

.....
 論 文

UDC 669.15'71'786-192 : 546.621'171.1 : 621.785.363

加工した高純度 Fe-Al-N 合金中の AlN の析出*

小川 陸郎**・福塚 淑郎**・八木 芳郎***

Precipitation of AlN in Cold-worked High Purity Fe-Al-N Alloy

Rikuo OGAWA, Toshiro FUKUTSUKA, and Yoshiro YAGI

Synopsis:

The precipitation process of AlN in a cold worked high purity Fe-0.09Al-0.01N alloy was studied. The alloy was made from a zone refined high purity iron bar (>99.99%) and an Al-Fe alloy by embedding the latter at an interval along the specimen axis and zone refining the composite in a N₂-H₂ atmosphere. The alloy was subsequently quenched into ice water after solution treatment of 1250°C×1 hr and cold drawn 68.6% at room temperature. The electrical resistivities of the wires, annealed isochronally and isothermally, were measured in liquid nitrogen, and the precipitates of AlN were examined by electron microscope extraction replica method. The results obtained were as follows;

1) A large decrease of the electrical resistivity was observed at the temperature range from 450°C to 620°C, which was attributed to the precipitation of AlN. This temperature range was lower by about 100°C than that in the not-strained specimens.

2) The precipitation processes under about 580°C could be described as a first order reaction after a respective certain period of time, for which the activation energy of reaction was 58 Kcal/mol, which suggested that the precipitation of AlN in the cold worked matrix was controlled by the diffusion of Al in α -iron.

3) The cubic lattice structure of AlN was occasionally observed in the early stage of precipitation, but most of the precipitates observed in the high purity specimens used here were identified to be AlN of the hexagonal lattice structure.

(Received July 1, 1971)

1. 緒 言

アルミキルド鋼板の良好な深絞り性は鋼中の AlN の析出挙動と密接な関係があることが知られてから、AlN の析出挙動と再結晶集合組織との関連について数多くの実験がなされてきた^{1)~6)}。回復・再結晶時に AlN を析出させると {111} 面が板面に平行な再結晶集合組織が得られるが、これに対して有効な AlN は析出のごく初期の段階のもので AlN の結晶体とは確認できず、微小な AlN または AlN の pre-precipitation cluster であるといわれている^{2)~6)}。再結晶過程を詳細に観察し、このような析出が起こるときの再結晶機構を明らかにしようとする立場の研究は最近とくによく行なわれ、現象的にはかなりの点が明らかにされてきた^{7)~10)}。X線のline profile の観察から AlN の析出は回復を遅らせることが報告され、再結晶機構について種々議論されている¹¹⁾。

しかしその機構の詳細についてはまだ明確な結論は得られていない。また AlN の析出挙動については、最近花

井、竹本ら¹²⁾によつて、通常観察される六方晶型 AlN の前に立方晶型 AlN が析出することが報告された。これらの多くの実験は実用アルミキルド鋼によるものが多く、不純物の効果は割合に無視されている。わずかに最近市山らによつて炭素の存在により AlN の析出が変化することが報告されているにすぎない⁷⁾。そこで本研究では他の不純物の影響を除くため、帯域精製した高純度鉄を素材にして Fe-Al-N 希薄合金を作り、その合金中での AlN の析出の機構を明らかにすることの目的にして一連の実験を行なつてきた。前報¹³⁾では溶体化処理して α 域で析出させたときの結果から、AlN の析出が α 鉄中の Al の拡散によつて律速され、初期濃度の異なる 2 次反応として示されることを報告した。本報では続いて溶体化処理した試料を冷間加工し、加工組織中で AlN

* 昭和45年10月本会講演大会にて発表
 昭和46年7月1日受付

** (株)神戸製鋼所浅田基礎研究所

*** (株)神戸製鋼所浅田基礎研究所 工博

Table 1. Example of chemical composition of zone-refined iron.

