

論 文

 α 鉄の再結晶過程における窒化アルミニウムの析出*

音谷 登平**・形浦 安治**・福田 正***

Precipitation of Aluminium Nitride during Recrystallization of α -Iron

Tohei OTOTANI, Yasuji KATAURA, and Tadashi FUKUDA

Synopsis:

An investigation has been made on the precipitation of AlN in vacuum melted iron wires, containing 0.003, 0.036 and 0.072 pct Al, solution-treated at 1 200°C, cold reduced to 70 pct and isothermally annealed in the range 500° to 700°C. To determine the behaviour of AlN in α -iron, the technique of low frequency internal friction measurement was employed. Separation of the Snoek peaks observed by this technique allows accurate determination of the amounts of dissolved carbon and nitrogen in solution. The results obtained were summarized as follows:

(1) In specimens initially containing 0.003 pct Al, purified and nitrided to 0.018 or 0.052 pct and subjected to a solution treatment, increased the amount of dissolved nitrogen during isothermal annealing at 600°C after cold reduction. In specimens carburized to 0.012 or 0.019 pct, the dissolved carbon tended to decrease to the solubility limit by the same heat treatment.

(2) It made a little difference in the behaviour of AlN precipitation during isothermal annealing whether AlN particles were completely dissolved in γ -iron by a solution treatment at 1 200°C or undissolved partially. In both cases, when annealed at 600°C, however, AlN precipitation occurred during the recovery and in the early stage of recrystallization and the recrystallization was retarded.

(3) On annealing the nitrided specimen at 700°C, recrystallization preceded the precipitation of AlN. It was found that pre-precipitation clustering of AlN at dislocations and subboundaries in deformed by α -iron preheat-treatment for 20 hr at 500°C prior to 700°C annealing did significantly affect the recrystallization process due to promoting AlN precipitation and decreasing the recrystallization rate.

(Received June 29, 1970)

1. 緒 言

α 鉄の一次再結晶は試料の純度, 加工以前の熱履歴, 加工度, 加熱速度や加熱温度などで影響をうけることはすでに知られているとおりである。また一般にリムド鋼に比較してアルミキルド鋼の再結晶がおそく, パンケーキ型再結晶粒が発達しやすいことは, 再結晶焼鈍過程における AlN の析出挙動にもとづくためであろうと考えられている^{1)~9)}。鋼中の AlN の分析法は BEEGLY¹⁰⁾ によつて確立されて以来広く応用されてきたが, たとえば再結晶初期に析出してくるであろう微細な AlN 粒子については, この化学分析法でどこまで定量的に捕捉しうるのか疑問が投げかけられている^{11)~13)}, また電子顕微鏡観察では再結晶初期, 中期における AlN 粒子の直接観察がかなり困難であり, 再結晶完了後の過程においてはじめて観察が可能であるという報告も見受けられる¹⁴⁾。しかしながら今のところ, α 鉄から析出してくる

AlN の挙動を直接調べる有効な手だての一つとして内部摩擦測定法が用いられており, すでにいくつかの報告がある^{11)~13)}。

そこで本実験では Al 含有量の異なる比較的純度のよい鉄試料を真空溶解によつて作成し, 冷間加工後一次再結晶焼鈍過程を内部摩擦測定法により観測し, 測定したスネークピークを N ピークと C ピークに分離して固溶 N に相当する N ピークの変化から AlN の析出挙動を調査した。

2. 実験試料ならびに方法

電解鉄 1 kg をアルミナるつぼ中で真空溶解し, Al 添加量を変化した 3 種のインゴット (30 mm ϕ \times 170 mm

* 昭和44年10月金属学会秋期講演大会にて発表
昭和45年6月29日受付

** 東北大学金属材料研究所 工博

*** 東北大学金属材料研究所

Table 1. Chemical composition of specimens (wt%)

| Specimen | C | Si | Mn | P | S | sol. Al | N | O |
|----------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|
| A | 0.007 | 0.003 | <0.001 | 0.002 | 0.005 | 0.003 | 0.003 | 0.016 |
| B | 0.008 | 0.004 | <0.001 | 0.002 | 0.009 | 0.036 | 0.006 | 0.005 |
| C | 0.006 | 0.003 | <0.001 | 0.002 | 0.006 | 0.072 | 0.004 | 0.008 |

1) を溶製した。Table 1 に 3 種試料の鑄造状態における化学分析値を示す。30 mmφ インゴットを 700°C で加熱後 5 mmφ まで鍛造圧延し、さらに 700°C で中間焼鈍後、表面を研磨してから、試料 A および試料 C は 1 mmφ に、試料 B は 1.4 mmφ および 1 mmφ に冷間線引きを行なった。まず Fe-0.003%Al 試料 A について冷間加工後の再結晶焼鈍過程における固溶 N または固溶 C 単独の影響を調べるために、1 mmφ 線材を湿水素処理により脱炭、脱窒した後窒化処理または浸炭処理をほどこし、それぞれ均一化処理して測定試料に供した。また Fe-0.036%Al-0.006%N 試料 B に比較して Al と N の多い試料を得るために、Fe-0.072% Al-0.004%N 試料 C の 1 mmφ 線材に窒化処理をほどこし、均一化処理した試料を作成した。

湿水素処理としては、720°C で 24hr、さらに 850°C で 5 hr 湿水素を流し続けながら 700°C まで炉冷し、それから氷水中に焼入れた。ここで内部摩擦を測定したところスネークピークは消失していることを確認した。窒化処理は 580°C の水素-アンモニア雰囲気中で、浸炭処理は 720°C の水素-nヘプタン雰囲気で行なった。均一化処理としては、窒化試料は 580°C で 24hr、また浸炭試料は 720°C で 1 hr 加熱後空冷した。いずれの試料も 8~10本まとめて石英管に真空封入し、最初 1200°C で 3 hr 溶体化処理して氷水中に焼入れ、ただちに 40% あるいは 70% の冷間線引き加工（加工度は断面積減少率で示す）をほどこした。その後 1 本ごとガラス管または石英管に真空封入した試料を 600°、650° または 700°C で等温焼鈍し、氷水中に焼入れてから、振り振動式内部摩擦測定装置を用い 1.2 cps の周波数で測定を行なった。なお試料表面の最大剪断歪は 8×10^{-5} 、測定試料の加熱速度は 2°C/min であり試料の温度は均熱筒内部の 3 箇所にセットしたアルメル-クロメル熱電対により

