率 400 倍で、縦と横 10 本の格子 (間隔 1 mm) をもつガラスを接眼レンズ上におき 20 視野の平均値から清浄度の測定 (点算法) と同様にして算出した。結晶粒度は JIS の切断法によつた。

抽出レプリカは試料縦断面をエメリー紙で 1000 番程度まで研磨後、シュウ酸水溶液 (100 g/l), 過酸化水素, 水の容積比が 7:1:20 の水溶液 (20°C 程度) 中で研磨と腐食 (数分程度) を行ない、カーボン蒸着後クエン酸ソーダ, 塩酸 (conc. HCl), 水を 15 g:30cc:270cc の割合にした水溶液中で電解はく離を行なった。

面強度は MoK α 線で、正極点図は CoK α 線で SCHULZ の反射法で測定した。

内部摩擦は熱延板よりダイヤモンドカッターで 3.2 (板厚) × 1.0 × 160 mm の試料を切り出した後、化学研磨で 0.2 mm 程度研磨し、ソルトバス中で恒温処理 (水焼き入れ) した。この試料を 1.5°C/sec で -40°~130°C まで 30 点測定し、計算 (最小二乗法) により Q_N^{-1} , Q_C^{-1} を分離した。

3. 析出物の形態の変化

3.1 結果

アルゴンガス中で恒温焼鈍後の熱延板中の析出物の析出状況を抽出レプリカおよび化学分析でしらべた結果および同様の熱処理を行なった冷延板の再結晶分率, 粒度, 延伸度および析出物の析出状況を Fig. 1 に示す。熱延板の析出物を抽出レプリカで観察したのが Photo. 1 であり、冷延板の場合を Photo. 2 に示す。また熱延板での析出物の電子線解析結果を Table 2 に、冷延板の場合を Table 3 に示す。表にみるように、解析結果は常識的な六方晶 AlN のほかに、立方晶 AlN の存在を仮定すると非常によく説明できる。この立方晶については 3.2.1 で考察するが、代表的と思われる立方晶析出物の電子線回折像およびマイクロフォトメータによる走査結果を Fig. 2 に示す。Fig. 3 は内部摩擦による固溶窒素 (Q_N^{-1} で代表), 化学分析による析出物中の N (N as AlN) と抽出レプリカによる析出物の観察結果を示す。

これらの結果から析出物の析出過程をまとめると、

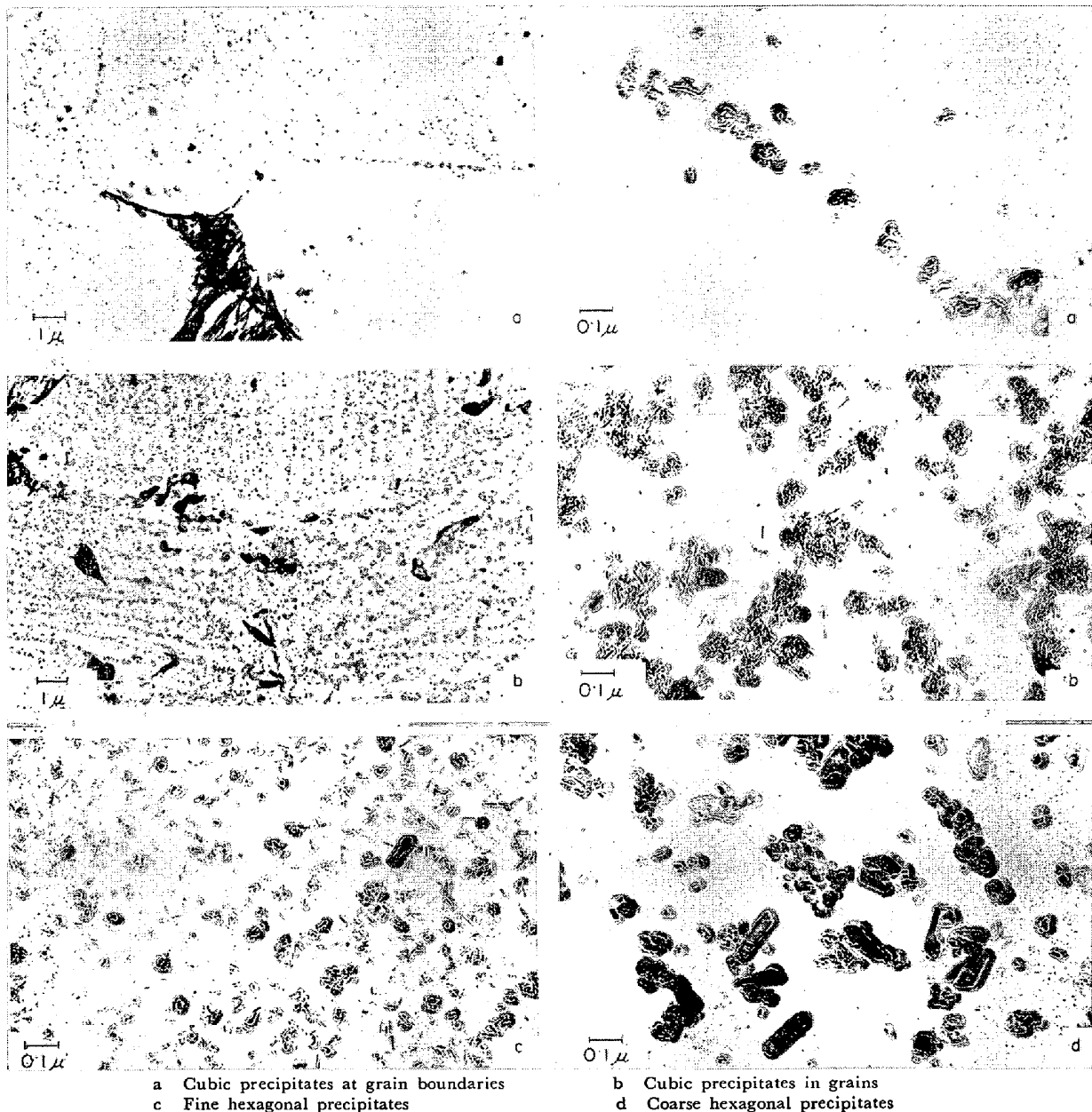


Photo. 1. Change of precipitates by extraction replica methods in hot strips (steel HA) during isothermal treatment.

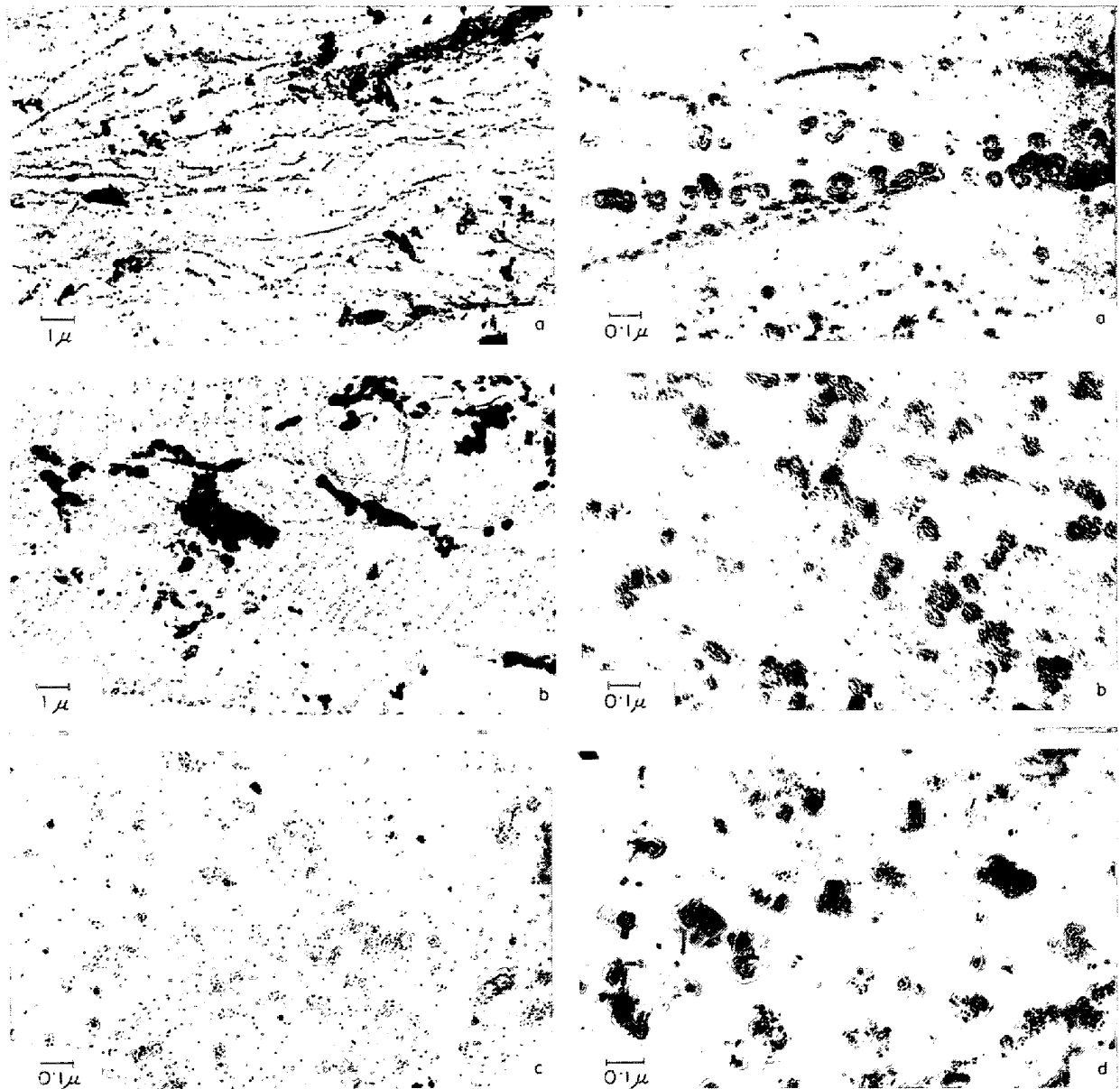
(1) 立方晶析出物は結晶粒界あるいは圧延粒界および deformation band (あるいは transition band, micro band) に優先的に析出する (Photo. 1 (a), 2 (b)). 析出開始の時期は冷延板の方が早い (Fig. 1).

(2) 圧延粒界あるいは deformation band に析出した析出物はその回折パターンが不明りようであり、かなり析出が進行した時期でも主要なピーク (面間隔 2.03\AA) がわずかに認められる程度である。結晶粒界に析出した場合は Fig. 3 より固溶窒素 ($Q_{N^{-1}}$) がわずかに減少しているにすぎない。

(3) 再結晶粒内には点列状、サブグレンをふちどつたような形あるいはランダムに多量に析出する (Photo.

2 (b)). この状況は熱延板でも同様である (Photo. 1 b)). そして析出物はやや成長しその形状もわずかに認められるようになってくる。この場合の回折像は均一に連続的に黒化したリング状で明りようなピークを示す (Fig. 2)。結晶粒内に立方晶析出物が多量に析出することに対応して $Q_{N^{-1}}$ は急激に減少し一定値に近づく (Fig. 3)。N as AlN も $Q_{N^{-1}}$ に対応した変化を示すが $Q_{N^{-1}}$ がほぼ一定となつてもなおわずかに増加している。

(4) 粒内に析出した立方晶析出物はしだいに通常認められる六方晶 AlN に変化する。この場合の析出物の分布状況はしばしば不明りようになる程度であり、析出物の形状の変化は認めうるほどのものでなく、回折像の



(a) Cubic precipitates at deformed grain boundaries or deformation bands
 (b) Cubic precipitates in recrystallized grains
 (c) Fine hexagonal precipitates
 (d) Coarse hexagonal precipitates

Photo. 2. Change of precipitates by extraction replica methods in cold-rolled strips (steel HA) during isothermal treatment.

変化から立方晶から六方晶への変化を認めうるものである (Photo. 1 (c), 2 (c)). Q_N^{-1} は立方晶から六方晶へ変化する時期にわずかに増加の傾向をもつ (Fig. 3).

(5) 六方晶 AlN は温度の上昇あるいは時間の経過につれしだいに粗大化しその形状もはつきり認めうるようになる (Photo. 1 (d), 2 (d)). 回折像も均一なリング状から点状へと変化し析出物が成長していることを示す。この時期でも N as AlN はわずかに増加し、しだいに Sol. N 量に近づく。

3.2 検 討

3.2.1 立方晶析出物の推定

六方晶 AlN の前段階に析出する立方晶析出物の回折像を Fig. 2, そのパラメータを Table 2, 3 に示す。最強線は面間隔 (d) が $d = 2.023 \text{ \AA}$ であり、つぎに $d = 1.431 \text{ \AA}$ の順になっている。この回折像は Al, Fe, Mn の炭窒化物 (AlN, Al_4C_3 , Al_2OC , AlFe_3C_2 , Fe-C 系, Fe-N 系, Mn-C 系, Mn-N 系) とは一致しない。数個のピークが一致するものとして Fe および Fe に近

Table 2. Analysis of electron diffraction pattern of precipitates in hot strips (Steel HA), as annealed isothermally.

AlN (ASTM 8-262) $a_0=3.114$ $C_0=4.986$			Cubic AlN (assumed) $a_0=4.047$, $\lambda=0.037$			550°C		600°C				650°C									
						1 340 min		20 min		320 min		1 340 min		10 min		40 min		160 min		320 min	
$d \text{ \AA}$	I/I_1	hkl	$d \text{ \AA}$	I/I_1	hkl	$d \text{ \AA}$	I/I_1	$d \text{ \AA}$	I/I_1	$d \text{ \AA}$	I/I_1	$d \text{ \AA}$	I/I_1	$d \text{ \AA}$	I/I_1	$d \text{ \AA}$	I/I_1	$d \text{ \AA}$	I/I_1	$d \text{ \AA}$	I/I_1
2.70	100	100										2.715	S			2.693	Spot	2.704	Spot	2.706	M
2.49	60	002										2.506	W			2.506	//	2.499	//	2.497	W
2.372	70	101										2.378	W			2.361	//	2.373	//	2.370	W
			2.336	14	111					2.340	W	2.327	W			2.327	W	2.323	W		
			2.023	100	200	2.029	VW	2.024	VW	2.024	S	2.011	W	2.004	VW	2.011	S	2.024	S		
1.829	21	102										1.820	VW							1.824	VW
1.557	30	110										1.552	M			1.552	Spot	1.556	W	1.546	S
			1.431	42	220	1.430	VW	1.435	VW	1.428	M			1.437	VW	1.423	M	1.434	M		
1.414	21	103										1.417	VW							1.412	W
1.348	5	200																		1.342	VW
1.320	17	112										1.335	VW					1.336	VW	1.320	W
1.301	7	201										1.309	VW								
			1.220	1	311																
1.186	4	202																			
			1.168	11	222					1.178	W					1.168	Spot	1.178	W	1.194	VW
1.047	6	203																		1.041	VW
1.019	3	210	1.012	4	400					1.012	W					1.006	VW	1.012	VW		
0.9984	5	211																		0.984	VW
0.9345	5	105	0.928	0.4	331											0.903	W	0.904	M		
			0.905	10	420					0.909	M										
0.8684	6	213	0.826	6	422					0.829	W					0.825	VW	0.827	W		

Table 3. Analysis of electron diffraction pattern of precipitates in cold-rolled strips (Steel HA), as annealed isothermally.