	B	Mg	P	S	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	C	O	N
ppm	0.07	0.2	2	1	4	0.07	0.06	4	3	24	1	12	0.2	0.1	4	<10	<10	<3

を析出させた場合の結果について報告する。

2. 試料および実験方法

素材は電解鉄を原料とした真空溶解純鉄の棒を湿潤水素と乾燥水素中で交互に5回帯域精製して得られた純度99.99%以上の高純度鉄で、その分析例をTable 1に示す。

この高純度鉄の丸棒(15 mm ϕ)に等間隔に穴をあけ、その中に4.96%Al-Fe母合金(99.999%Alと高純度鉄をアルゴンガス中でアーク溶解して作った。)を目標成分になるように等量ずつ埋め込み、それをN₂+H₂混合ガス中でさらにもう一度帯域溶融することによりAlとNを同時に添加した。得られた試料の化学成分はAlが0.09 wt%, Nが0.01 wt%であった。この試料を鍛造し、厚さ6 mmの板材とし、これより切り出した角棒をスエージ加工および伸線加工して、1.82 mm ϕ の線を得た。この線を石英管中に100 mmHgのHeガスとともに封入し、溶体化処理として1250°C×1hrの加熱後氷水中に焼入れ、直ちに常温で68.6%の伸線加工を施した。この試料に等時焼鈍、等温焼鈍を施し、電気抵

抗の変化、再結晶分率の変化を測定した。等時焼鈍のための熱処理は250°Cまではオイルバス、250°C以上では真空中で焼入れ可能な堅型真空焼入れ炉を使用した。等温焼鈍には昇温速度を上げるためにソルトバスを使用し、試料の酸化を防ぐため、細い石英管に試料をHeガスとともに封入できる器具を作った。室温より700°Cまでの昇温時間および700°Cから0°Cまでの冷却時間は約30 secであった。電気抵抗は液体窒素中で通常の4端子法により、電位差計またはDigital Voltmeter (YEW Type 2805)を用いて測定した。また100 minを越える長時間の等温焼鈍には横型の真空加熱炉を用いた。再結晶分率の測定は長さ方向の断面を光学顕微鏡で観察し、通常の点算法によった。さらに一部の試料について抽出レプリカ法による析出物の電顕観察を行なった。抽出レプリカは花井、竹本らが立方晶AlNの観察に用いた方法¹²⁾で行なった。