±1°C まで測定できた。

ここで N、C がともに固溶している試料の場合、内部摩擦を測定すると N ピークと C ピークの重なりあつたスネークピークが観測されるが、N ピークと C ピークに分離することにより固溶 N または固溶 C に相当する値を求めることができる。この場合内部摩擦 Q^{-1} は次式によって与えられる。

$$Q^{-1} = Q_N^{-1} \operatorname{sech} \left\{ \frac{H_N}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_N^0} \right) \right\} + Q_C^{-1} \operatorname{sech} \left\{ \frac{H_C}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_C^0} \right) \right\} \dots \dots \dots (1)$$

ここで Q_N^{-1} 、 Q_C^{-1} はそれぞれ分離された N のスネークピーク値、C のスネークピーク値を示す。R: 気体定数、 H_N : N の活性化エネルギー (18 300 cal/mol¹⁴⁾、

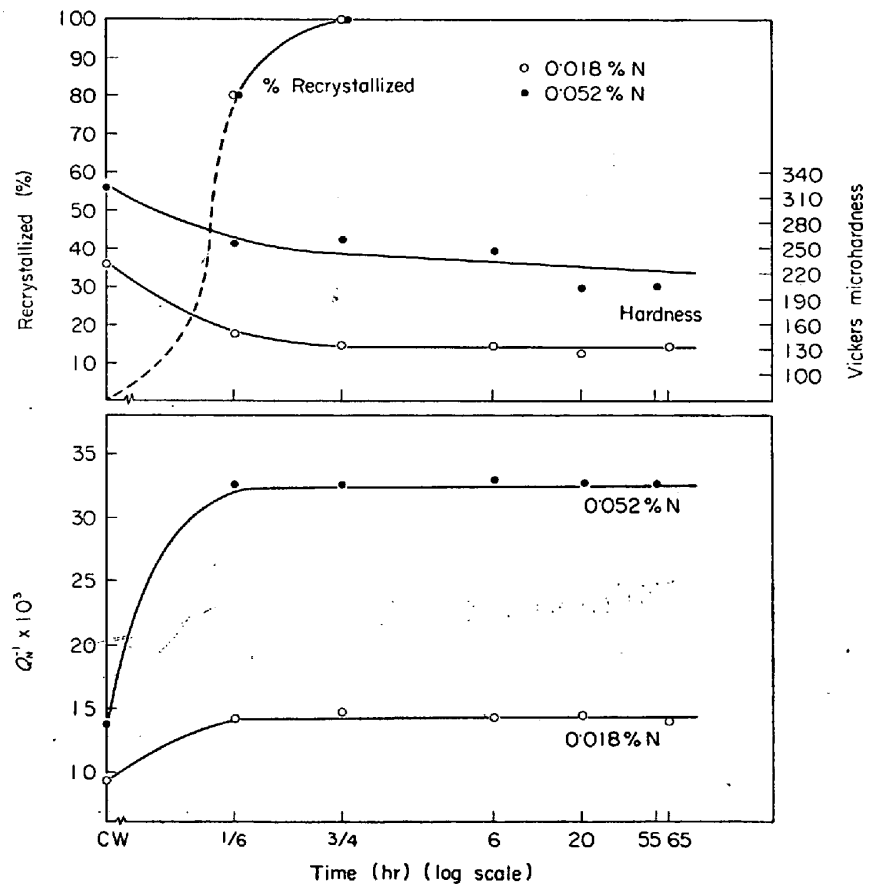


Fig. 1. Snoek peak, fraction recrystallized and hardness during isothermal annealing at 600°C, after 40 pct cold reuction, for nitrided specimen A solution-treated at 1200°C,

H_C : Cの活性化エネルギー (19 400 cal/mol¹⁴⁾), T_N^0 : Nのピーク温度 (本実験では 296°K), T_C^0 : Cのピーク温度 (本実験では 313°K), T : 測定温度を示す. 式(1)を用いて Q_N^{-1} および Q_C^{-1} を求めて固溶Nおよび固溶Cの変化を究明した.

3. 実験結果

3.1 Fe-0.003%Al 試料Aにおける固溶Nならびに固溶Cの挙動

Fig. 1は試料Aを前述した方法で湿水素処理, 窒化処理および均一化処理し, 1 200°Cで3hr溶体化処理後40%の冷間加工をほどこし, 600°Cで等温焼鈍した場合の焼鈍時間によるスネークピーク値, 再結晶度ならびにマイクロピッカース硬度 (荷重 100g) の変化を示したものである. 再結晶度は内部摩擦測定後の試料の顕微鏡組織から観察された再結晶の面積百分率で表わした. 内部摩擦測定後の試料におけるN含有量は, 化学分析値でそれぞれ 0.018% および 0.052% であつた. これらの値はFe-N系状態図によると600°Cではいずれも α 域の固溶限内にある. 加工状態試料の固溶Nに相当するスネークピーク値は0.0093 または0.0138とさらに低い値を示したが, 焼鈍時間10minで回復と再結晶がすみやかに進行していることから明らかなごとく, 加工によつて導入された転位が早期に消滅する過程において固着から解放された固溶Nがスネークピーク値の増加としてあらわれ, 窒化したN含有量に対応してそれぞれ一定値を示すにいたつた. 再結晶度についてみると, 0.018%N試料と0.052%N試料とはほとんど差が認められずいずれも600°C, 45minで再結晶の完了を示し, 硬度は焼鈍時間とともに軟化して再結晶後は一定値に落付くようであるが, 試料のN含有量による差違が明白にあらわれた.

Fig. 2は浸炭処理した試料Aを同じく600°Cで等温焼鈍した場合の結果を示したものである. 内部摩擦測定後の試料におけるC含有量は, 化学分析値でそれぞれ0.012% および0.019% であつた. 加工状態試料の固溶Cに相当するスネークピーク値は0.0076 または0.0105 であつたが, これらの浸炭試料はFe-C系状態図によれば600°CでのCの固溶限

よりも高い値であるため, 焼鈍時間10minで固溶Cは急速に析出し, スネークピーク値は減少してほぼ一定となる傾向を示した. なおスネークピーク値に多少の変動がみられたのは, 試料ごとの結晶粒度やC偏析の差違によるものと推測される. 再結晶の進行状態は窒化試料Aの場合とほぼ同様であり600°C, 45minで完了を示した. また硬度は10ないし45minで急速に軟化しその後一定値を示した.