AlN (ASTM 8-262) $a_0=3.114$, $C_0=4.986$			Cubic AlN (assumed) $a_0=4.047$, $\lambda=0.037$			500°C		550°C			600°C			650°C							
						1 340 min		40 min		1 340 min		80 min		320 min		1 340 min		10 min		80 min	
$d \text{ \AA}$	I/I_1	hkl	$d \text{ \AA}$	I/I_1	hkl	$d \text{ \AA}$	I/I_1	$d \text{ \AA}$	I/I_1	$d \text{ \AA}$	I/I_1	$d \text{ \AA}$	I/I_1	$d \text{ \AA}$	I/I_1	$d \text{ \AA}$	I/I_1	$d \text{ \AA}$	I/I_1	$d \text{ \AA}$	I/I_1
2.70	100	100								2.702	M			2.704	M	2.697	M	2.695	VW	2.697	M
2.49	60	002								2.499	W			2.499	W	2.490	W			2.490	M
2.372	70	101								2.374	W			2.373	W	2.362	W			2.362	M
			2.336	14	111					2.340	VW			2.340	VW			2.346	VW		
			2.023	100	200	2.340	VW	2.350	VW	2.026	S	2.022	S	2.036	S			2.038	S		
1.829	21	102				2.036	VW	2.041	VW	1.826	VW			1.833	VW	1.829	VW			1.818	VW
1.557	30	110								1.553	M			1.549	M	1.541	S	1.560	W	1.541	S
			1.431	42	220					1.432	M	1.436	W	1.434	M			1.424	M		
								1.439	VW							1.407	W			1.407	W
1.414	21	103																			
1.348	5	200																			
1.320	17	112								1.324	W			1.325	M	1.316	W			1.316	W
1.301	7	201																			
			1.220	1	311																
1.186	4	202																			
			1.168	11	222									1.174	W						
1.047	6	203																			
1.019	3	210	1.012	4	400									1.018	VW						
0.9984	5	211																			
0.9345	5	105	0.928	0.4	331																
			0.905	10	420									0.909	W						
0.8684	6	213	0.826	6	422									0.835	W						

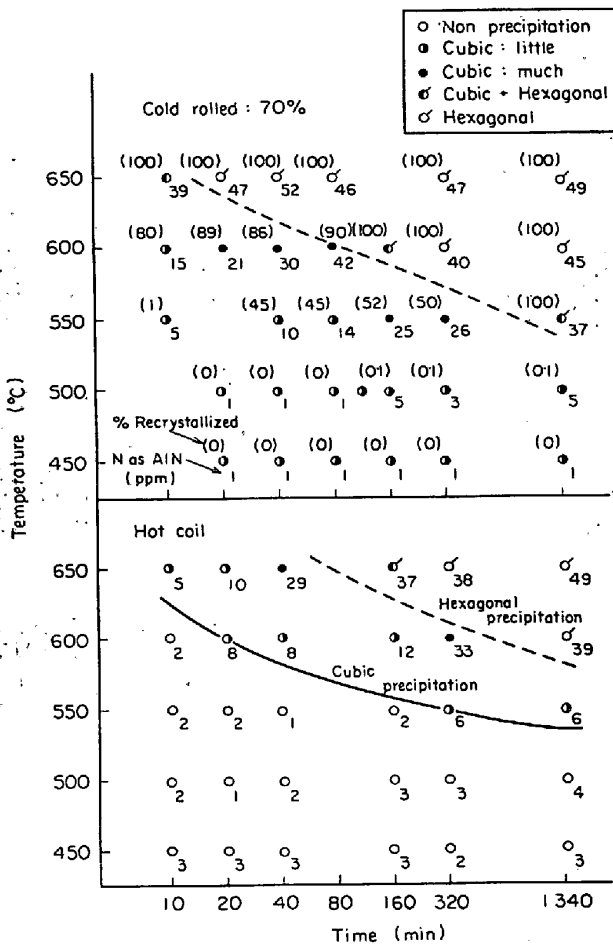


Fig. 1. Change in the state of precipitations in hot strips and cold-rolled strips, both as annealed isothermally, steel HA.

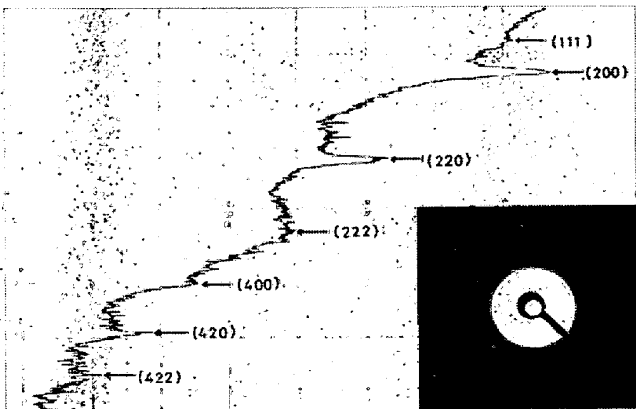


Fig. 2. Electron diffraction pattern and its microphotometer curve of cubic precipitates in a hot strip, steel HA.

い格子定数をもつ bcc 金属, Al および Al に近い格子定数をもつ fcc 金属, Fe-Al の金属間化合物 (Fe₃Al など) をあげることができるが, まず Fe は $d = 1.1702\text{\AA}$ と 1.4332\AA の強度比が逆になっていること, わずかに認められる $d = 2.336\text{\AA}$ が Fe にはないこと, Fe とす

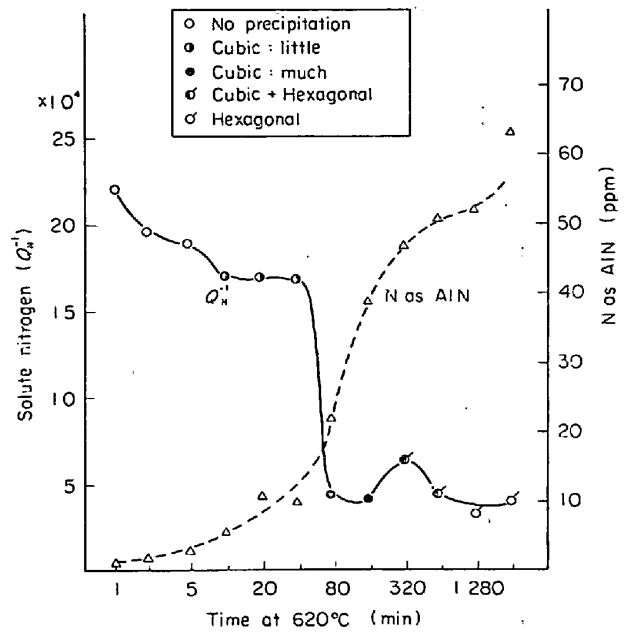


Fig. 3. Change of solute nitrogen, revealed either by internal friction measurements or by chemical analysis, and states of precipitation determined by extraction replica methods during isothermal annealing of a hot strip, steel LA.

ればリムド鋼板でも認められるべきであるが認められないことから Fe とは同定しえない. そのほかの bcc 金属も Fe と同様に考えれば立方晶析出物は bcc 金属には一致しない.

Al の場合, 回折線の位置は一致しているが強度順位から否定される. fcc では面指数 $\{hkl\}$ が全部偶数か奇数の場合に回折ピークがあらわれ, その強度順位は $\{111\}$ が最も強く, つぎに $\{200\}$ となる. しかし実測値は $\{111\}$ がきわめて弱く $\{200\}$ が最も強い. したがって Al あるいは fcc 金属とは考えられない. Fe-Al の金属間化合物 (Fe₃Al など) も回折線の位置および強度比から同一のものとは考えられない.

回折線の強度は運動学的理論が満足される条件では, $\{hkl\}$ 面の回折積分強度 (I_{hkl}) は²⁸⁾

$$I_{hkl} = I_0 \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot m \cdot \lambda^3 \cdot V / 16 \cdot \pi \cdot v^2 \cdot \sin^2 \theta \cdot L$$

..... (1)

ただし, I_0 は入射電子線強度, F_{hkl} は $\{hkl\}$ 面の結晶構造因子, m は $\{hkl\}$ 面の多重度, V は結晶の (回折に關与する) 体積, v は実格子の単位胞の体積, θ はブラッグ角, λ は電子線の波長, L は結晶と乾板の距離である. 同一測定条件では強度比は $m \cdot |F_{hkl}|^2 / \sin^2 \theta$ に比例したものとなる. 立方晶析出物は回折像が均一なリング状であること, 各回折線の強度比には大きな変化がないこ

とおよび微細な析出物 (数10Å) であることからほぼランダムな微細結晶からの回折によると考えることができる。したがっておおよその各回折線の強度比を推定する場合には(1)式を適用することができる。

一方、回折線の強度比をみると立方晶 NaCl 型に相当している。NaCl 型の結晶構造因子は面指数 $\{hkl\}$ が全部偶数の場合 $F_{hkl} = f_{\text{Na}^+} + f_{\text{Cl}^-}$ (f_{Na^+} , f_{Cl^-} は Na^+ , Cl^- の原子散乱因子)、奇数の場合 $F_{hkl} = f_{\text{Na}^+} - f_{\text{Cl}^-}$ となり、偶数では強く奇数では弱い。立方晶析出物を NaCl 型とすれば実測値から格子定数 $a = 4.047 \text{ \AA}$ となり、偶数では強く奇数では弱い回折強度となつている。

つぎに立方晶析出物の成分を考えてみる。立方晶析出物が認められるようになるところで内部摩擦による固溶窒素量は減少し、また N as AlN として化学分析でも明りように認められることを考えると、この析出物は N 原子を含むものと考えることができる。さらにまたリムド鋼板では認められなく、アルミニウムキルド鋼板で認められしかも Al 量により析出状況が変化することを考慮すれば Al 原子の存在が予想される。このようにして、格子定数 $a = 4.047 \text{ \AA}$ をもつ NaCl 型の AlN を考え(1)式にしたがって強度比の計算を行なつた結果が Table 2, 3 の立方晶 AlN である。この場合 $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$ (加速電圧 100kV) とし、 f_{Al} , f_{N} は J. A. IBERS ら²⁹⁾の値を用いた。実測値と比較的よく一致している。

また原子半径の点からも、NaCl 型の AlN はさほど無理のないことが推定される。NaCl 型の析出物としては TiC, TiN, ZrC, ZrN, VC, VN, NbC, NbN などが存在するが、これらの化合物は Ti, Zr などの金属原子が最密立方型に配位し八面体位置に半径の小さな N あるいは C 原子が存在する。そして Al および N 原子の結合半径を六方晶 AlN から推定すれば Al は 1.21 \AA , N は 0.70 \AA となる。すなわち六方晶 AlN では Al 原子が最密六方型に配位し、N 原子が四面体位置に存在し結合は共有結合に近い様式とし、さらに N 原子の半径を 0.70 \AA ³⁰⁾とすれば、格子定数 $a = 3.114 \text{ \AA}$, $c = 4.986 \text{ \AA}$ (ASTM カード No 8-262) より Al 原子の結合半径は上記の値となる。したがって NaCl 型の AlN の格子定数は $a = 3.82 \text{ \AA}$ となるがこれは実測値 $a = 4.047 \text{ \AA}$ よりやや小さい。これには PAULING³⁰⁾ による原子半径の評価方法にしたがって考えると、Al および N 原子の電気陰性度からみてかなりのイオン結合をするため Al 原子の一重結合半径より小さく評価していること、 $(ns)'(np)^3$ 四面体結合から Al, N 原子の最密立方型配列へ変わったことによる金属結合の分結合による増加を考慮していないことが考えられる。Al 原子の一重結合半径を $r_{\text{Al}} =$

1.248 \AA , 電気陰性度 $x_{\text{Al}} = 1.5$, N 原子の場合 $r_{\text{N}} = 0.70 \text{ \AA}$, $x_{\text{N}} = 3$ とすれば、イオン結合の影響を考えた Al-N 結合の結合距離は

$$r_{\text{Al-N}} = r_{\text{Al}} + r_{\text{N}} - 0.08 \cdot |x_{\text{Al}} - x_{\text{N}}| = 1.828 (\text{ \AA})$$

となるまた Al 原子のまわりには 6 個の N 原子が八面体位置に配位している。したがって Al 原子の原子価を 3 とすれば分結合は $n' = 3/6$ となり、分結合を考慮した結合距離は

$$R_{\text{Al-N}} = r_{\text{Al-N}} - 0.06 \log n' = 2.008 (\text{ \AA})$$

となり、格子定数は $a = 4.02 \text{ \AA}$ となる。これは実測値に近い値であり、結合半径の点からも NaCl 型の AlN は妥当なことが推定される。

そのほか立方晶析出物が存在する可能性として六方晶 AlN とその結晶構造が類似していることがあげられる。六方晶 AlN は最密六方型に Al 原子が配位し四面体位置に N 原子が存在し Al 原子の最密六方型と N 原子の最密六方型とがずれていると考えることができる。立方晶 NaCl 型では最密立方型に Al および N 原子がおのおの配位している。このようにどちらも最密充填型でありわずかに変位すれば一方から他方に変化が可能である。このような立方晶 NaCl 型および六方晶 wurtzite 型の両方が存在する例として MnS が存在することは興味深い。ただ NaCl 型の AlN では $(3d)^2(4s)^1(4p)^3$ 型の八面体結合は d 殻が存在しないため不可能であり、したがって金属結合により Al 原子が最密立方型 (fcc) に配位し、八面体位置に小さな N 原子が存在すると考えられ金属的性格の強い化合物であることが推定される。これに対し六方晶 AlN は $(2s)^1(2p)^3$ 結合による共有結合の強いものであると思われる。Al は fcc (融点 660°C) であることを考えると低温では fcc 型の Al 原子の八面体位置に N 原子が存在する NaCl 型の AlN であり、Al の融点以上では Al 原子の fcc 配列が不安定になり金属的性格を失った共有結合的傾向の強い安定な六方晶 AlN になると考えることもできる。立方晶 AlN から六方晶 AlN にかわる温度が Al の融点である 660°C 前後であることは上記のことを予想させる。

なお抽出レプリカ法で採取した試料中の Al, N などの分析を X 線マイクロアナライザーで行なつたがこれらの元素はバックグラウンドとほぼ同程度の強度であり認めうるほどの差はなかつた。また抽出レプリカで立方晶析出物が多数認められた試料から Beeghly 法で抽出した残渣の X 線回折を行なつたが立方晶の回折像は確認できなかった。これは X 線回折には抽出残渣量が少なかつたことと、電子線回折で回折像が認めうる程度のものと考えられる。

3.2.2 窒化アルミニウムの形態の変化および析出状況

これまでの報告³⁾⁴⁾⁶⁾¹¹⁾²¹⁾²⁴⁾²⁶⁾³¹⁾³²⁾ではアルミニウムキルド鋼板あるいは Fe-Al-N 合金では AlN 析出物は六方晶 AlN のみが認められ、六方晶 AlN が析出するまえの状態は Al と N の pre-precipitation cluster か、AlN 析出物が存在してもそれはきわめて微細であるため、化学分析、抽出レプリカあるいは薄膜試料の透過電子線による直接観察では認められないものと考えられてきた。このような cluster あるいは直接確認できない微細な析出物の存在が予想されたのは内部摩擦による固溶窒素の減少、硬さおよびマトリックスの回復（直接観察回折線の line broadening の測定）と化学分析などによる直接的確認との対応にずれがあること⁶⁾⁹⁾²¹⁾²²⁾、および熱処理あるいは焼鈍条件により再結晶挙動が大きく影響されることに対する考察からである。3.1 の実験結果および 3.2.1 の検討から、六方晶 AlN の析出が通常の実験法で確認されるまえに立方晶析出物が存在するといえる。さらに、抽出レプリカ上で認められる立方晶析出物をこれまで想定されてきた cluster あるいは微細な析出物と同定し（されるべきである）てもよい。これは Fig. 3 の内部摩擦による固溶窒素の減少と抽出レプリカ上での析出状況、Fig. 1 の析出サイトの多少による析出状況の変化、4 に示すような Al 量依存性およびこれら析出物と再結晶挙動の関係から理解される。