3. 実験結果

3.1 電気抵抗

溶体化処理した後68.6%の伸線加工した試料に10°C

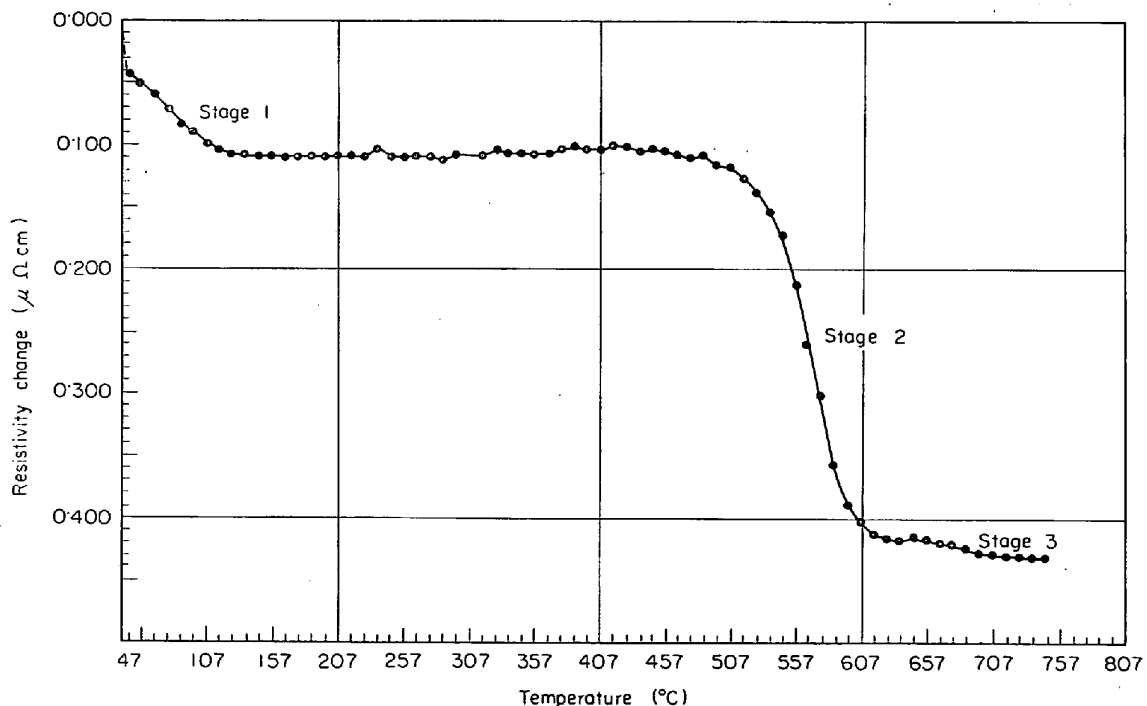


Fig. 1. 10°C-10 min isochronal annealing curve of cold-worked Fe-0.09Al-N alloy after solution treatment.

/10 min の等時焼鈍を施したときの電気抵抗変化の結果を Fig. 1 に示す. 図は加工直後の電気抵抗値を基準にして, 焼鈍による抵抗値の変化を示したもので 750°C までに 3 つの stage が存在することがわかる. 第 1 は 130°C までに終わる stage (stage 1), 第 2 は約 450°C より始まり 620°C で終わる stage (stage 2), 第 3 は 670°C より 720°C までに起こる小さな stage (stage 3) である. stage 1 は固溶した N が転位にとらえられる歪時効と加工によつて導入された各種の点欠陥の消滅が起こる stage であろう. stage 2 は前報で報告したように AlN の析出による stage と考えられる. stage 3 は加工していない試料には観察されなかつたもので再結晶による stage であろう. このほかに加工組織の回復による stage, 歪時効により転位上に析出した N の母相への復帰による stage などが考えられるが, これらは上記の stage に重なつて起こっているものと思われる. stage 1 が終わつて stage 2 が始まるまで電気抵抗は約 $0.01 \mu\Omega \text{ cm}$ 増加する. これは転位にとらえられた N が一部母相へ再固溶するためと思われるが, 抵抗値からの推定ではその量はごく微量である. 前報で報告したごとく加工していない試料では, AlN が析出する前には, より低温で析出した鉄窒化物は完全に再固溶し, 電気抵抗値は焼入れ状態の値にもどつたが, 強加工した試料では, Fig. 1 に示すように, 電気抵抗は加工直後の値にはもどらず, ごくわずかに上昇するだけで stage 2 が始まる. このことは N は大部分転位にとらえられたまま, AlN の析

出が起こることを示しているものと思われる.

stage 2 が起こる各温度で等温焼鈍したときの電気抵抗の変化を Fig. 2 に示す. 加工直後の電気抵抗値を基準にして各熱処理を施したときの抵抗値との差を処理時間に対して示してある. Fig. 2 の等温焼鈍曲線にも 3 つの stage が存在する. どの温度の焼鈍でもまず電気抵抗は小さく低下する. そして一定値が続いて次の大きな低下がある. この大きな低下が終わり, そのまま焼鈍を続けると電気抵抗はさらに低下してくる. 焼鈍時間 1 min までに起こる最初の stage は Fig. 1 の stage 1 に対応するものであり, それらの低下量もほぼ等しい. AlN の析出に対応すると考えられる次の大きな電気抵抗の低下は 527°, 557°, 577°C と温度の上昇につれて早くなるが, さらに 607°, 627°C と温度が上昇するとむしろおそくなる. 等温焼鈍による AlN の析出は加工組織の回復・再結晶と競合する. 焼鈍温度が上昇すると回復・再結晶が AlN の析出よりさきに起こるため歪のない母相中での析出となり, 析出の site が減少するため, 析出がおそくなるものと考えられる. さらに焼鈍時間を長くすると電気抵抗は一定値になつた後, しだいに低下しはじめるが, これは試料中に残存する溶質 Al の内部酸化が徐々に起こるためと思われる.