3.2 Fe-0.036%Al 試料Bおよび Fe-0.072%Al 試料Cにおける固溶Nの挙動

3.2.1 冷間加工度の影響

Fig. 3は試料Bを1 200°Cで3hr溶体化処理して水中に焼入れ, 40%および70%の冷間加工をほどこし, 600°Cで等温焼鈍した場合の焼鈍時間による Q_N^{-1} (スネークピークを式(1)によりNピークとCピークに分離した場合のNのスネークピーク値), 再結晶度ならびに硬度の変化を示したものである. 比較のため溶体化処理後水中に焼入れ, 冷間加工することなくそのまま600°Cで等温焼鈍した場合の Q_N^{-1} の変化をも付記した. 鋼中のAINはオーステナイト域で次式のように溶解する.

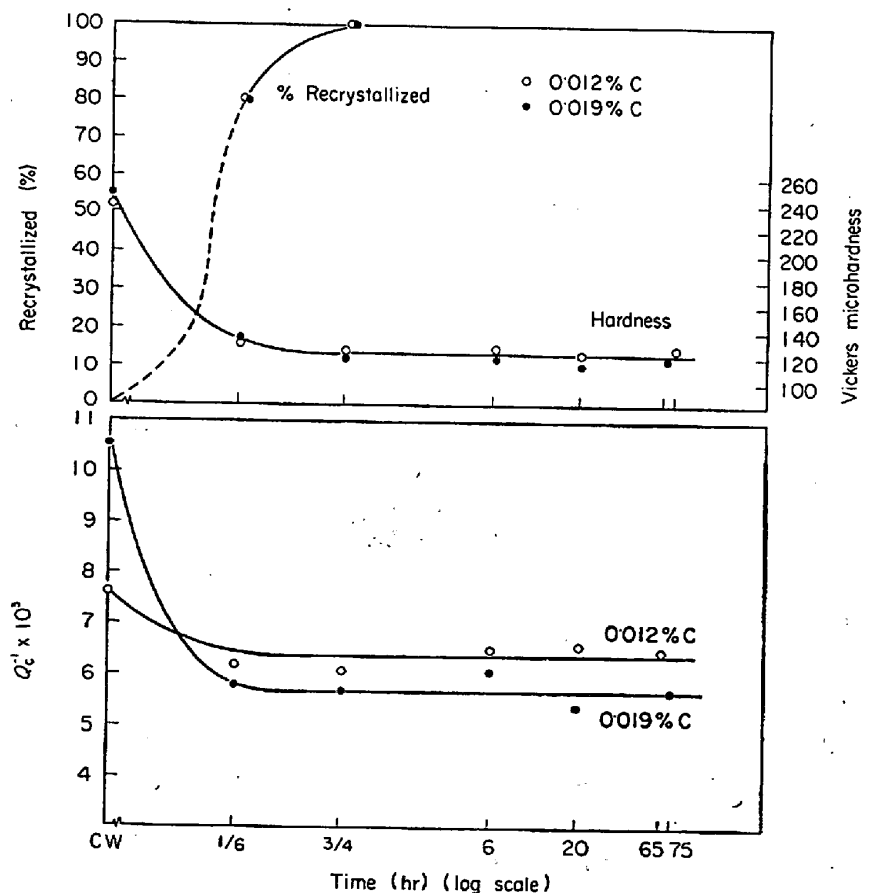


Fig. 2. Snoek peak, fraction recrystallized and hardness during isothermal annealing at 600°C, after 40 pct cold reduction, for carburized specimen A solution-treated at 1 200°C.

$AIN(固體) = 固溶Al + 固溶N \dots\dots\dots (2)$

1200°Cにおける見掛上の平衡恒数は $K_{S(apparent)} = [\%固溶Al] \times [\%固溶N] = 2.74 \times 10^{-4}$ である⁴⁾。試料Bの場合 $[\% sol. Al] \times [\% N] = 0.036 \times 0.006 = 2.16 \times 10^{-4}$ となり、1200°Cでの溶体化処理によつてAINはすべて固溶Alと固溶Nとして溶解していたことになる。固

溶NがAINとなつて析出する様子を Q_N^{-1} の変化から調べると、まず加工度が0%の場合には長時間焼鈍によつてわずかに固溶Nが減少を示し析出の非常におそいことがわかる。しかし40%または70%冷間加工した場合には、焼鈍時間とともに転位に固着していた溶質原子が解放されることによる固溶Nの増大とAINとして

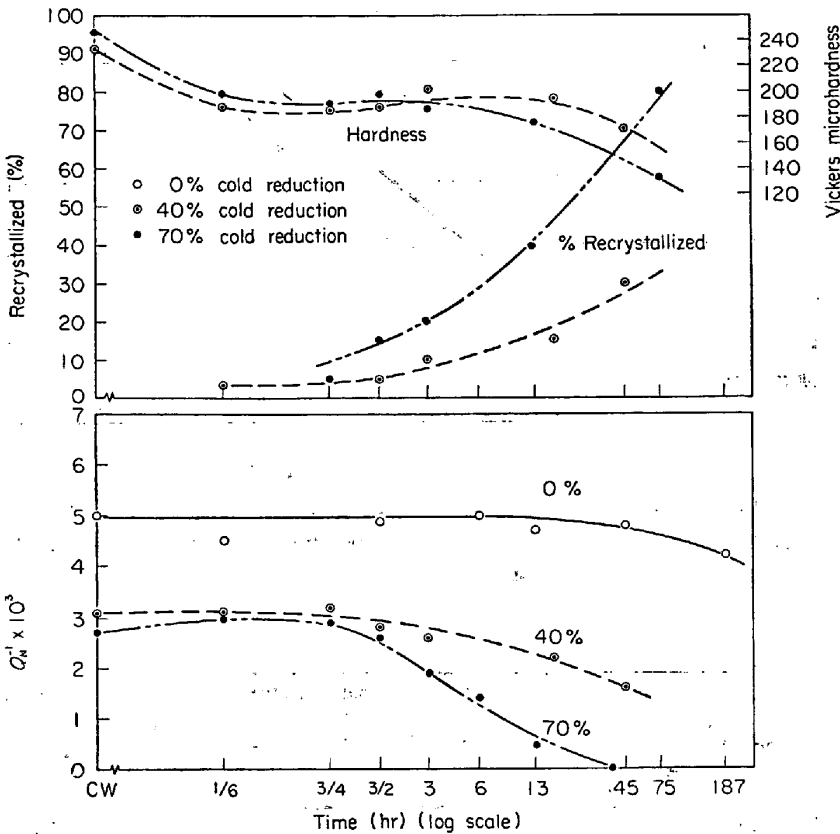


Fig. 3. N peak, fraction recrystallized and hardness during isothermal annealing at 600°C, after 0, 40 and 70 pct cold reduction, for specimen B solution-treated at 1200°C.