以上のように抽出レプリカ上で認められる析出物はこれまでの pre-precipitation cluster あるいは微細な析出物に対応すると考えられるが、NaCl 型の回折パターンがはつきりとするのは再結晶粒内に多数析出した場合であり、結晶粒界、圧延粒界あるいは deformation band に析出した析出初期の状態ではレプリカ上で析出物が認められるにもかかわらずその回折像は不明りようである。未再結晶部では析出がかなり進行した状態でも回折像は不明りようであり個々の回折線をはつきり確認できないにいたらない。しかし明りような回折線の最強線である $d=2.027\text{\AA}$ の位置の黒化度がしだいに大となり、再結晶直前で析出物が多数存在するところではわずかに主要なピークが $d=2.027\text{\AA}$ の位置にあらわれることから、析出初期の析出物も NaCl 型の AlN であると考えてよい。回折線が不明りようなのは析出物の量が少ないこと、きわめて微細であること、および結晶性がわるいことが考えられる。ただ未再結晶部での析出物がレプリカ上ではかなり多くても回折パターンは不明りようであること、未再結晶部での圧延粒界あるいは deformation band 上に認められた析出の状況が再結晶後不明確であ

ることから再結晶前後で析出形態が異なっているのではないかという疑問は残る。

つぎに再結晶粒内に析出した立方晶析出物は Photo. 2 (b) に示すように点列状、サブグレンをふちどつた形、あるいはランダムに析出する。このことは熱延板 (Photo. 1 (b)) でも同じである。このような析出状況は H. BORCHERS ら¹⁰⁾の模型、あるいは NbC が冷却時にオーステナイト (γ) からフェライト (α) へ変態するとき列状に析出する³³⁾ という事実の類推から、再結晶粒が未再結晶マトリックス中に成長するときその前面で Al と N が濃化し臨界値に達すると AlN を析出し、さらに再結晶前面が Al 粒と N を濃化しながら前進し一定濃度に達すると AlN を析出する過程を繰り返して列状析出物が形成されると考えることもでき、再結晶粒前面は析出サイトとして有利なことも考えられる。しかし α 領域で恒温処理をした熱延板でも再結晶粒内と同様の析出状況であること (Photo. 1 (b))、結晶粒界と点列析出物が平行であることは少ないことは以上の H. BORCHER らの模型では説明できない。熱延板の恒温処理前後で結晶粒度および形に大きな変化は認められないため、恒温処理中に粒界の移動がひんぱんに行なわれた可能性は少ない。熱延板での結晶粒内での析出状況と冷延板での再結晶粒内での析出状況はまったくよく似ていてその区別は困難であることから同一の析出機構を想定することができる。一つの結晶粒内では点列状の方向はほぼ一定である。また再結晶粒内での析出は再結晶完了直後の粒内には少なく、しばらく時間が経過したのち多量に析出する。谷野ら³⁴⁾は $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態時の V_4C_3 の点列状析出物の成因を変態時に導入された転位が運動するさいに形成される転位の直線的なトレールが核生成サイトとして作用するとしているが、変態のところで再結晶におきかえることができる。しかし直線的な転位が、とくに熱延板での恒温処理で列状析出物が析出するまで安定に存在するかどうかには問題があり、晶へき面上への析出を考えるとのが妥当であろう。

つぎには立方晶析出物から六方晶析出物への変化について考えてみる。変化する時期の析出物を抽出レプリカで観察するとしばしば析出物全体がぼけてきて一部溶解した感じをうけ点列状析出物がランダム化してくること、Fig. 3 からわかるように固溶窒素のわずかな増加が認められることを考えると、立方晶析出物が溶解し六方晶析出物が再析出すると考えることもできる。市山ら²⁶⁾による Fe-Al-N 合金で 0.1% Al の場合 650°C で析出の減少が認められたことは溶解再析出を暗示している。他方、レプリカ上でわずかに析出物が減少したといつても

きわめてわずかのことであり、全体としては析出状態に大きな変化はなく形態上から六方晶への変化を確認するのはむずかしく回折パターンの変化からその変化を認めうるのみである。そして立方晶型と六方晶型はわずかの変位で相互に変換可能であること、再析出のさい新しい析出サイト上に析出するとすれば析出状態にかなりの変化が生ずることも予想されるがそのような傾向は認められないこと、すでに存在する立方晶析出物が析出核となれば核となつた立方晶は溶解再析出の過程で六方晶に変化することは考えられないことから溶解再析出の過程をへることなく変態したと考えることもできる。実験結果から大部分は溶解再析出なしに変態により立方晶から六方晶に変化する。この変化のさいにマトリックスに接したところで、変化した六方晶析出物が形状、整合性、応力などを調整するために多少溶解再析出が多くなつたものと考えられる。

4. 析出物の形態の変化と再結晶挙動

4.1 結果

いろいろな予備析出処理をした冷延板を真空中で連続加熱焼鈍中各温度よりシリコンオイル中に焼き入れた試料につき析出物と再結晶挙動の関係を中心に調査した。

(i) Steel LA, 予備熱処理なし, 加熱速度 30°C/hr

Fig. 4 に示すように立方晶析出物は圧延粒界あるいは deformation band 上に 500°C あたりから析出し、温度の上昇とともにその量がわずかに増加する。再結晶の開始 (570°C) とともに析出量が増大し (Photo. 3 (a)), 再結晶の進行とともに再結晶粒内に多くは点列状に析出する (Photo. 3 (b))。この程度の析出状態にいたると回折像は明りようになり、析出物は数10Å の大きさとなる。再結晶完了近傍では再結晶粒内にほぼ全面に析出するようになる。面強度は、再結晶の進行とともに {222}, {332} が増加し, {200}, {110} は減少し, {211} もわずかに減少する。再結晶完了近傍では {222} が高い傾向を示し、その後減少するが六方晶析出物が認められるころより減少の傾向は停止する。立方晶から六方晶への変化は析出物の外観からは判別しにくく (Photo. 3 (c)), 回折像より区別しうる。六方晶 AIN は 660°C あたりより外形も明確になりしだいに粗大化する (Photo. 3 (d))。再結晶集合組織は Fig. 19 に示すようなもので {554} <225> + {111} <011> を主方位とするものである。Fig. 19 で示される集合組織をここでは A 型としておく。

(ii) Steel LA, 予備熱処理なし, 加熱速度 560°C まで 720°C/hr 以後 30°C/hr (720°C → 30°C/hr)

Fig. 5 に示すように析出物が認められるまえに再結晶

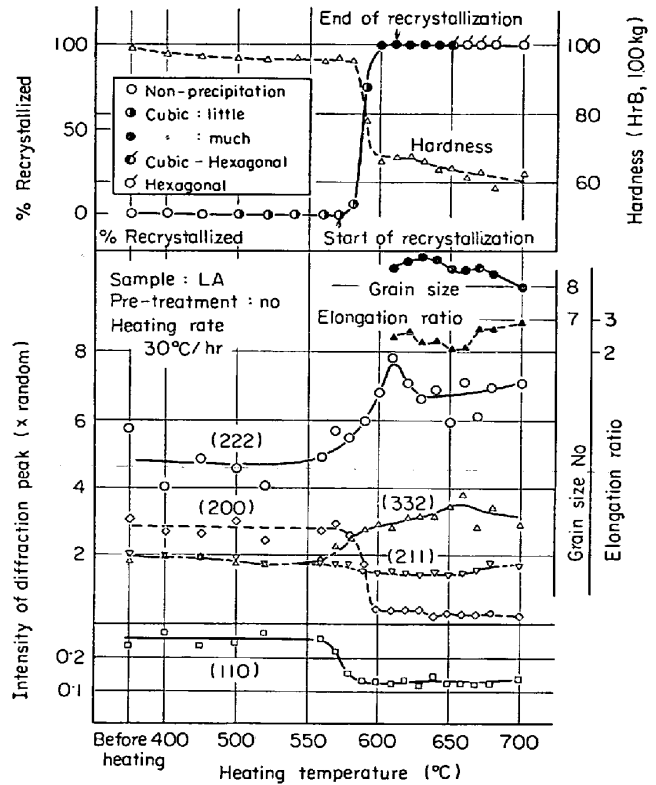


Fig. 4. Change of precipitates, diffracted pole intensity, % recrystallized, hardness, grain size, and its elongation ratio during continuous heating (steel LA, no pretreatment, 30°C/hr).

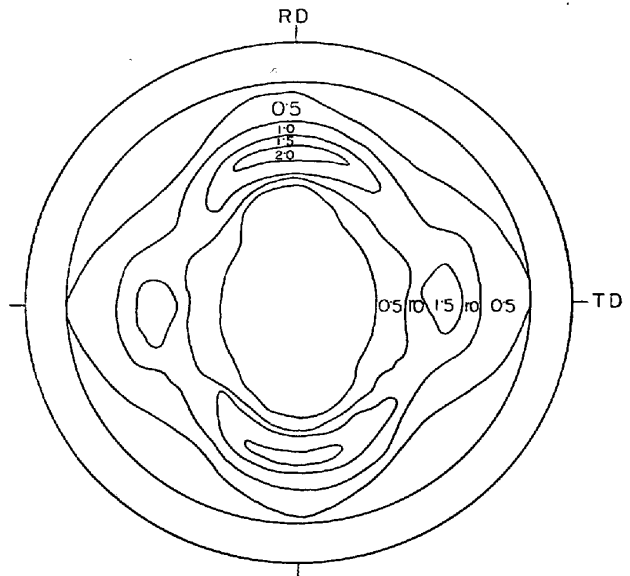
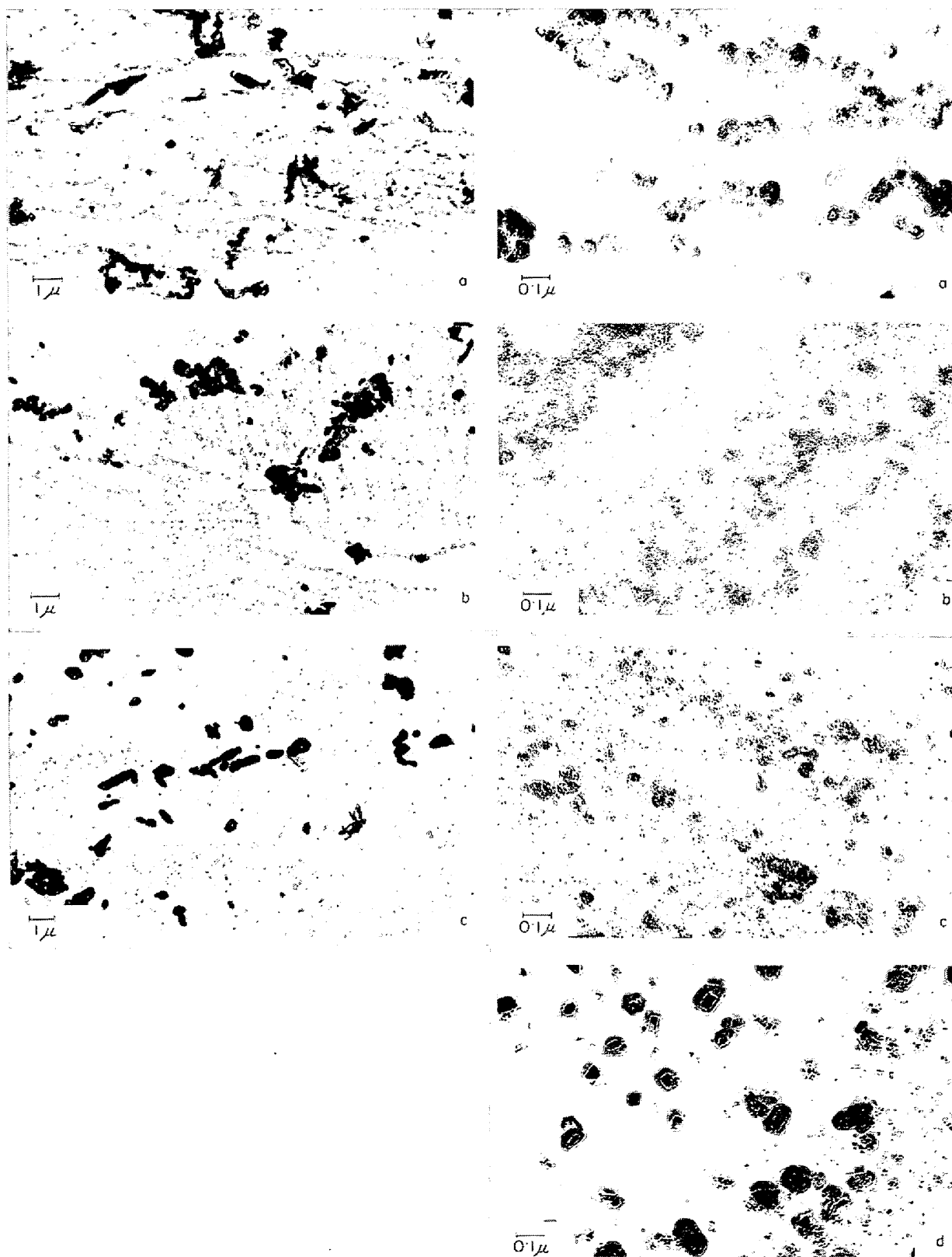


Fig. 19. {200} pole figure at 700°C after complete recrystallization, steel LA, no pretreatment, 30°C/hr.

がはじまり、70%程度再結晶が進行したところで一時再結晶が停止する。この間に未再結晶部粒界あるいは deformation band 上で立方晶析出物が増加するが再結晶粒内への析出は少ない (Photo. 4 (a), (b))。620°C あた



- (a) Cubic precipitates in the unrecrystallized region immediately after the beginning of recrystallization (at 570°C)
 (b) Cubic precipitates in recrystallized grains during recrystallization
 (c) Fine hexagonal precipitates immediately when cubic precipitates have changed
 (d) Coarse hexagonal precipitates

Photo. 3. Change of precipitates by extraction replica methods during continuous heating, steel LA, no pretreatment, 30°C/hr.

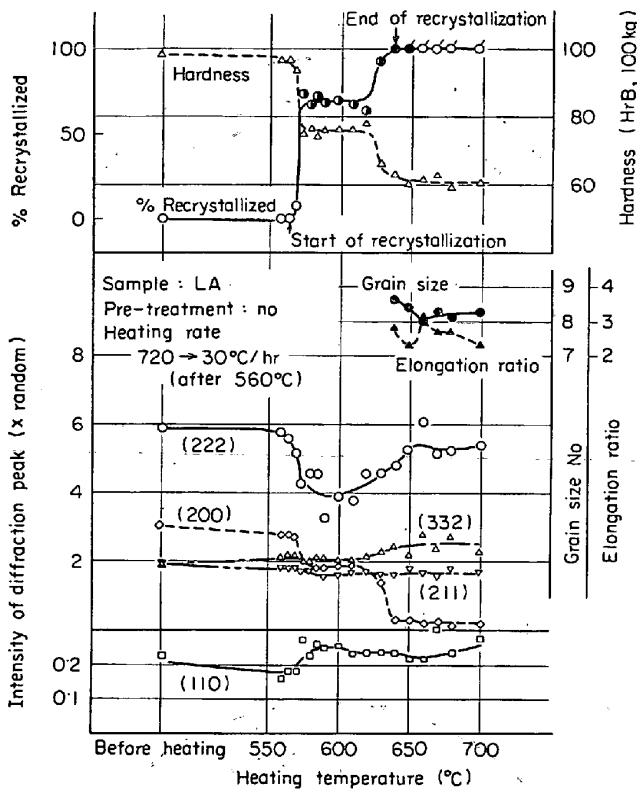


Fig. 5. Change of precipitates, diffracted pole intensity, % recrystallized, hardness, grain size, and its elongation ratio during continuous heating (steel LA, no pretreatment, 720→30°C/hr).