3.2 再結晶分率

加工組織の回復・再結晶と AlN の析出との間の関係を明らかにするため, 再結晶分率の測定を行なつた. 比較用の試料として 1250°C × 1 hr の溶体化処理後 707°C

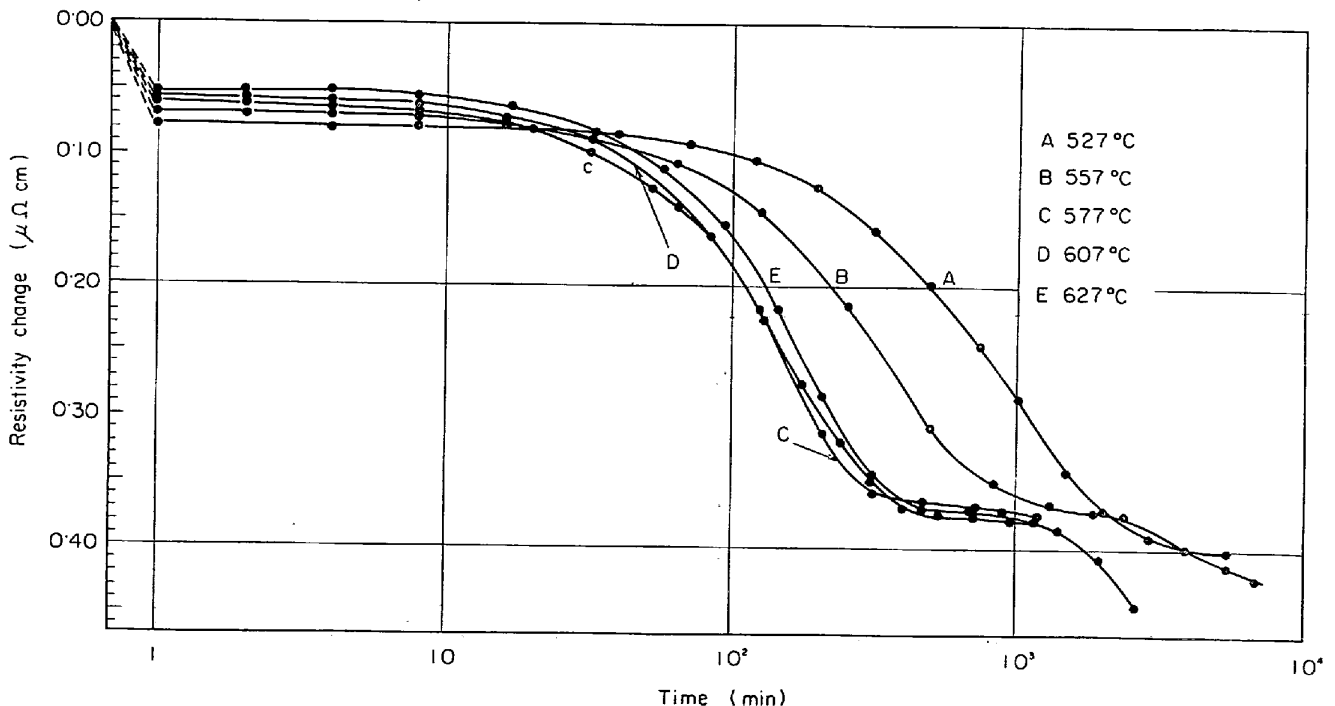


Fig. 2. Isothermal annealing curves of cold-worked Fe-0.09Al-N alloy.