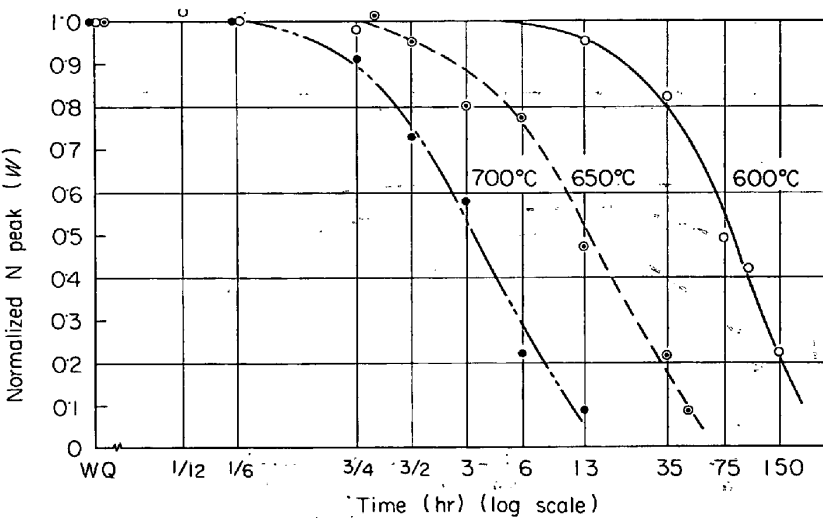


Fig. 4. N peak during isothermal annealing at 600°, 650° and 700°C for nitrated specimen C water-quenched after heating at 1200°C × 3hr.

析出することによる固溶Nの減少との相殺結果の値が図のような曲線で示され、加工度の大きいほうがAINの析出核の生成が容易になるためそれだけ固溶Nの減少が早期にあらわれるようになる。再結晶度の変化をみると、3.1で説明したFe-0.003% Al試料Aの場合に比較して再結晶が著しくおくれるようになり、とくに加工度70%の試料より加工度40%のものが顕著であつた。

このことは硬度変化をみた場合、加工度70%の試料のほうが等温焼鈍末期により早く軟化していることから明白である。このように40%または70%の冷間加工をほどこした場合、固溶Nの減少は再結晶初期に認められるにいたつたが、600°Cでの再結晶焼鈍ではAINの析出が回復から再結晶初期にかけて、たとえば亜粒界などに起こり再結晶の進行を妨げるようになったものと推察される。

Fig. 4は試料Cの焼鈍線材を3回にわけて(1回の試料本数は8~10本)窒化処理および均一化処理をほどこし、1200°Cで3hr溶体化処理して氷水中に焼入れ、すべて冷間加工することなくそのまま600°, 650°および700°Cで等温焼鈍した場合の焼鈍時間による Q_N^{-1} の変化を示したものである。内部摩擦測定後数試料について調べたN含有量は、化学分析値で $0.028 \pm 0.002\%$ であつた。1200°Cでの固溶Alならびに固溶Nを求めると、固溶Al = $0.033 \pm 0.003\%$ 、固溶N = $0.008 \pm 0.001\%$ となり、試料Bの固溶Alおよび固溶Nとほぼ同程度含み計算上では未溶解のAINがなお残存していたことになる。このように未溶解のAINが存在する条件下において溶体化処理後そのまま600°Cで等温焼鈍し

た場合には Fig. 3 で示したように未溶解の AlN が存在しない加工度 0% 試料と比較すれば明らかなとおり、固溶 N の顕著な減少が早期に認められ、この現象は焼鈍温度の高いほど短い焼鈍時間で起こることが判明した。この事実はおそらく未溶解の AlN が存在していたことにより、溶体化処理後の等温焼鈍過程で固溶 N の析出をいつそう促進させるにいたった結果によるものではないかと考えた。なお Fig. 4 の実験結果にもとづき規格化された N ピーク値 (W) の一定値 ($W=0.3, 0.5$) に到達する時間と焼鈍温度の逆数との関係を Fig. 5 に示した。この直線の勾配から AlN の析出に関する活性化エネルギーとして約 54 000 cal/mol の値が求められた。

Fig. 6 は試料 C を窒化処理および均一化処理後、1 200 °C で 3 hr 溶体化処理して氷水中に焼入れ、40% および 70% の冷間加工をほどこし、600 °C で等温焼鈍した場合の焼鈍時間による Q_N^{-1} 、再結晶度ならびに硬度の変化を示したものである。なお比較のため Fig. 4 に示した加工度 0%、600 °C 焼鈍試料の結果も付記した。内部摩擦測定後の試料の N 含有量は、化学分析値で $0.028 \pm 0.002\%$ であつた。加工度 0%、40% および 70% の試料の順に固溶 N の低下がより短い焼鈍時間で起こり、加工した試料ではやはり回復から再結晶初期にかけて AlN の析出が生じ、再結晶もおこなれている。ここで用いた試料は溶体化処理時に未溶解の AlN が残存していたものであるが、Fig. 3 に示した試料 B (AlN を完全に溶体化した試料) の場合に比較して等温焼鈍過程において多少の相違が生じている。すなわち冷間加工度 0% の試料では固溶 N の減少が試料 B より顕著であり、また冷間加工後の試料においても固溶 N の減少のしかたがやや早い様相を呈し、とくに等温焼鈍初期には固溶 N の増加する傾向が認められる。再結晶の進行状態についてはほとんど同様な傾向が認められたにもかかわらず、試料 B の場合よりも硬度が早期に軟化を示した。このような相違があらわれたのは溶体化処理時に未溶解のまま残存していた AlN の影響によるものと推定され、さらに詳細に究明してみる必要がある。

3.2.2 再結晶焼鈍温度の影響

冷間加工度を変えた場合の実験で、AlN の析出と再結晶速度とは密接な関係の存在することを確認できたが、さら

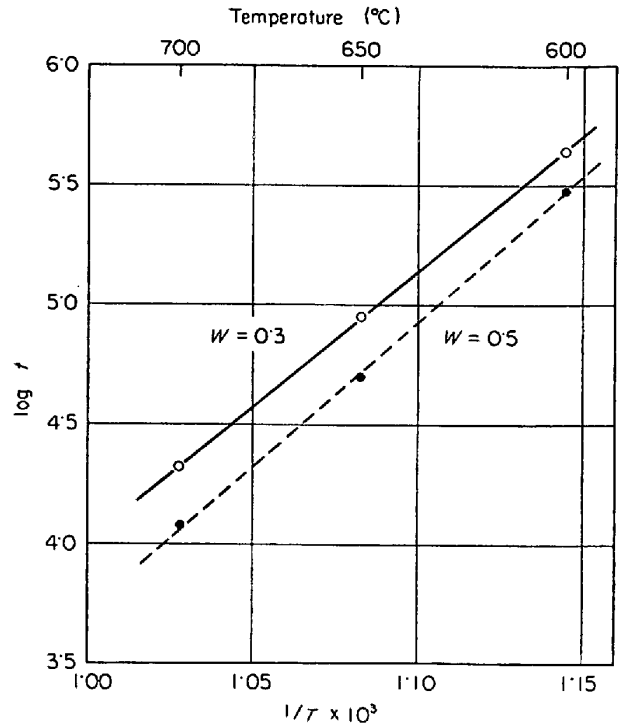


Fig. 5. The activation energy for AlN precipitation in nitrated specimen C, corresponding to Fig. 4.