りより粒内への析出も多くなり、640°Cで再結晶が完了する。このころになると粒内にも析出物が多くなる (Photo. 4 (c)). 650°Cあたりより六方晶析出物も認められるようになり析出物も 40 Å 程度になる。六方晶 AlN はその後粗大化してゆく。面強度は再結晶初期では {222} が減少し {110} が増加するが後期には {222}, {332} の増加が認められる。{200} は再結晶分率に対応し再結晶初期に減少し、再結晶停止時には変化がなく再結晶の完了で減少する。再結晶時の集合組織は Fig. 20 (a), (b), (c) に示すように変化し、A型より弱い集積度をもつものとなる。このような再結晶集合組織をB型としておく。

(iii) Steel LA, 予備熱処理：熱延板 600°C×2 hr, 加熱速度 720→30°C/hr

析出処理による析出物はほとんど認められず Fig. 6 に示すように (ii) に類似した再結晶挙動となる。

(iv) Steel LA, 予備熱処理：熱延板 650°C×20 min, 加熱速度 720→30°C/hr

熱延板の析出処理により粒内に多くの立方晶析出物が認められる。Fig. 7 に示すように再結晶は比較的低温 (550°C) から始まり、再結晶は 95~99% 進行したところで (575°C) 一時停止し、630°Cあたりで完了する。再結晶時に {222}, {332}, {200} が減少し {110} が増

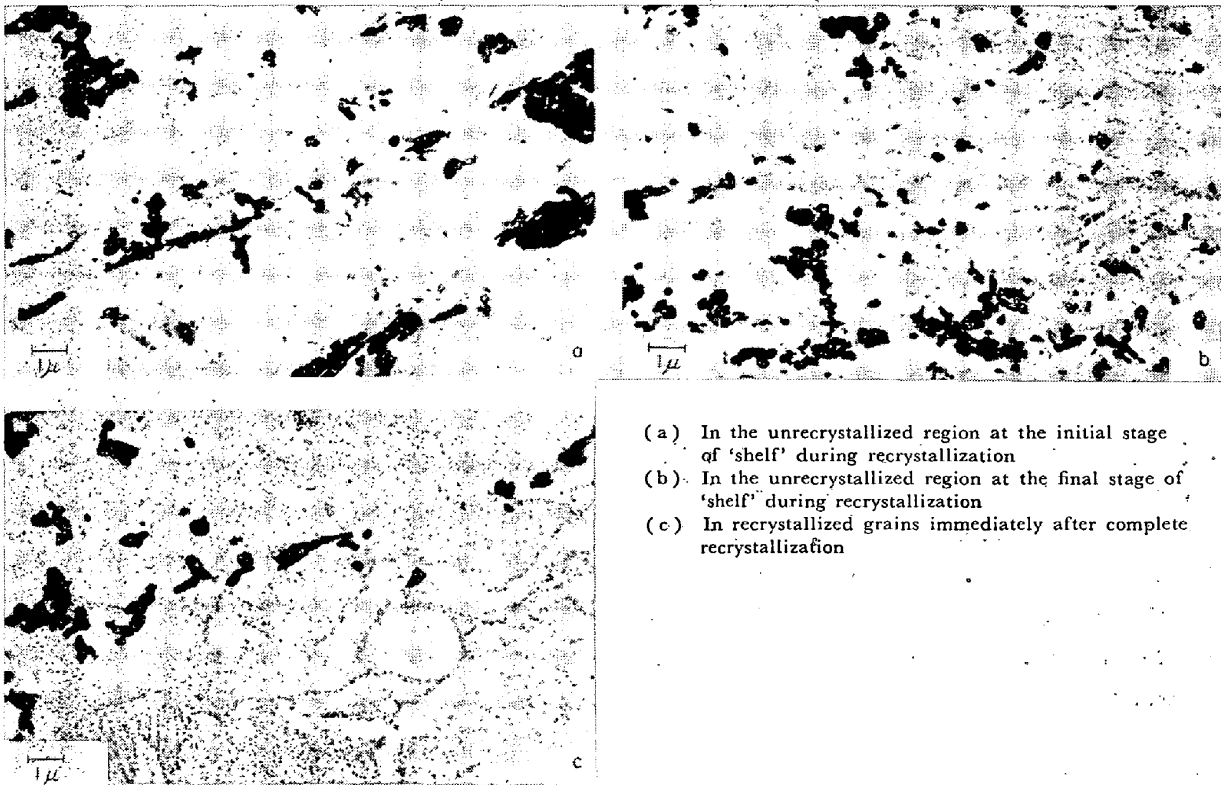


Photo. 4. Change of precipitates by extraction replica methods during continuous heating, steel LA, no pretreatment, 720→30°C/hr.

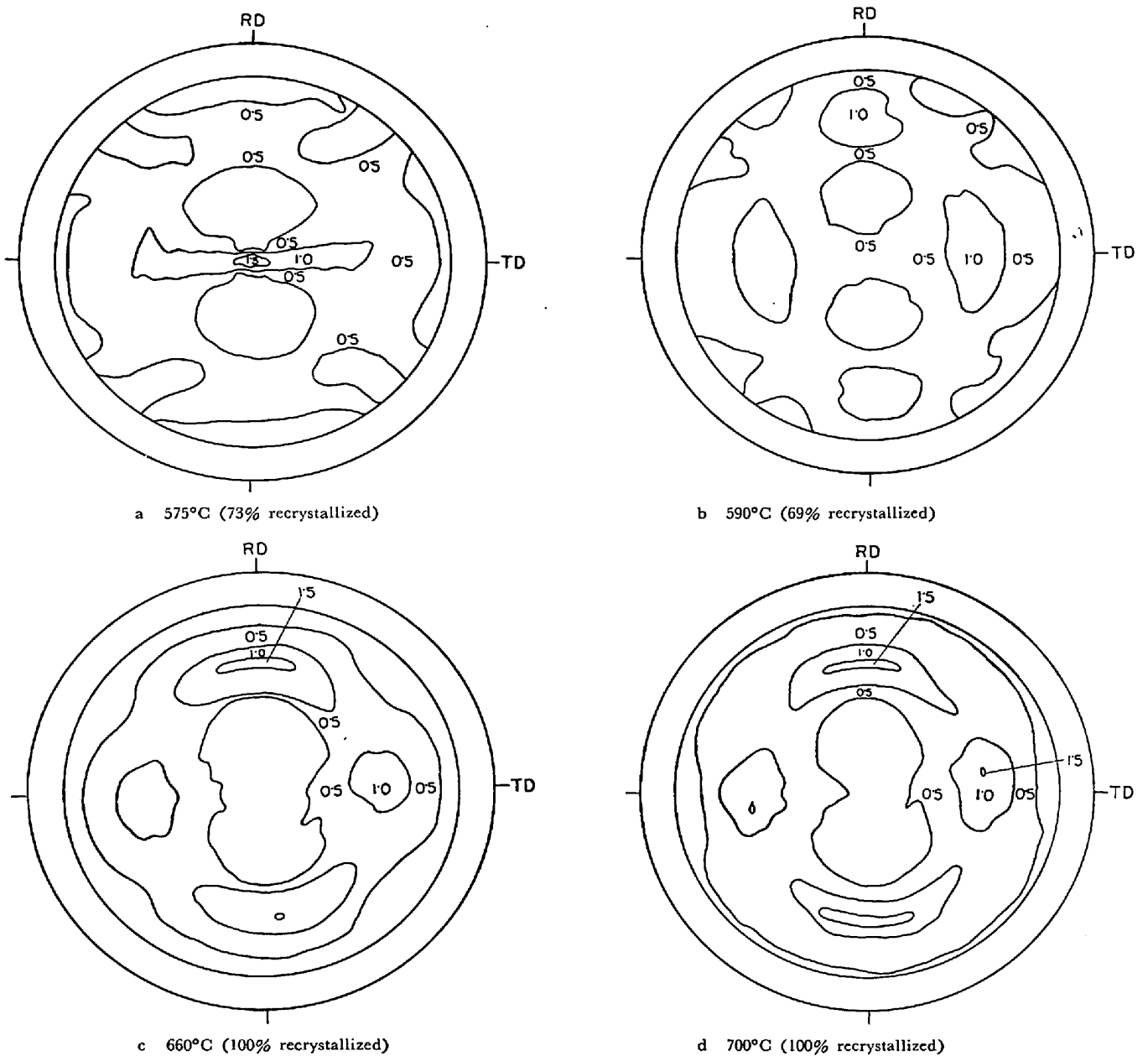


Fig. 20. Change of {200} pole figure during recrystallization and after complete recrystallization, steel LA, no pretreatment, 720→30°C/hr.

加する。{200} は再結晶完了時にさらに減少する。立方晶析出物ははじめからある程度の大きさ (50~100 Å) であり, 575°C あたりより六方晶に変化し, 再結晶完了近傍よりしだいに粗大化する。再結晶粒は細かく (粒度 No 10~10.5) アルミニウムキルド鋼板を特徴づける再結晶挙動はみられない。再結晶集合組織は B 型である。

(v) Steel LA, 予備熱処理: 冷延板 500°C×2hr, 加熱速度 720→30°C/hr

冷延後の析出処理により圧延粒界あるいは deformation band に立方晶析出物が認められるがその量は多くはない。Fig. 8 および Photo. 5 (a), (b) に示すように

再結晶粒があらわれるころよりしだいにその量が増加し析出と再結晶が競合するようになる。再結晶進行時に {222}, {332} が増加し, {200}, {211} が減少する。再結晶完了近傍では {222} が高い値を示す。再結晶粒はかなり粗大化し, Fig. 21 (a), (b) のような {111}〈011〉が発達した再結晶集合組織を示す。

(vi) Steel LA, 予備熱処理なし, 加熱速度 720°C/hr

Fig. 9 に示すように立方晶析出物は 560°C あたりより析出するが, Photo. 6 (a) に示すように析出があまり進行しないうちに再結晶が進行する。再結晶粒内での析出も遅く再結晶完了近くなっても析出量は少ない (Photo.

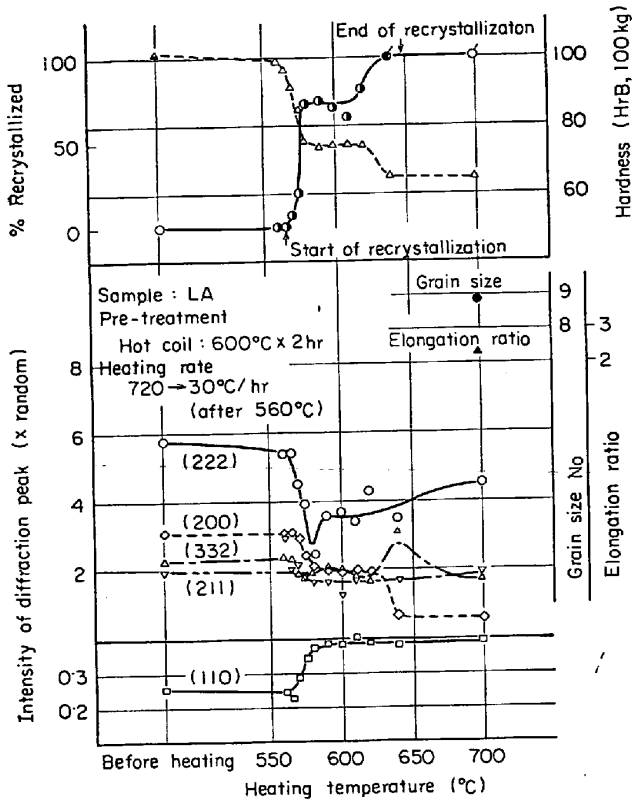


Fig. 6. Change of precipitates, diffracted pole intensity, % recrystallized, hardness, grain size and its elongation ratio during continuous heating (steel LA, 600°C x 2hr in hot strips, 720 → 30°C/hr).

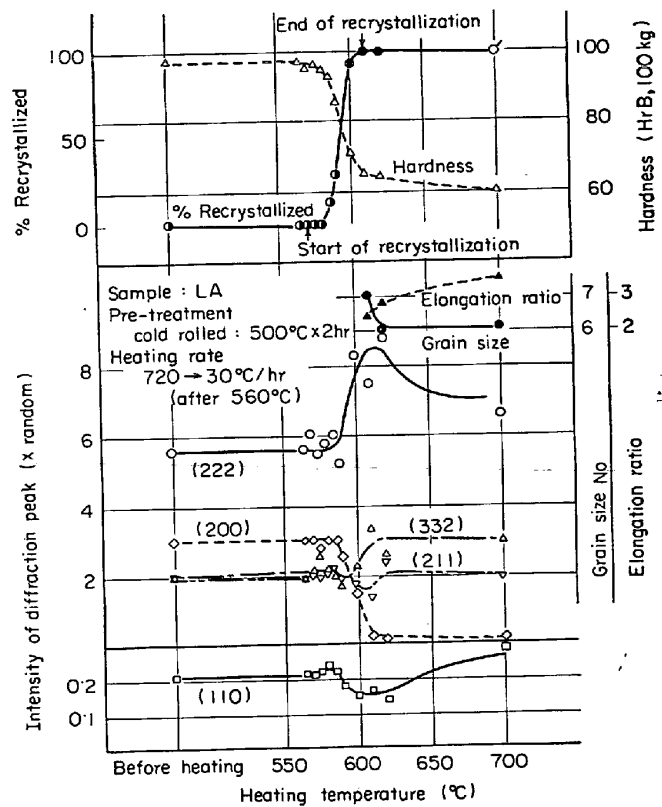


Fig. 8. Change of precipitates, diffracted pole intensity, % recrystallized, hardness, grain size, and its elongation ratio during continuous heating (steel LA, 500°C x 2hr in cold-rolled strips, 720 → 30°C/hr).

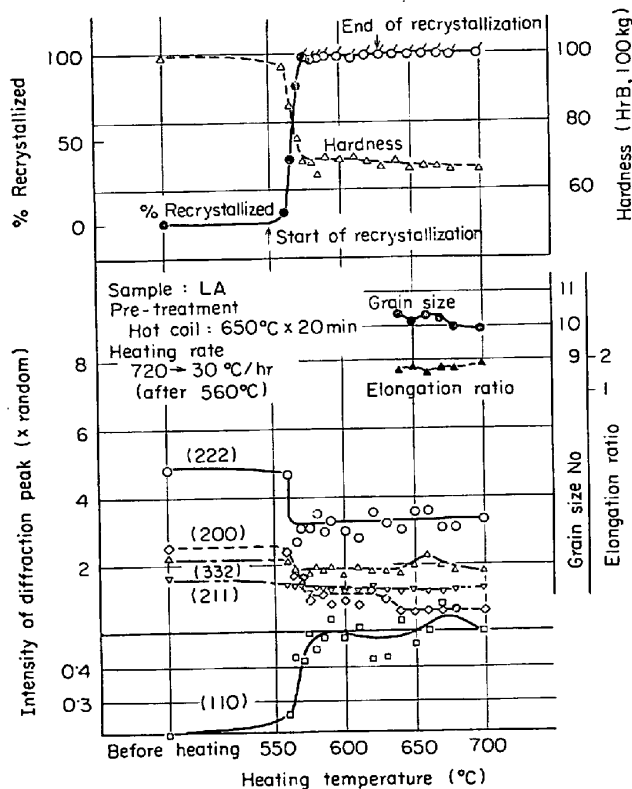


Fig. 7. Change of precipitates, diffracted pole intensity, % recrystallized, hardness, grain size, and its elongation ratio during continuous heating (steel LA, 650°C x 30 min in hot strips, 720 → 30°C/hr).