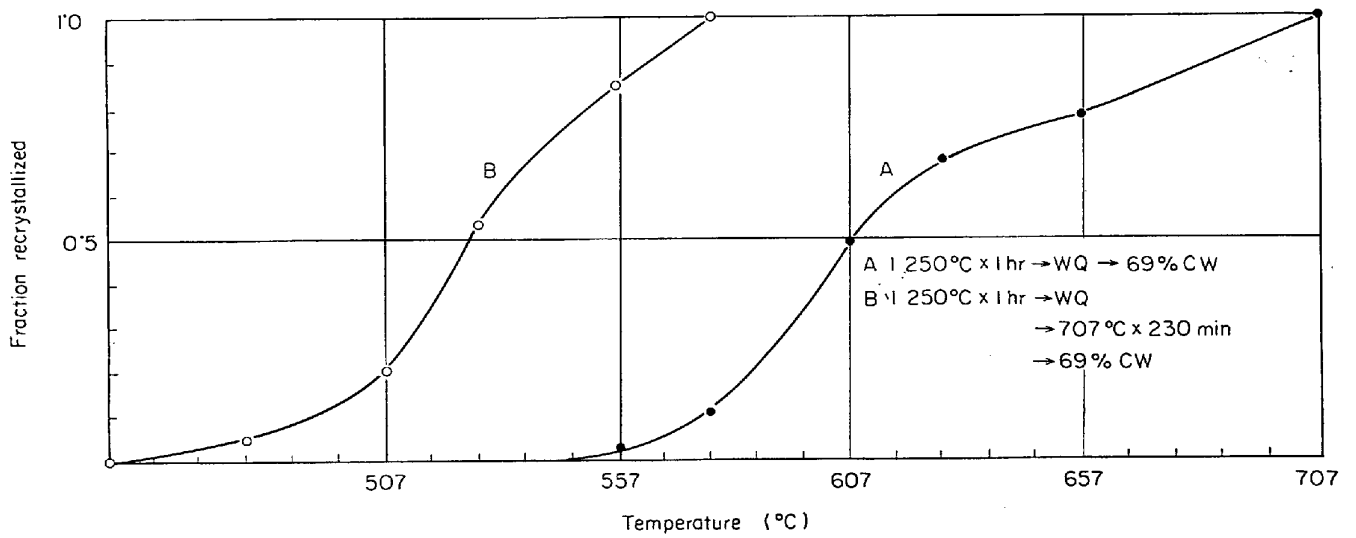


Fig. 3. 30 min isochronal recrystallization curves.