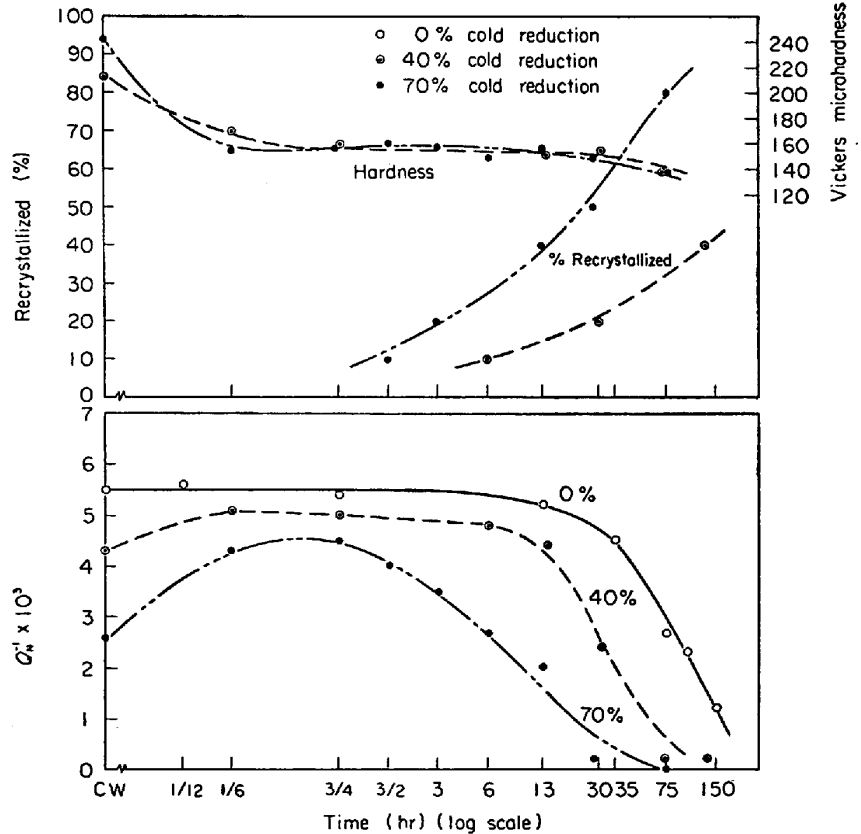


Fig. 6. N peak, fraction recrystallized and hardness during isothermal annealing at 600°C, after 0, 40 and 70 pct cold reduction, for nitrated specimen C solution-treated at 1 200°C.

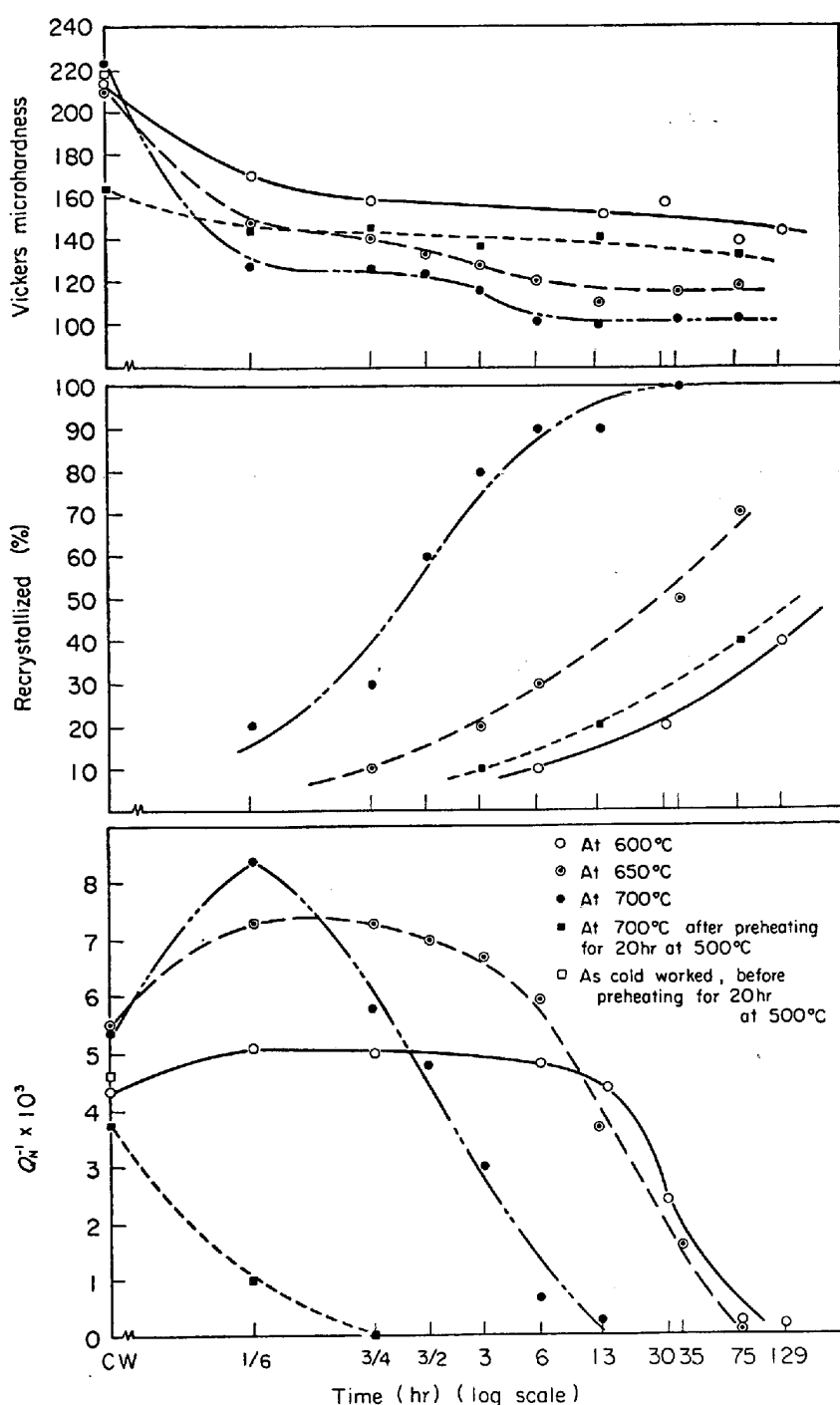


Fig. 7. N peak, fraction recrystallized and hardness during isothermal annealing at 600°, 650, and 700°C, after 40 pct cold reduction, for nitrided specimen C solution-treated at 1 200°C.