6 (b)). 700°C 程度で立方晶析出物が多く析出するが六方晶 AlN は認められず再結晶も完了していない。再結晶時に {222}, {200} は減少し, {110} が増加し, 再結晶集合組織は B 型を示す。

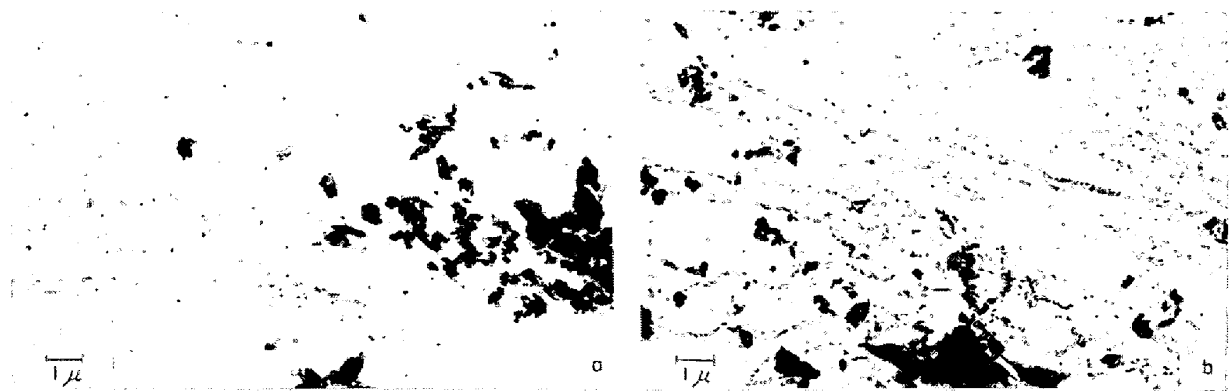
(vii) Steel LA, 予備熱処理: 熱延板 600°C x 2 hr, 加熱速度 720°C/hr

熱延板での析出処理による析出物は (iii) と同様きわめてわずかの量であり, Fig. 10 に示すように (vi) と類似の再結晶挙動をするが, 析出が遅れ全体の変化が高温側へ移行している。

(viii) Steel LA, 予備熱処理: 冷延板 500°C x 2 hr, 加熱速度 720°C/hr

冷延後の析出処理による析出状況は (v) と同様であり Fig. 11 に示すように 610°C あたりより再結晶が開始し, 650°C で 90% 程度再結晶が進行する。このとき {332} の増加および {200} の減少となるが {222} は特別の変化はない。再結晶は 90% 進行後一時停止し, 再結晶粒内では立方晶析出物が増加するが 700°C でも六方晶 AlN は認められない。再結晶集合組織は Fig. 22 のように {112} < 011 > 方位が残ったものになっている。

(ix) Steel HA, 予備熱処理なし, 加熱速度 30°C/hr



(a) At the initial stage of recrystallization

(b) At the final stage of recrystallization

Photo. 5. Change of precipitates by extraction replica methods during continuous heating, steel LA, 500°C/2hr in cold-rolled strips, 720→30°C/hr.

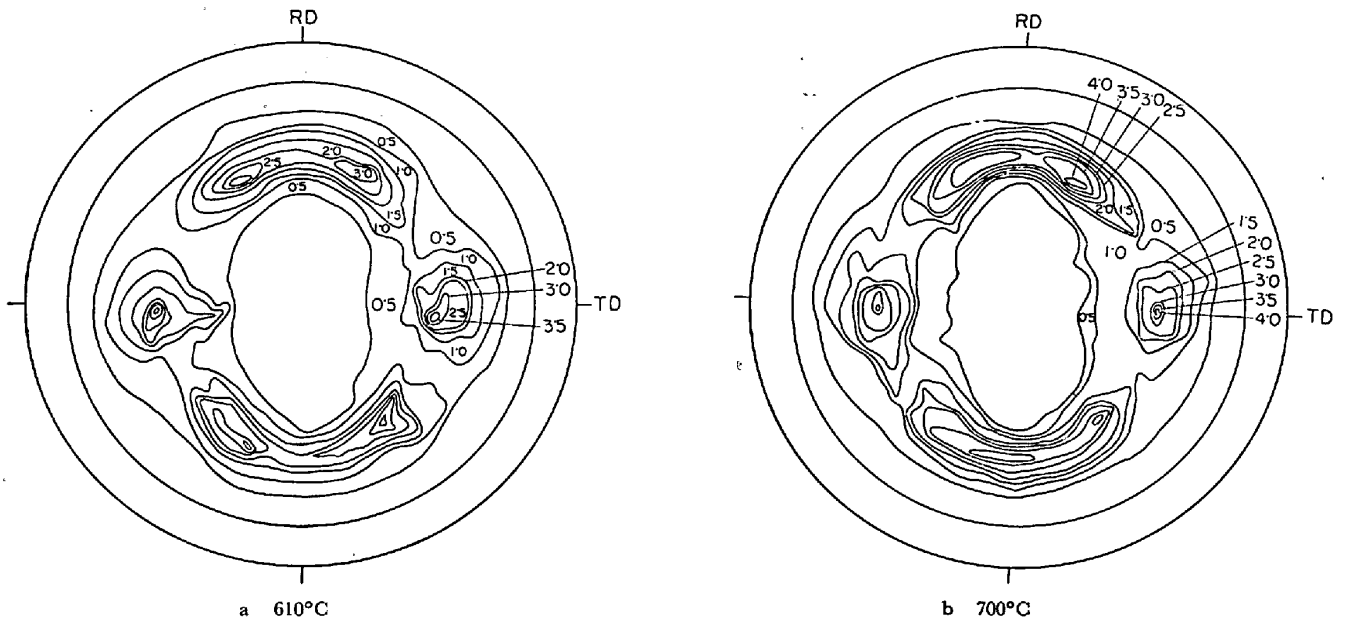


Fig. 21. {200} pole figure after complete recrystallization, steel LA, no pretreatment, 720→30°C/hr.

Fig. 12 に示すように立方晶析出物は 450°C あたりより析出を開始し再結晶開始直前ではその量は多くなる。560°C あたりより再結晶が急激に進行し、再結晶粒内にも多数析出する。再結晶時には{222}, {332}が増加し、{200}, {110}, {211}が減少する。立方晶析出物は列状からランダム化するような析出状況で 610°C あたりより六方晶 AlN に変化してゆく。再結晶粒は比較的細かい。再結晶集合組織はA型である。

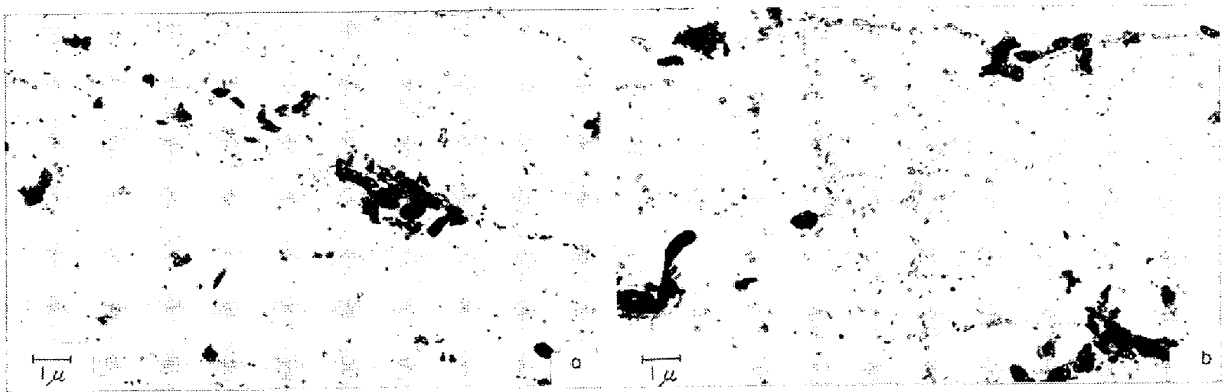
(x) Steel HA, 予備熱処理なし, 加熱速度720→30°C/hr

Fig. 13 に示すように 560°C あたりより立方晶析出物が析出し、570°C あたりより再結晶粒が認められるようになるが未再結晶部粒界あるいは deformation band への析出が進行し再結晶核およびその成長は抑制され、585°C あたりより急激に再結晶が進行し 600°C で完了

する。再結晶粒内には立方晶析出物が多く析出する。六方晶 AlN は 600°C あたりより認められる。面強度は再結晶時に{222}, {332}が増加し、{200}, {110}が減少する。そして再結晶完了近傍で高い値を示すがその後急激に減少している。再結晶集合組織は Fig. 23 のように A + {111}⟨011⟩ 型のものとなっている。

(xi) Steel HA, 予備熱処理: 熱延板 600°C × 2 hr. 加熱速度 720→30°C/hr

熱延板での析出処理により結晶粒内には多くの立方晶析出物が認められる。Fig. 14 に示すように再結晶は565°C あたりより急激に進行し、再結晶完了近くの580°C あたりより六方晶 AlN が認められるようになる。面強度は再結晶進行時に{222}, {200}が減少し、{332}, {110}が増加する。しかし再結晶完了近くより{222}が増加し、{110}が減少する。再結晶集合組織はA型である。



(a) At the initial stage of recrystallization

(b) At the final stage of recrystallization

Photo. 6. Change of precipitates by extraction replica methods during continuous heating, steel LA, no treatment, 720°C/hr.

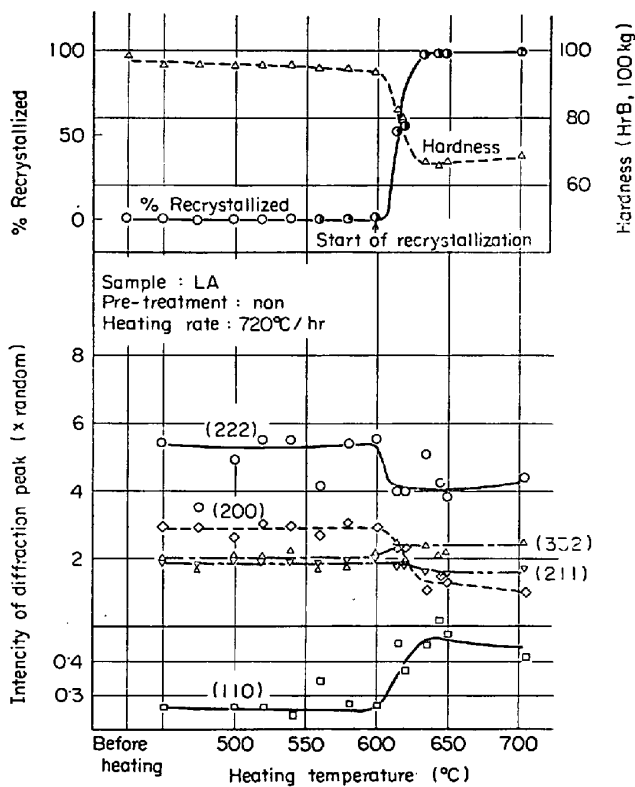


Fig. 9. Change of precipitates, diffracted pole intensity, % recrystallized, hardness, grain size, and its elongation ratio during continuous heating (steel LA, no pretreatment, 720°C/hr).

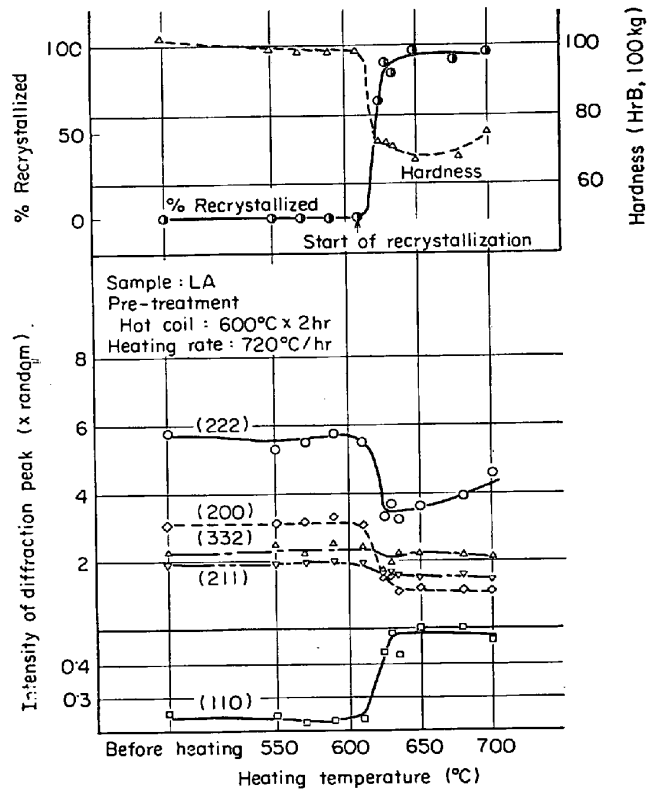


Fig. 10. Change of precipitates, diffracted pole intensity, % recrystallized, hardness, grain size, and its elongation ratio during continuous heating (steel LA, 600°C x 2hr in hot strips, 720°C/hr).

(xii) Steel HA, 予熱処理 : 冷延板 500°C x 2hr, 加熱速度 720→30°C/hr

冷延後の析出処理により圧延粒界あるいは deformation band に比較的多くの立方晶析出物が認められる。Fig. 15 に示すように再結晶粒は 570°C あたりより認められるようになるが再結晶の進行は抑制され析出が進行する。そして析出がある程度進んだ 580°C あたりより急激に再結晶が進行し 590°C で完了する。再結晶粒

内には多くの立方晶析出物が認められ 600°C より六方晶 AlN が認められるようになる。再結晶時に {222}, {332} が増加し, {200}, {211} が減少する。再結晶完了時に {222} が高いがその後やや減少する。再結晶集合組織は A 型である。

(xiii) Steel HA, 予備熱処理なし, 加熱速度 720°C/hr

Fig. 16 に示すように立方晶析出物は 500°C あたり

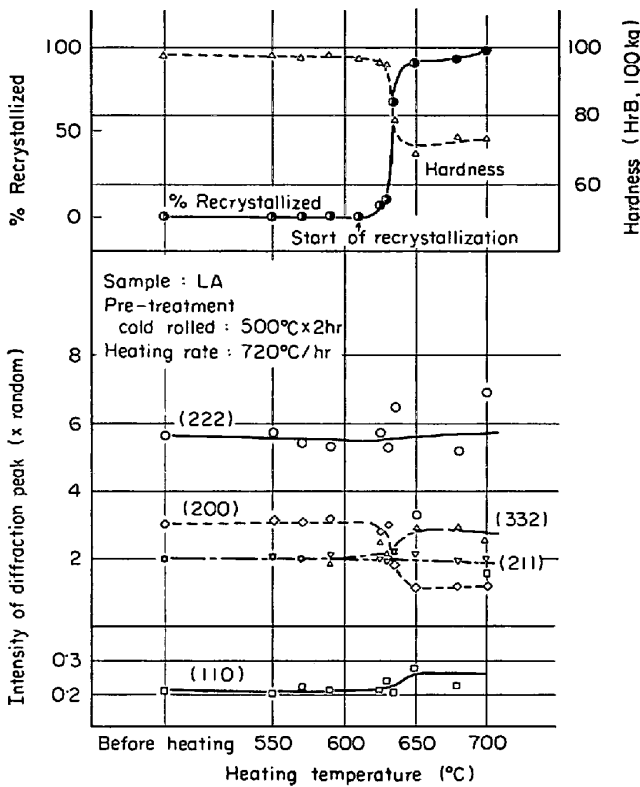


Fig. 11. Change of precipitates, diffracted pole intensity, % recrystallized, hardness, grain size, and its elongation ratio during continuous heating (steel LA, 500°C x 2hr in coldrolled strips, 720°C/hr).