に加工度を一定とし再結晶焼鈍温度を変化させてこれらの関係を調査した。

試料Cを窒化処理および均一化処理後、同様に 1 200 °C で溶体化処理して 40% の冷間加工をほどこし、600°, 650°, 700°C でそれぞれ等温焼鈍した場合、および 500°C で 20hr 加熱後空冷の前熱処理後 700°C で等温焼鈍した場合の結果を示したのが Fig. 7 である。内

部摩擦測定後における試料の N 含有量は、化学分析値で $0.028 \pm 0.002\%$ であつた。さて 600°, 650° および 700°C で等温焼鈍した場合には、温度の上昇につれて冷間加工直後より等温焼鈍初期にかけて一度固溶Nが増加し、その後は焼鈍時間とともに減少する傾向を示した。この減少は焼鈍温度が高まるにつれて加工によつて導入された転位の再配列ならびに消滅が速くなり、Nの溶解と析出の相殺の結果として最初は固溶Nが増加し、とくに 700°C の等温焼鈍では拡散がより容易となるため固溶Nが早期に減少したものと推定される。また同じ700°C で等温焼鈍した場合でも前熱処理をほどこすことにより固溶Nは著しく早期に減少する。すなわち溶体化処理後40%の冷間加工状態で $Q_N^{-1} = 0.0046$ (Fig. 7に□印で示す) の値を示した試料を500°Cで20hr 加熱後氷水中に焼入れた試料では $Q_N^{-1} = 0.0037$ となり、この前熱処理によつて固溶Nが若干減少し、さらに 700 °C で等温焼鈍すると前熱処理なしに直接 700°C で等温焼鈍した場合に比較して固溶Nの減少は著しく早期におこつている。また焼鈍時間による再結晶度と硬度の変化をみると直接 700°C で等温焼鈍した場合よりも再結晶速度は著しくおくれ、かつ硬度も比較的高く変化も緩慢であつた。すなわち GOODENOW⁷⁾ や MICHALAK⁸⁾らが 500°C 付近で生成する AlN を preprecipitation cluster と称しているごとく、前熱処理時に AlN の pre-precipitation cluster が転位や亜粒界などに多数生じ、700°C の等温焼鈍初期において AlN の析出を促進したことが再結晶を著しくおくらすようになった原因ではないかと推察された。

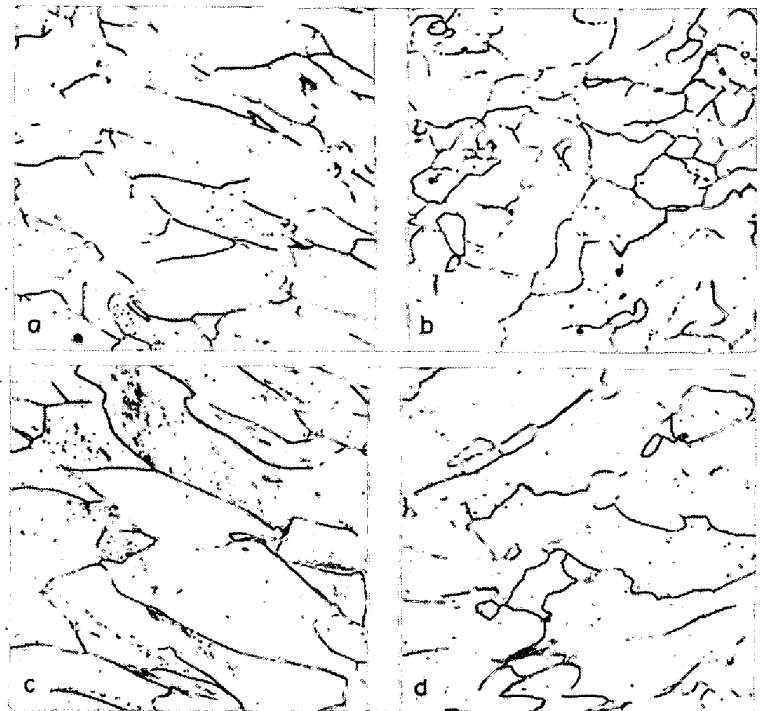
Photo. 1は 40% の冷間加工状態から 700°C で等温焼鈍した試料、ならびに 500°C で 20hr 加熱の前熱処理後 700°C で等温焼鈍した場合の顕微鏡組織を比較したものである。700°C で 6 hr の等温焼鈍では再結晶度 90%でほぼ再結晶した組織を示し、前熱処理すると 700 °C で 6hr 後でも再結晶度は 14% にすぎないことがわかる。

焼鈍時間による硬度変化をみると、前熱処理をした試料以外は焼鈍温度が高まるにつれて早く軟化し、硬度も低い値を示すようになった。また固溶Nの変化と再結晶度とを対応させてみると、600° および 650°C では再結晶初期に固溶Nの減少が認められた。これはおそらく微細な AlN 粒子が回復から再結晶初期にかけて転位や亜粒界などに析出して再結晶の進行を妨げるようになったものと考えられる。他方 700°C で等温焼鈍した場合には再結晶が早期に起こり、再結晶と同時に固溶Nの析出する傾向が認められた。

4. 考 察

Fig. 3 および Fig. 6 によれば、1200°C の溶体化処理で AlN が完全に溶解していた試料と一部未溶解のまま残存していた試料について等温焼鈍過程における固溶Nの変化を比較した場合、両者間に多少の相違が認められた。これらの試料を70%冷間加工後 600°C で再結晶焼鈍した場合の焼鈍時間による固溶Nと固溶Cの変化を同時にプロットしたのが Fig. 8 である。

まず固溶Cの変化についてみると両試料ともその絶対量に差があるとはいえ、焼鈍時間の経過について漸次増加する傾向を示し、これはおそらく再結晶の進行とともに転位の固着から解放された固溶Cがじだいに増加したことを意味するものであろう。3・2 に示した各図には固溶Nのみの挙動をプロットしたが、ほとんどの試料の固溶Cについては焼鈍時間とともに大体上記のごとき傾向が認められた。つぎに固溶Nの変化の特徴に注目すると、未溶解の AlN が残存していた窒化試料Cでは AlN が完全に溶解していた試料Bに比較して、等温焼鈍初期に固溶Nの増加傾向が認められる。HULT-GREN¹¹⁾によれば0.07% C, 0.0085% N, 0.04% sol. Al の試料を用い、冷間加工前に AlN を析出させておき、60%の冷間加工後 510°C で等温焼鈍した場合に AlN の復元が生ずると報告している。本実験の場合にもこの復元が起こることによって固溶Nの増加を示したものか、あるいは歪の多い析出物周辺では再結晶が促進されるので、AlN 粒子付近に存在する転位の消滅が早く起こり、転位に固着されていたNもそれだけ早く固溶して固溶Nが増加したものか、二つの場合が考



(a) 40% cold worked; (b) Heated for 6hr at 700°C; (c) Preheated for 20hr at 500°C; (d) Preheated as in (c), then heated for 6hr at 700°C. 5% nital etch. x160

Photo. 1. Microstructures of nitrided specimen C treated as indicated.

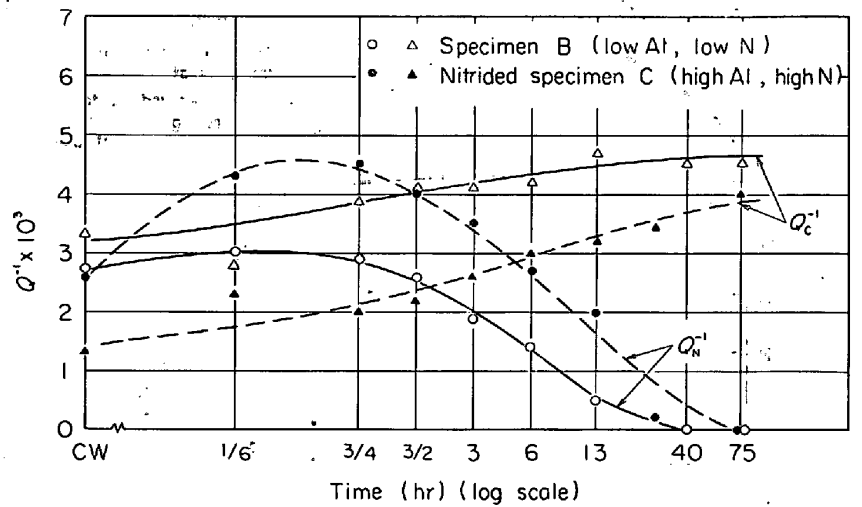


Fig. 8. N and C peaks during isothermal annealing at 600°C, after 70 pct cold reduction, for specimen B and nitrided specimen C solution-treated at 1200°C.

えられた。

そこで AlN の復元現象が果たして起こるものかどうか確かめるために、窒化処理および均一化処理した試料Cを1200°Cで3hr溶体化処理し、あらかじめ AlN を析出させるために 820°C で 1 hr 加熱後水中に焼入れて 40% の冷間加工をほどこし、500° および 600°C で等温焼鈍を行なった。そのさいの固溶Nならびに固溶Cの変化を Fig. 9 に示した。なお内部摩擦測定後

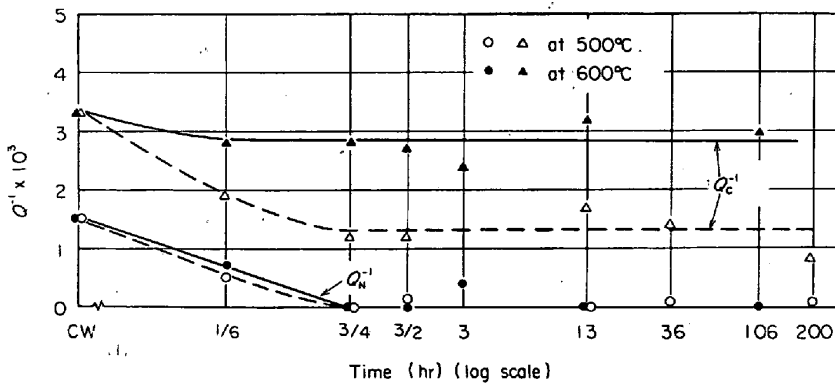


Fig. 9. N and C peaks during isothermal annealing at 500° and 600°C, after 40 pct cold reduction, for nitrated specimen C intermediately heat-treated at 820°C×1hr followed by solution-treatment at 1200°C.

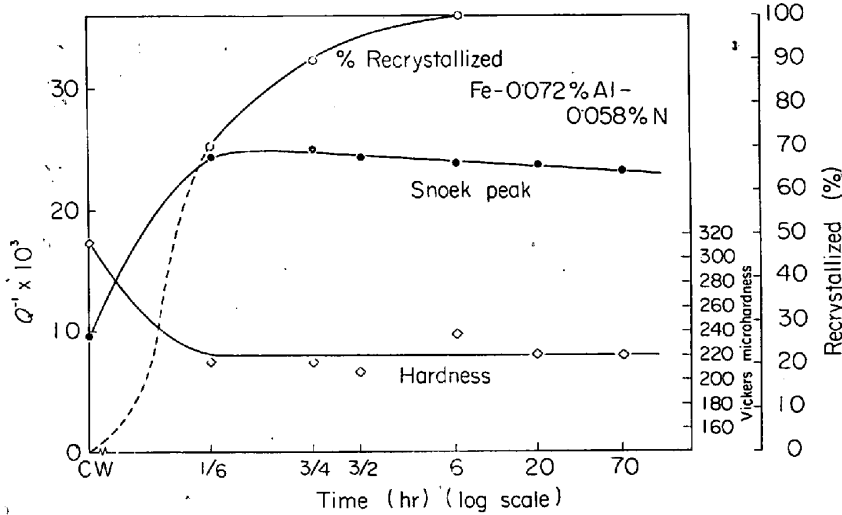


Fig. 10. Snoek peak, fraction recrystallized and hardness during isothermal annealing at 600°C, after 40 pct cold reduction, for nitrated specimen C solution-treated at 1200°C.