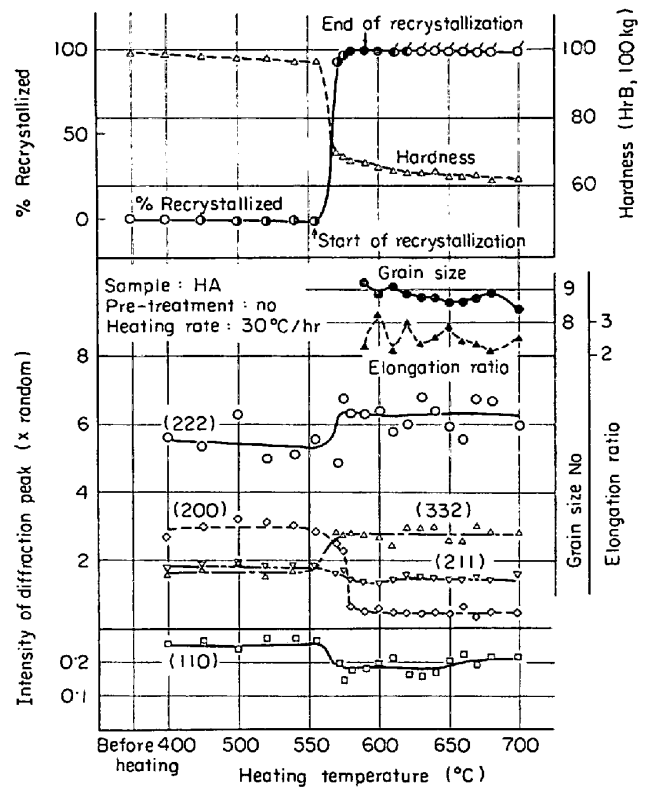


Fig. 12. Change of precipitates, diffracted pole intensity, % recrystallized, hardness, grain size, and its elongation ratio during continuous heating (steel HA, no pretreatment, 30°C/hr).

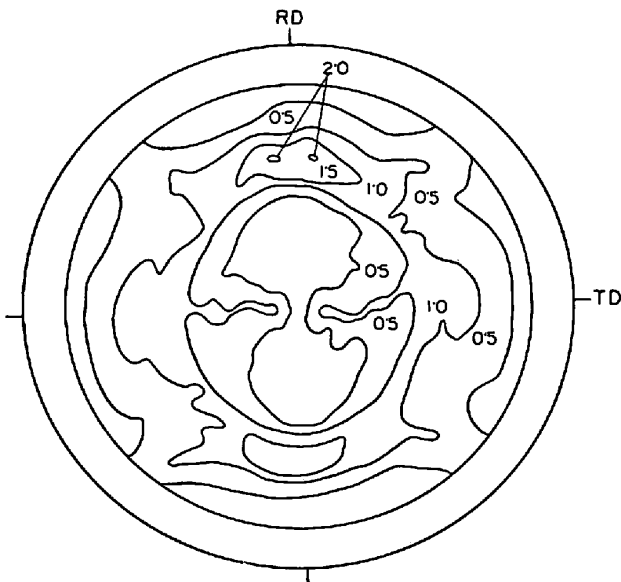


Fig. 22. {200} pole figure at 700°C (92% recrystallized), steel LA, 500°C x 2hr in coldrolled strips, 720°C/hr.

よりわずかに認められるようになり、しだいに増加する。再結晶粒は 615°C あたりより認められるが 635°C までは未再結晶部での析出が増加し再結晶の進行がおさ

えられる。その後急激に再結晶が進行するが 700°C でも再結晶は完了しない。六方晶 AIN は 650°C あたりより認められるようになる。再結晶時の面強度は {200} が減少するのみでほかの面強度はあまり変化しない。

(xiv) Steel HA, 予備熱処理: 熱延板 600°C x 2 hr, 加熱速度 720°C/hr

熱延板での析出状況は (xi) と同様である。Fig. 17 に示すように再結晶は 590°C からゆつくり進行する。六方晶 AIN は 655°C より認められるが、全体としてゆつくりした析出状況である。{222} は再結晶初期に減少し、後期に増加する。また {200}, {211} は減少し, {110}, {332} は増加する。B型の集合組織を示す。

(xv) Steel HA, 予備熱処理: 冷延板 500°C/2 hr, 加熱速度 720°C/hr

冷延後の析出処理による析出状況は (xii) と同様である。Fig. 18 に示すように再結晶は 610°C あたりより開始し再結晶の進行とともに析出物も増加する。面強度は {200} が減少する以外ほかの面の変化は少ない。A型の集合組織を示す。

以上のような結果を整理したのが Table 4 でありお

Table 4. Summary on recrystallization behavior during continuous heating.

Steel	Heating rate (°C/hr)	Pretreatment (*1)	Recrystallization temperature (°C)				Precipitates		
			At 50% recrystallized	Beginning	End	Interval of 'shelf' (% recrystallized)	Cubic		Hexagonal
							Beginning	End	Beginning
LA (Sol. N=63ppm; Sol. Al=380ppm)	30	N	575	570	610		500°C	660°C	650°C
	720→30 (*2)	N	575	565	640	575~620 (70)	575	660	650
		H	575	565	(650)	580~620 (70~75)	(Little)	650	640
		H'	565	(550)	630	575~620 (95~100)	(Much)	610	575
		C	595	570	610		(Medium)	(610~700)	(610~700)
	720	N	615	600	>700	630~>700 (98)	560	>700	>700
		H	625	610	>700	630~>700 (90~95)	(Little)	>700	>700
C		635	610	>700	650~>700 (90~95)	(Medium)	>700	>700	
HA (Sol. N=54ppm; Sol. Al=600ppm)	30	N	565	555	590		450	630	610
	720→30 (*2)	N	590	570	600		560	620	610
		H	575	565	600		(Much)	590	580
		C	585	570	590		(Much)	620	600
	720	N	645	615	>700	660~>700 (95~100)	500	>700	650
		H	630	590	655		(Much)	700	660
C		645	610	670		(Much)	700	700	

*1 Pretreatment, N=no pretreatment, H=600°C×2hr in hot strips, H'=650°C×20min in hot strips, C=500°C×2hr in cold-rolled strips.

*2 720°C/hr to 560°C, 30°C/hr thereafter.

もな点をあげるとつぎのようになる。

(1) Al 量が増加すると立方晶，六方晶とも AlN の析出が促進される。

(2) ゆつくりした加熱速度で再結晶前に立方晶析出物が未再結晶部に多く析出した場合，Fig. 4 と Fig. 12 の比較から Al 量の増加で再結晶開始温度は低温側へ移行する。このときの再結晶集合組織は A 型のものとなっている。

(3) 適当な熱処理条件（あるいは適当な加熱速度）の場合，析出と再結晶は競合状態となり再結晶が途中で一時停止する。再結晶が停止している間に未再結晶部で析出が進行し，ある程度析出したとき再結晶は再開し完了する。そして再結晶が比較的初期に停止した場合ほど再結晶後 {222} が高く {200} が低くなり，{111}〈011〉方位の優先的発達がおこり，再結晶も粗大化する。

(4) 加熱速度が速い場合には立方晶析出物が析出する以前あるいはきわめて少ない時期に再結晶が進行する。この場合 {222} が減少し {110} が増加する。このときの再結晶集合組織は B 型である。

(5) 熱延板での析出量が多いほど再結晶時に {222} の減少，{110} の増加があり結晶粒は小さく B 型の集合組織となる。しかし (xi) のような適当量の析出と焼鈍条件の場合には A 型の集合組織となる。

(6) 冷延後の析出処理により再結晶後 {222} の増加，{110} の減少となり，A 型の集合組織となるが，加熱速度の速い場合その傾向は弱くなる。

(7) 再結晶完了近傍で {222} が増加しその後減少するものがある。この変化と立方晶から六方晶への変化に対応しているものも認められた。

このほか再結晶開始時期の薄膜試料を直接観察すると Photo. 7 に示すごとく圧延粒界あるいは deformation band に関係した再結晶粒が多く認められた。すなわち deformation band から再結晶核が発生し (Photo. 7 (a)) 圧延粒界のところで再結晶粒の成長が抑制されているところ (Photo. 7 (b)) がしばしば認められた。

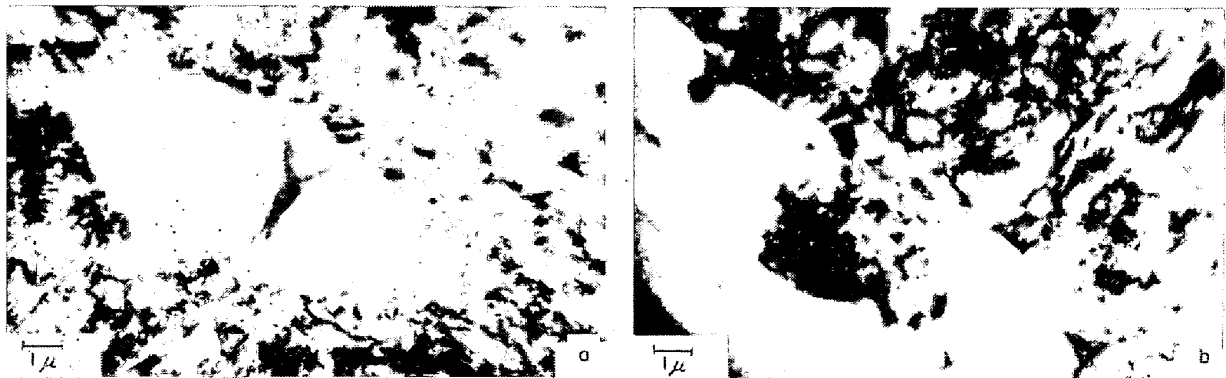
4.2 検討

析出物の析出状況と再結晶挙動とは密接な関係にあることが 4.1 の実験結果からわかる。とくに未再結晶部で

Table 4. Summary on recrystallization behavior during continuous heating.

Steel	Intensity of diffraction peak (Xrandom)							Recrystallization texture	Grain size No (ASTM No)	Elongation ratio	
	Before recrystallization			After recrystallization			(*3)				
	{222}	{200}	{110}	{222}	{200}	{110}	{222}				
LA (Sol. N=63ppm; Sol. Al=380ppm)	4.8	2.8	0.24	6.6	0.30	0.13	Max.	A	8.5	2.5	
	5.8	2.9	0.20	5.3	0.25	0.25	Min.	B	8.3	2.7	
	5.6	3.0	0.25	4.6	0.63	0.39	Min.	B	8.9	2.3	
	4.8	2.5	0.20	3.3	0.63	0.53		B	10.2	1.8	
	5.6	3.0	0.21	7.7	0.13	0.14	Max.	{111}<011>	6.1	3.2	
	5.0	2.9	0.27	(4.4)	(1.25)	(0.47)		B	—	—	
	5.6	3.1	0.24	(3.8)	(1.20)	(0.47)		B	—	—	
	5.5	3.1	0.21	(5.1)	(1.19)	(0.26)		B	—	—	
	HA (Sol. N=54ppm; Sol. Al=600ppm)	5.6	3.0	0.25	6.3	0.46	0.19		A	8.8	2.6
		5.5	2.7	0.22	5.2	0.25	0.18	Max.	A + {111}<011>	7.3	2.6
5.5		3.0	0.23	7.0	0.16	0.24	Min.	A		7.8	3.1
5.0		3.0	0.20	6.2	0.44	0.22	Max.	A		8.5	2.6
5.6		2.9	0.25	(5.5)	(0.74)	(0.25)		A	—	—	
5.4		3.1	0.24	4.8	0.91	0.36	Min.	B	9.3	2.4	
5.4		3.0	0.22	5.4	0.50	0.21		A	7.9	3.0	

*3 Max.=When a maximum (or peak value) is shown in the {222} intensities through the recrystallization, during or after.
Min.=When a minimum (or valley value) is shown in the {222} intensities through the recrystallization, during and after.



(a) Deformation band and a recrystallized grain with {111}<011> orientation
(b) Grain boundary and a recrystallized grain

Photo. 7. A recrystallized grain originated in the deformed matrix at the early stage of recrystallization, steel LA, no treatment, 30°C/hr.

の析出状況により再結晶挙動は大きな影響をうけ、再結晶集合組織は {554}<225>+{111}<011> を主体にしたもの (A型)、A型の集積度が弱くなり {hkl}<001> がA型よりやや増加した全体として弱い集積度のもの (B型) および {111}<011> に強い集積度をもつものに大別することができる。

(1) A型集合組織について

この集合組織が形成される場合の析出状況は再結晶前に未再結晶部粒界あるいは deformation band に析出物が多く析出した場合に相当し、熱延板での析出処理のない場合 (あるいはきわめて少ない析出量) で、加熱速度の遅いときあるいは冷延後未再結晶部への析出処理

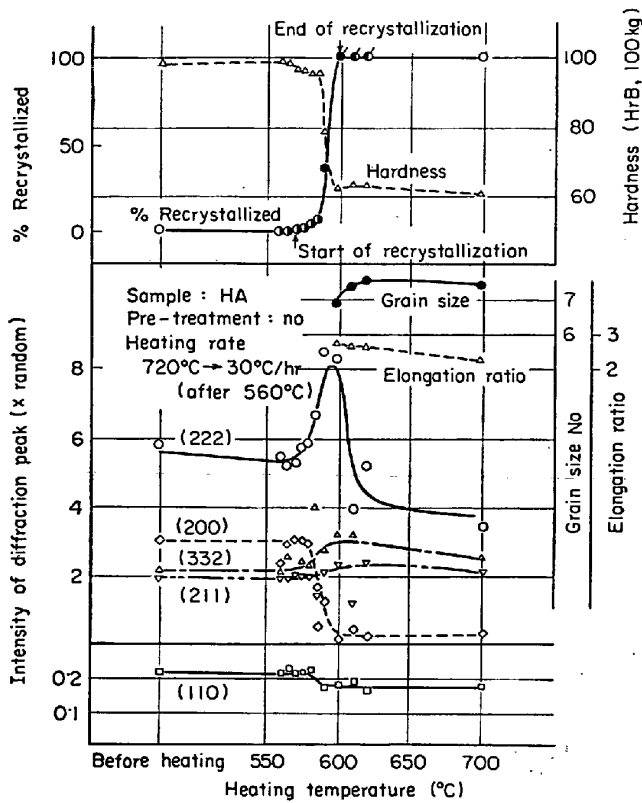


Fig. 13. Change of precipitates, diffracted pole intensity, % recrystallized, hardness, grain size, and its elongation ratio during continuous heating (steel HA, no pretreatment, 720→30°C/hr).