の試料を化学分析した結果、N含有量は0.028%であった。このように40%の冷間加工前にAINの析出速度が最も早い820°Cで1hr加熱の中間熱処理をほどこすことにより、これまでの実験結果⁴⁾¹²⁾からも予測されるごとく固溶NがほとんどAINとなつて析出したものと考えてさしつかえなからう。ここで再結晶焼鈍温度が500°および600°Cのいずれの場合も焼鈍時間とともに固溶Nは冷間加工状態から低下し始め、焼鈍時間45min以後はばらついている値がみられるけれども固溶Nがほとんど存在しない結果を示した。また再結晶の進行は、600°Cの場合、窒化試料A (Fig. 1)とほぼ同様に早期に起こつていた。他方固溶Cの変化は焼鈍時間10minからほぼ一定値を示した。

本実験はHULTGREN¹¹⁾の用いた試料の成分や実験条件とは多少の相違が認められ、本結果からのみ500°および600°Cでの等温焼鈍過程でAINの復元が起こらな

かつたものと判断するには早計であり、なおAIN析出粒子の大きさや量また加工条件などを変化させて究明してみる余地が残されている。しかしながらFig. 8で示した溶体化処理時に未溶解のAINが残存していた試料において、等温焼鈍初時に固溶Nが増加を示した主因は、冷間加工前に析出していたAIN粒子の再溶解と考えるよりもAIN粒子付近の転位の消滅によるものではないかと推察された。

さてFe-0.072%Al試料Cを窒化処理してN含有量を0.028±0.002%とし、加工度や再結晶温度を変化させて再結晶焼鈍過程を追求してきたが、次に同じ試料CについてN含有量をより多くした場合のような挙動を示すか調べた。Fig. 10は試料Cを窒化処理および均一化処理し、1200°Cで3hr溶体化処理して水中に焼入れ、40%の冷間加工をほどこしてから600°Cで等温焼鈍した場合の焼鈍時間による Q_N^{-1} 、再結晶度ならびに硬度の変化を示したものである。内部摩擦測定後のN含有量は、化学分析値で0.058%であつた。Alを0.072%含む試料にもかかわらずFig. 1に示した窒化試料Aとほぼ同様な挙動を示している。1200°Cの溶体化処理時における固溶Alおよび固溶Nを計算すると、固溶

Al=0.010%、固溶N=0.026%となり、固溶Alが0.010%に激減したために窒化試料Aに類似した挙動を示すようになったものと推察される。

このように冷間加工後の再結晶焼鈍過程で析出してくるAINと再結晶との間に密接な関係が存在することは本実験結果からも明らかとなつたが、回復から再結晶初期に析出してくるAINは再結晶の核発生と成長に影響をおよぼすものと考えられる。GOODENOW⁷⁾はアルミキルド鋼を50%冷間加工し、510°Cで16hrの加熱後には電子顕微鏡観察により微細な粒子を見出し、48hr後にはAIN粒子と思われる多くの細かい粒子を観察している。この前熱処理後さらに705°Cで30sec加熱したところ、それらの粒子は転位とか亜粒界に列状に存在するようになったことを確認している。本実験でも40%冷間加工し、500°Cで20hrの前熱処理後700°Cで再結晶焼鈍した場合、AINが早期に析出ししかも再結晶

の顕著なおくれを示したことは、おそらく 500°C の前熱処理で転位とか亜粒界に preprecipitation cluster を形成して転位密度の減少ならびに亜粒界の凝集をおくらせ、すなわちセル組織が安定化し、再結晶の nucleation site も減少して再結晶がおくれるようになったものと推察された。

5. 結 言

Al 含有量の異なる 3 種の α 鉄試料を 1200°C で溶体化処理し、冷間加工後の再結晶焼鈍過程における固溶 N の変化から AlN の析出挙動を内部摩擦測定法により検討した。

(1) Fe-0.003%Al 試料 A を 0.018%N と 0.052%N に窒化あるいは 0.012%C と 0.019%C に浸炭し、溶体化処理と冷間加工後 600°C で再結晶焼鈍した場合、窒化試料の固溶 N は焼鈍時間とともに窒化した N 含有量までそれぞれ増加し、浸炭試料の固溶 C は 600°C における Fe-C 系状態図の固溶限までそれぞれ減少を示していずれも再結晶は早かった。

(2) 溶体化処理後 AlN が完全に溶解した Fe-0.036%Al-0.006%N 試料 B と未溶解の AlN が残存した Fe-0.072%Al-0.028%N 窒化試料 C との等温焼鈍過程を比較したところ、焼鈍時間とともに固溶 N が増加、減少する挙動に多少の相違が認められた。しかしいずれの試料も溶体化処理と冷間加工後 600°C で等温焼鈍した場合、回復から再結晶初期にかけて AlN の析出する現象が認められ再結晶の進行が妨げられた。

(3) Fe-0.072%Al-0.028%N 窒化試料 C を 700°C

で等温焼鈍した場合、再結晶と同時におくられて AlN が析出した。しかし 500°C で 20hr の前熱処理後 700°C で等温焼鈍した場合には再結晶の著しいおくれが認められたが、これは前熱処理により AlN の preprecipitation cluster の生成とその成長にもとづくためと考えた。

文 献

- 1) R. L. RICKETT, S. H. KALIN, and J. T. MACKENZIE: Trans. Met. Soc. AIME, 185 (1949), p. 242
- 2) R. L. SOLTER and C. W. BEATTIE: *ibid.*, 191 (1951), p. 721
- 3) L. S. DERKEN, R. P. SMITH, and E. W. FILER: *ibid.*, 191 (1951), p. 1174
- 4) W. G. LESLIE, R. L. RICKETT, C. L. DOTSON, and C. S. WALTON: Trans. ASM, 46 (1954), p. 1470
- 5) H. BORCHERS, Z.-Q. KIM, and H. H. HOFF: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964), p. 57
- 6) H. BORCHERS and Z.-Q. KIM: *ibid.*, 36 (1965), p. 311
- 7) R. H. GOODENOW: Trans. ASM, 59 (1966), p. 804
- 8) J. T. MICHALAK and R. D. SCHOONE: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1149
- 9) P. N. RICHARDS: J. Aus. Inst. Metals, 12 (1967), p. 2
- 10) H. F. BEEGLY: Analyt. Chem., 21 (1949), p. 1513
- 11) F. A. HULTGREN: Blast Furn. Steel Pl., 56 (1968), p. 149
- 12) 音谷, 形浦: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 742
- 13) 阪本: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 71
- 14) E. T. STEPHENSON: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1831