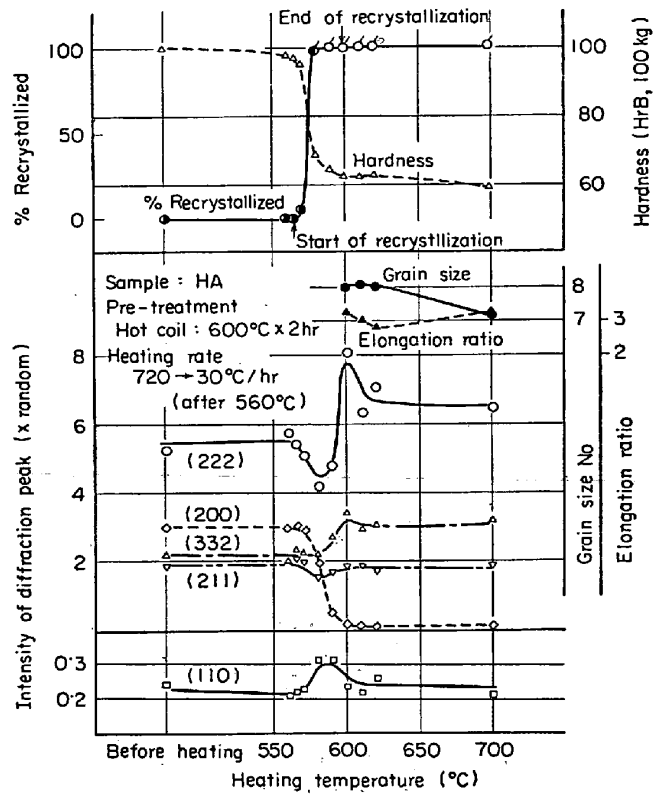


Fig. 14. Change of precipitates, diffracted pole intensity, % recrystallized, hardness, grain size, and its elongation ratio during continuous heating (steel HA, 600°C×2hr in hot strips, 720→30°C/hr).

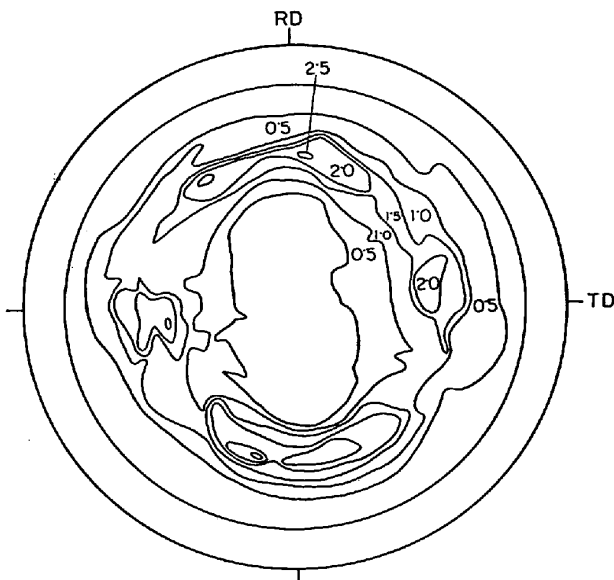


Fig. 23. {200} pole figure at 600°C immediately after complete recrystallization, steel HA, no pretreatment, 720→30°C/hr.

をおこなったときに形成される。圧延粒界あるいは deformation band のような析出サイトの存在により立

方晶析出物の析出が促進されることは Fig. 1, Photo. 1, 2 の熱延板と冷延板での析出状況および加熱速度の違いの場合 (Fig. 4, Photo. 3) と速い場合 (Fig. 9, 6) の析出状況を比較すれば明らかである。このように再結晶まえに析出物が圧延粒界あるいは deformation band に多く析出する。また Fig. 4, Photo. 3 および Fig. 12 からわかるように Al 量の多いほど低温度から析出が開始し、再結晶開始温度も低くなっている。そして Photo. 3 (a) からわかるように再結晶開始前後になると析出量が多くなるとともにその大きさもやや成長し、その形状もわずかに認められるようになり、電子線回折でも最強線がしばしば確認されるようになる。このように Al 量が増加すると析出もより速く、したがってその成長も速い。このことに対応して再結晶温度も低下することから、転位の移動およびサブグレイン形成を抑制し、したがって再結晶核の発生をおさえる析出物はきわめて微細なものであり、数 10Å 以下と推定される。微細な析出物が成長し転位の移動に対する抑制作用が減少するとき再結晶核の発生が容易になると考えられる。再結晶核の発生

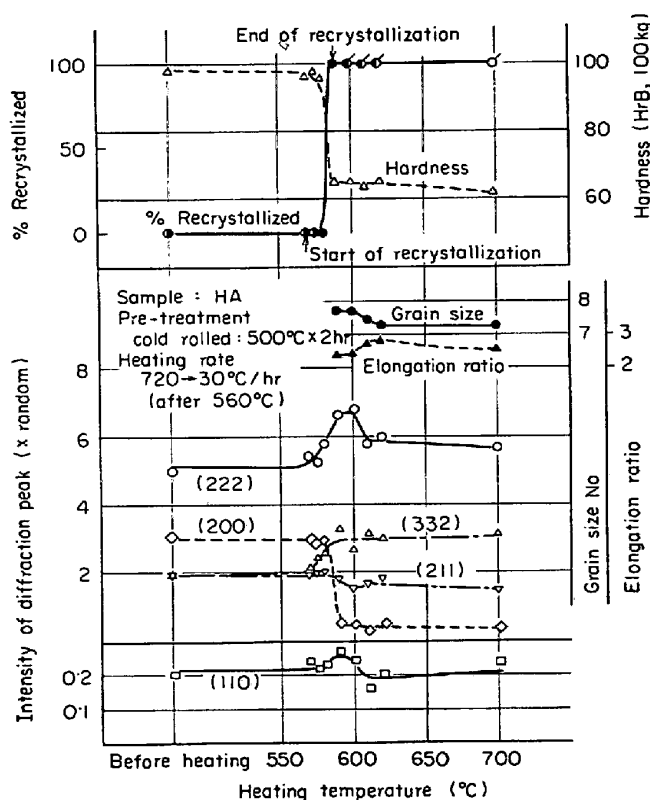


Fig. 15. Change of precipitates, diffracted pole intensity, % recrystallized, hardness, grain size, and its elongation ratio during continuous heating (steel HA, 500°C×2hr in cold-rolled strips, 720→30°C/hr).

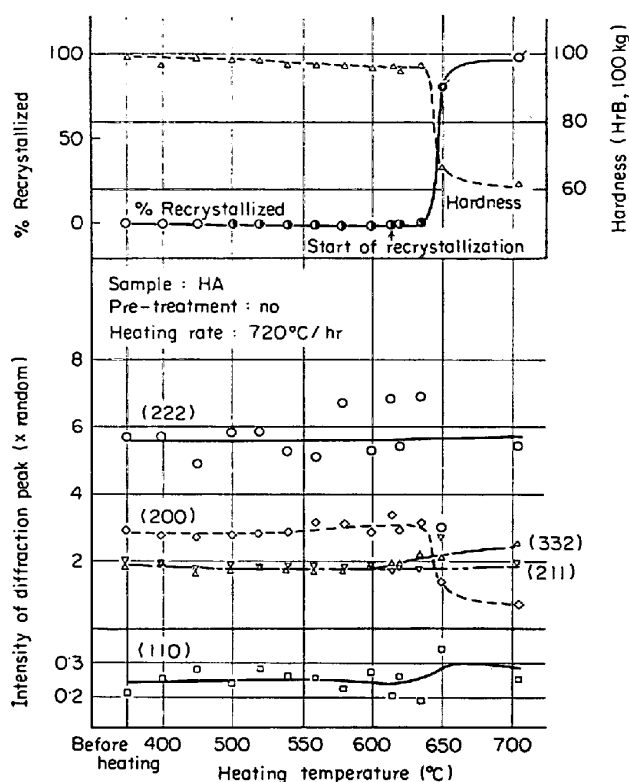


Fig. 16. Change of precipitates, diffracted pole intensity, % recrystallized, hardness, grain size, and its elongation ratio during continuous heating (steel HA, no pretreatment 720°C/hr).

場所は明らかでないが析出が速く行なわれ、早く臨界径に達すると考えられる圧延粒界およびdeformation bandが核発生位置になることが考えられる。Photo. 7(a)に示すような deformation band に関係した再結晶粒が認められるのはこのような推測のうらづけとなる。しかし Photo. 7(b)のように圧延粒界は再結晶粒の成長を阻止する場合もあることを考えると、deformation bandとは区別して考えることが必要である。再結晶核は析出物によりその発生が抑制され、析出物による抑制作用のうちかつた再結晶核は特定のものでこの再結晶核がまだ回復の十分進んでいないマトリックス中に成長することが考えられる。立方晶析出物が認められる条件では再結晶前のマトリックスは整理されたサブグレングが少なく回復がかなり遅い。回復の遅れはこれまで薄膜の直接観察から確認されているところである²¹⁾³⁵⁾。析出物の抑制作用の結果生ずる再結晶粒は {554}⟨225⟩, {111}⟨011⟩ を中心にしたものとなつている。この理由はよくわからないが、上記の方位をもつ deformation band が多く、比較的速く析出物の抑制効果を脱するか、そのような方位は析出物の抑制効果が少ないかして早期に再結晶核が発

生し、⟨110⟩ 軸に関する 25~36° の回転あるいは⟨111⟩ 軸 30° の回転関係を満足する変形マトリックス中へ優先成長することが予想される。{554}⟨225⟩再結晶粒が上記の回転関係を満たす変形マトリックスは {112}⟨110⟩ には圧延方向 (RD) から板面法線 (ND) へ 60° の位置にある ⟨110⟩ 軸に関する 35° の回転であり、{111}⟨110⟩ には ND⟨111⟩ 軸 30° の回転でえられる {111}⟨112⟩ も {554}⟨225⟩ とわずか 5° 程度異なるのみであり変形マトリックスの {112}⟨110⟩ あるいは {111}⟨110⟩ 中へは {554}⟨225⟩ で代表される再結晶粒が発達しやすい。また {111}⟨011⟩ 再結晶粒は ND⟨111⟩ 軸まわり 30° の回転関係をもつ {111}⟨112⟩ 方位の変形マトリックス中へ発達することが考えられる。DILLAMORE³⁶⁾ は ⟨110⟩ 軸まわり 20~60° の回転関係にあるものまで考え {554}⟨225⟩ の再結晶粒は {100}⟨011⟩ 方位の変形マトリックス中へは板面内で RD と直角な方向 (TD) にある ⟨110⟩ 軸のまわり 60° の回転関係で発達する可能性を、また {111}⟨011⟩ 方位の再結晶粒に対しては {112}⟨110⟩ 方位のマトリックス中へは RD⟨110⟩ 軸 20° の回転、{100}⟨011⟩ 方位には RD⟨110⟩ 軸 55° の回転で

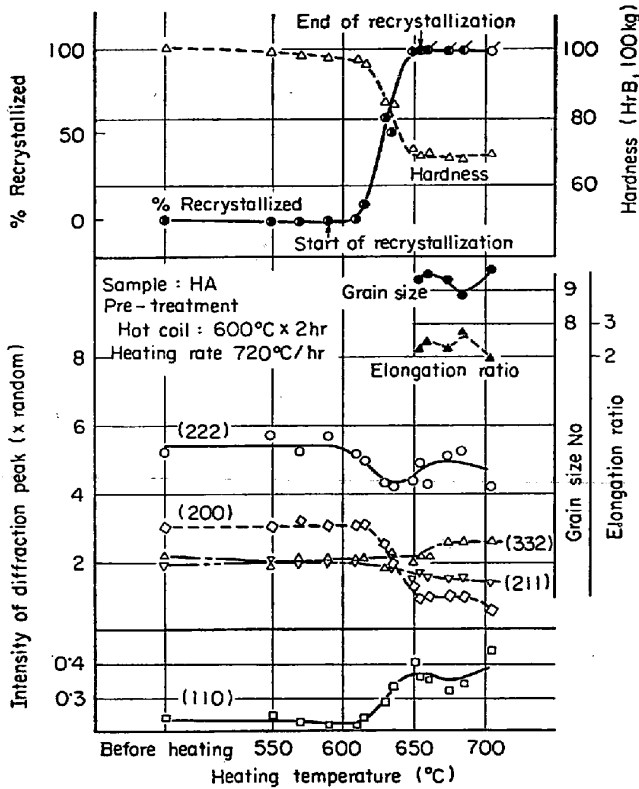


Fig. 17. Change of precipitates, diffracted pole intensity, % recrystallized, hardness, grain size, and its elongation ratio during continuous heating (steel HA, 600°C×2hr in hot strips, 720°C/hr).

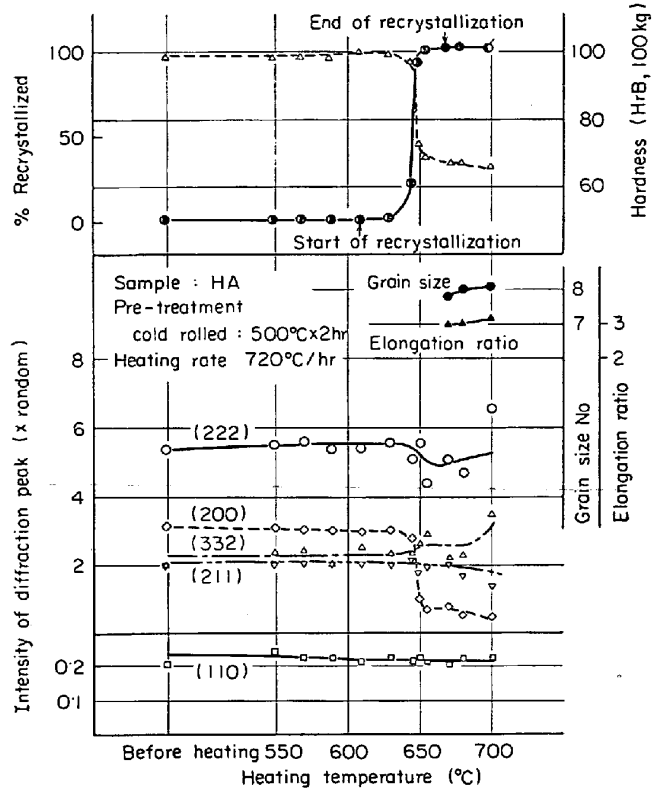


Fig. 18. Change of precipitates, diffracted pole intensity, % recrystallized, hardness, grain size, and its elongation ratio during continuous heating (steel HA, 500°C×2hr in cold-rolled strips, 720°C/hr).

発達する可能性を示した。DUNN ら³⁷⁾の結晶境界エネルギーと回転角との関係から $\langle 110 \rangle$ 軸では $20 \sim 30^\circ$ の回転角でエネルギー最大となりこの角度よりずれるとそのエネルギーは減少することから考えると、 $\{100\}\langle 011 \rangle$ 変形マトリックス中への発達はいずれも $\langle 110 \rangle$ 軸に関して 60° あるいは 55° であり、 $\{112\}\langle 011 \rangle$ 、 $\{111\}\langle 110 \rangle$ 、 $\{111\}\langle 112 \rangle$ の変形マトリックス中への発達より不利なことが考えられる。このことは Fig. 5, 6 の再結晶停止時の再結晶分率が $70 \sim 80\%$ であるにもかかわらず $\{200\}$ 面強度は再結晶前と完了後の差の $30 \sim 40\%$ 程度しか減少せず再結晶完了時に $60 \sim 70\%$ 減少すること、すなわち再結晶後半に $\{200\}$ 面強度の減少が多いことに対応すると考えられる。

なお析出物による再結晶核の発生抑制作用のため再結晶粒は再結晶完了時点ですでに比較的大きい。また再結晶完了後粒成長は少ないがこれは析出物による粒界阻止作用によると考えられる。

(2) $\{111\}\langle 011 \rangle$ 方位に高い集積度をもつ場合

未再結晶部への立方晶析出物が(1)より少ない時点で再結晶が進行する場合で、(1)より早い加熱速度が適当な熱処理サイクルのとき形成される。すなわち比較的析

出の進んでいない状態で再結晶が開始するが数%以内の再結晶分率で再結晶は停止し未再結晶部での析出がある程度進行したところで再結晶が再び進行し完了する場合である。このように析出と再結晶が競合する場合には(1)よりさらにきびしい再結晶核の抑制と選択が行なわれると考えられる。(1)の場合にはゆつくりとした加熱速度のため低温である程度析出物の成長が行なわれ析出物による抑制作用は(2)の場合より減少していると考えられる。したかがつて析出物による方位選択性もある程度のひろがりをもつたものになるが、(2)の場合には析出が遅れ、ひきつづく析出により再結晶はおさえられる。このような強い抑制効果のため、この抑制作用にうかがって発生する再結晶核は Fig. 21 の実験結果よりきわめて特定の方位のものであることが予想され、また核発生数も少なく、その成長の期間中も他の方位をもつものの発生はおさえられていると考えられる。このようにしてきわめて集積度の高い粗大結晶粒が形成されるものと思われる。このようなきびしい方位選択を受けた再結晶粒が $\{111\}\langle 011 \rangle$ 方位であることはこの方位をもつものが析出物の抑制効果を最もうけにくいものと考えられる。圧延組織中に多い $RD\langle 110 \rangle$ 軸を回転軸として $\{112\}$

$\langle 110 \rangle$, $\{100\}\langle 011 \rangle$ 方位をもつマトリックス中へ、あるいは $ND\langle 111 \rangle$ 軸 30° の回転により $\{111\}\langle 112 \rangle$ のマトリックス中へ $\{111\}\langle 011 \rangle$ 方位の再結晶粒が成長してゆくと考えられる。しかしその必然性については明らかでない。

(3) B型集合組織について

この型の再結晶集合組織が形成されるのは加熱速度が速く、析出物がきわめて少ない状態で再結晶が行なわれるか、熱延板での熱処理で十分析出物が析出した場合である。共通しているのは焼鈍中再結晶前に析出する析出物がきわめて少ないことである。このようなときには析出物による再結晶核の抑制効果は少なく、いろいろな方位のものが発生すると考えられる。このことは Fig. 7, 9, 10, 17 の面強度の変化からわかるようにいずれもランダム化の方向にむかつて変化していることから推定される。ただ核発生位置は deformation band が多くその方位および成長のさいにはマトリックスの方位の制約をうけるためある程度の優先方位が形成された弱い集積度をもつたものになると考えられる。

また Fig. 7, 17 より、熱延板での析出処理により十分な立方晶析出物がすでに析出している場合には再結晶前に多くの析出物が存在するにもかかわらずその抑制効果は少ない。このことは回復を抑制し再結晶核の方位選択性をもつ析出物は転位あるいは deformation band に析出した微細な析出物であることを示すものと考えられる。このような微細な析出物が回復過程できわめて強い抑制作用をもつことは Fig. 5, 6 の再結晶が途中で停止した場合からも推測される。これは析出物がきわめて少ない状態で再結晶が開始したが途中からことに未再結晶部で析出が進行し再結晶が停止したと考えられるものである。再結晶中断時の初期には析出量も少なくきわめて微細な析出物である。そして未再結晶部での析出がある程度進行したところで再び再結晶が進行し完了する。再結晶完了温度は再結晶中断時の再結晶分率が高いほど高くなるが、これは中断までに未再結晶部での回復が進みストアードエネルギーが減少することと、回復による析出物の析出サイトの減少で析出が遅れたためと考えられる。

5. ま と め

これまでアルミニウムキルド鋼板では六方晶 AlN の板析出物のみが認められ、六方晶 AlN が明りように認められるまえの状態は化学分析、抽出レプリカあるいは薄膜の直接観察では認められない微細な AlN か Al と N のクラスターのようなものが考えられていたが、抽出レ

プリカ法により、この状態でも微細な析出物が析出することを認めた。

この微細な析出物に関して

- (1) 固溶窒素の減少と析出とはよい対応がある。
 - (2) 析出サイトの増加(圧延)で析出が促進される。
 - (3) 粒界および deformation band に優先析出する。
 - (4) Al 量が多いほど析出および成長が速い。
 - (5) 未再結晶部に析出したものはきわめて微細で回折像も不明りようである。
 - (6) 再結晶粒内には点列状で析出するものが多く、その大きさも数 10\AA 程度となり回折像も明りようになる。
 - (7) 六方晶 AlN が認められ始める時期に固溶窒素がわずかに増加するが六方晶 AlN の増加で再び減少する。
 - (8) リムド鋼板では認められない。
 - (9) この微細析出物は立方晶 $NaCl$ 型の AlN であることを推定した。
 - (10) 結晶粒内での析出は晶へき面あるいは転位上への析出と考えられる。
 - (11) 立方晶から六方晶への変化は一部再溶解再析出によるが、多くはそのような過程をへない最密立方型から最密六方型への変態によることを推定した。
- 以上のような立方晶 AlN と再結晶挙動とは密接な関係があり、
- (1) ゆつくりした加熱速度では再結晶開始まえに未再結晶部(とくに粒界および deformation band)に立方晶析出物が多く析出する。そして析出物がある程度成長(数 10\AA)した時点で再結晶が進行する。この場合の集合組織は $\{554\}\langle 225 \rangle + \{111\}\langle 011 \rangle$ を中心にした方位をもつ。
 - (2) 未再結晶部での析出が(1)より少ない場合、再結晶途中で一時再結晶が停止するが未再結晶部での析出が進行するとともに再結晶が完了する。
 - (3) 再結晶停止時の再結晶分率がきわめて低い場合(数%以下)には集積度の高い $\{111\}\langle 011 \rangle$ 方位が形成され結晶粒も粗大化する。
 - (4) 未再結晶部での析出がきわめて少ないときに再結晶が進行する場合には(1)の方位が低下し $\{hkl\}\langle 001 \rangle$ が増加した全体に集積度の低い集合組織となり、結晶粒も小さい。
 - (5) 熱延板で十分 AlN を析出させた場合も(4)と似た再結晶挙動を示す。
 - (6) アルミニウムキルド鋼板の再結晶挙動は立方晶

AIN の析出と再結晶との競合関係で説明されるが析出と再結晶は相互に影響しあっている。

おわりにこの研究の内容についてご検討くださり貴重なご意見をいただいた東京大学阿部秀夫教授に感謝いたします。

文 献

- 1) R. S. BURNS and A. S. McCOBE: U. S. Patent 2381435 (Aug. 7, 1945)
- 2) R. L. RICKETT, S. H. KALIN, and J. T. MACKENZIE: Trans. Met. Soc. AIME, 185(1949), p. 242
- 3) H. F. BEEGLY: Analyt. Chem., 21(1949), p. 1513
- 4) R. L. SOLTER and C. W. BEATTIE: Trans. Met. Soc. AIME, 191(1951), p. 721
- 5) F. N. DARMARA: U. S. Patent 2597979 (May. 27, 1952)
- 6) W. C. LESLIE, R. L. RICKETT, C. L. DOTSON, and C. S. WALTON: Trans. ASM, 46(1954), p. 1470
- 7) L. S. DARKEN, R. P. SMITH, and E. W. FILER: Trans. Met. Soc. AIME, 191(1951), p. 1174
- 8) 青木宏一, 関野昌蔵, 藤島敏行: 日本金属学会誌, 26(1962), p. 437
- 9) 青木宏一, 関野昌蔵, 藤島敏行: 日本金属学会誌, 26(1962), p. 678
- 10) H. BORCHERS and Z. Q. KIM: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p. 311
- 11) H. BORCHERS and Z. Q. KIM: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 161
- 12) R. S. BURNS and R. H. HEYER: Sheet Metal Ind., 35(1958), p. 261
- 13) R. L. WHITELEY and D. E. WISE: Flat Rolled Products III edited by E. W. EEARHART, (1962), p. 47 [Interscience Pub.]
- 14) R. H. HEYER, D. E. MACABE, and J. A. ELIAS: Flat Rolled Products III edited by E. W. EEARHART, (1962), p. 29 [Interscience Pub.]
- 15) J. A. ELIAS, R. H. HEYER, and J. H. SMITH: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), p. 678
- 16) 岡本豊彦, 白岩俊男, 福田実: 住友金属, 14 (1962), p. 211
- 17) 清水峯男, 松倉亀雄, 高橋延幸, 品川保雄: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2094
- 18) 清水峯男, 松倉亀雄, 高橋延幸, 品川保雄: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2097
- 19) 松藤和雄: 塑性と加工, 7(1966), p. 376
- 20) C. A. STICKELS: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1295
- 21) R. H. GOODENOW: Trans. AIME, 59(1966), p. 804
- 22) I. L. DILLAMORE and S. F. H. FLETCHER: Recrystallization, Grain Growth and Textures edited by Amer. Soc. Metals, (1966), p. 448 [Amer. Soc. Metals]
- 23) P. N. RICHARDS: J. Aus. Inst. Metals, 12(1967), p. 2
- 24) J. T. MICHALAK and R. D. SCHOONE: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), p. 1149
- 25) F. A. HULTGREN: Blast Furn. Steel Pl., 56 (1968), p. 149
- 26) 市山正, 小泉真人, 吉田育之, 渡辺国男, 西海征二: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1229
- 27) 阿部秀夫, 鈴木竹四: 日本金属学会秋期大会講演予稿, (1969), p. 141
- 28) 高木佐知夫: 結晶解析・物理測定技術 2(1968), p. 172 [朝倉書店]
- 29) J. A. IBERS and B. K. VAINSHTEIN: International Crystallographic Tables, vol. III (1962), Table 3.3.3 A (1)A(2), [Kynoch Press]
- 30) L. PAULING: The nature of chemical bond, Third edition, (1960) [Cornell university Press]
- 31) H. H. PODGURSKI and H. E. KNECHTEL: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 1595
- 32) H. H. PODGURSKI, R. A. ORIANI, and F. N. DAVIS: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 1603
- 33) J. M. GRAY and R. C. G. YEO: Trans. ASM, 61 (1968), p. 255
- 34) 谷野満, 西田卓彦, 大岡耕之, 吉川克業: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 734
- 35) 花井諭, 秋末治: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 345
- 36) I. L. DILLAMORE: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 702
- 37) C. G. DUNN, F. W. DANIELS, and M. J. BOLTON: J. Metals, 2 (1950), p. 1245

討 論

【質問】 神鋼浅田基礎研 小川陸郎

1. 内部摩擦によるN量の決定は計算によるものかどうか。Mn量が比較的多い試料であるから、Snoek peakの形状が変化しており計算による分離はかなり不正確なように思われるが。

2. 熱延板はかなり多数の転位を含んでいると思われる内部摩擦によつて正確にN量が決められないと思うが。

3. 抽出レプリカの結果は立方AINは六方AINに比してかなり微小で細く分散しているが、後の比較的荒い分布の六方AINに変化するためにはかなりの量の立方AINの再溶解が必要なのではないか、内部摩擦で測定された reversion はその点から少し少ないように思われるが。

【回答】

はじめにお断わりしておきたいことは内部摩擦によるN量の測定は抽出レプリカによる析出物との対応関係を立証するためのものであり、正確なN量の測定というよりその変化の傾向を調べたという程度のものである。

1. 内部摩擦によるN量の決定はSnoek peakがFe-Fe siteのCおよびN量によると仮定して計算により分離したものである。Fig. 25に示すものは抽出レプリカ

あるいは化学分析による AlN がほとんど認められない領域の Snoek peak の実測値および計算により分離した結果である。ご指摘のように低温側では実測値と計算値はかなりの不一致を示している。Fig. 3 の 80 min 以後の Snoek peak はほとんどが C によるものであり、上記の計算結果とよく一致することから、固溶 N 量の多い範囲での不一致は Mn-Fe site と N との相互作用によるものと考えられ、この領域では Mn の効果を考慮すべきと考える。しかし Mn-Fe site により N の Snoek peak の形状が変化しても固溶 N 量の変化は Fig. 3 の傾向を示すと考えられ、抽出レプリカによる析出物の析出状況と内部摩擦による固溶 N 量の変化はよく対応していることに変わりないとする。

2. 熱延板は焼鈍されたままの材料より多くの転位を含み、 $10^8 \sim 10^9 \text{ cm/cm}^3$ 程度と考えられるが、Fig. 24 からみて大きな影響をもっているようには思われない。一つには 620°C の恒温保持で転位が減少したこと、また熱延板での転位から推定される以上に 80 min 以後には多数の立方晶析出物が存在することから転位の影響で Fig. 3 の Q_N^{-1} の変化の傾向が変わるものではないと考える。

3. 立方晶 AlN から六方晶 AlN への変化は本文 3.2.2 に述べたようにいろいろな過程が考えられるが、立方晶から六方晶に変化する時期の析出物の変化は抽出レプリカによる析出物の分布状況および形状からその変化を認めるのはむずかしく回折像の変化から認める程度のものである。このことから立方晶から六方晶への変化は再溶解再析出の過程があるにしても少ないかあるいはしだいに増加する程度のもので推測される。Fig. 3 から析出物の成長段階でも $Q_N^{-1} \approx 5 \times 10^{-4}$ 程度存在するのは微細な析出物が再溶解再析出のために溶解しているものと考えられるが、立方晶から六方晶へ変化する時期には再溶解再析出が多少多くなつた程度であり reversion は主要な役割をはたしていないと考える。

【質問】 東京大学工学部 阿部秀夫

この研究で新たに構造を決定された NaCl 型の析出物は従来の研究における pre-precipitation cluster に相当

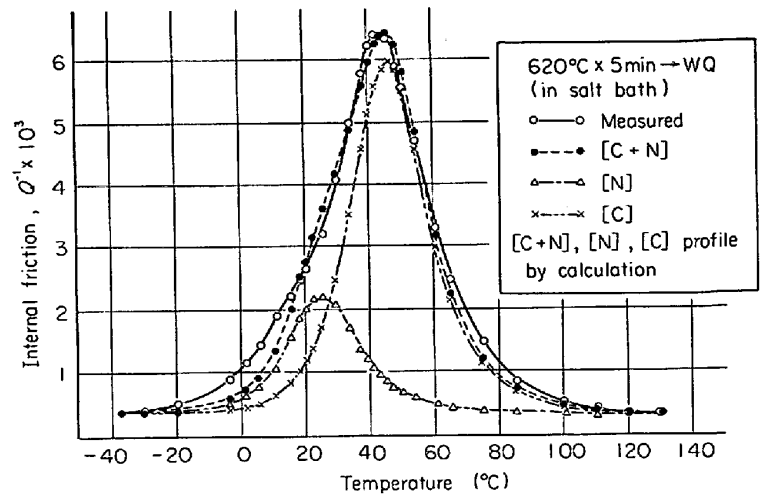


Fig. 24. Snoek peak of hot strips, steel LA, 1.5 c/sec.

するものと考えておられるのか、あるいは析出段階が cluster \rightarrow NaCl 型析出相 \rightarrow hexagonal AlN の 3 段階からなると考えておられるのか、実験結果からの判断をおうかがいたい。

【回答】

冷延前に析出物が存在しない冷延鋼板をゆつくり昇熱した場合の析出段階は抽出レプリカによる観察結果では (A) 未再結晶部に析出した回折像の不明りような析出段階

(B) 再結晶粒内に多量に析出する NaCl 型の回折像を示す析出段階。

(C) 六方晶の回折像を示す析出段階の 3 段階に分類される。

このうち (A) 段階の析出物はその回折像が不明りようなため NaCl 型とは断定できないが (B) 段階に近づくにしたがい主要ピーク位置がわずかにその強度を増加することから同一の結晶構造をもつものと推定される。回折像が不明りようなのは析出物の量が少ないことと析出物の size がきわめて微小なためと考える。したがって従来の研究における pre-precipitation cluster といわれてきたものは抽出レプリカで確認される NaCl 型の析出物ではないかと考える。