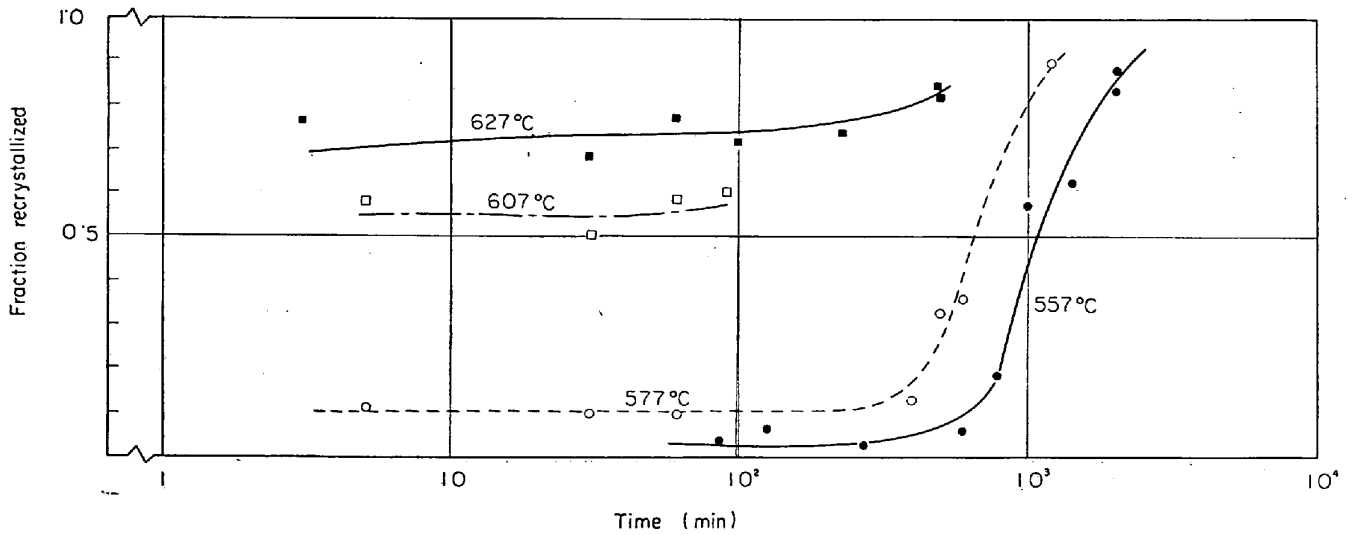


Fig. 4. a) Isothermal recrystallization curves of specimen A (1 250°C x 1 hr → WQ → 69% CW).

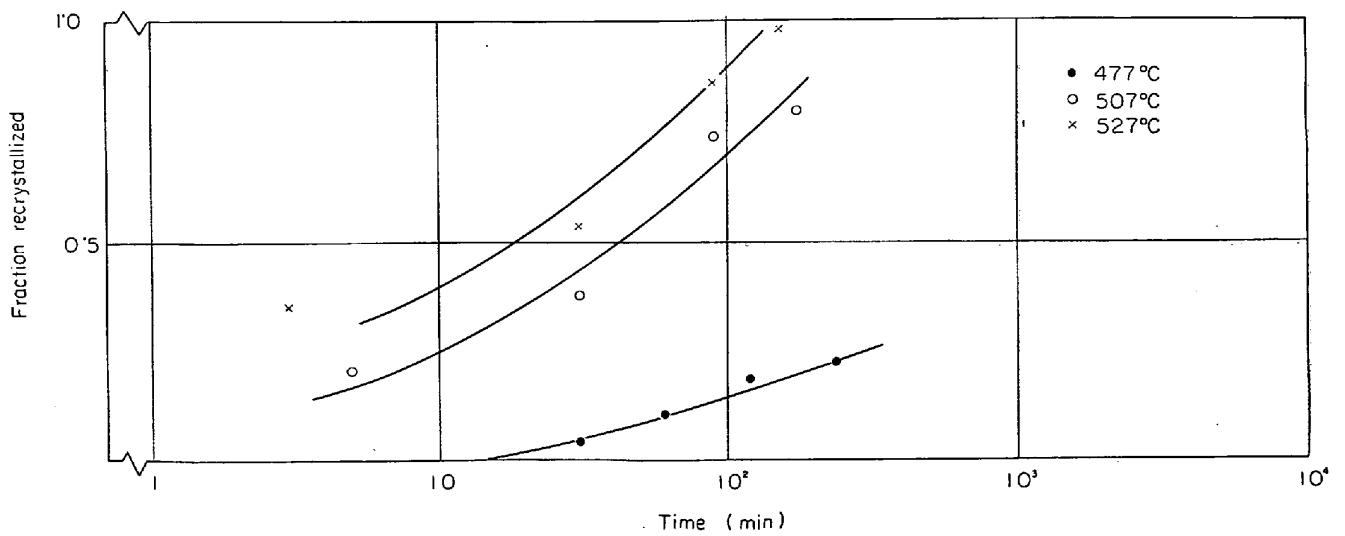


Fig. 4. b) Isothermal recrystallization curves of specimen B (1 250°C x 1 hr → WQ → 707°C x 230 min → 69% CW).

×230 min の析出処理を加えた後、常温で 68.6% の伸線加工を施した試料 (B) を用意した。これらの試料を各温度で 30 min 保持したときの再結晶分率を Fig. 3 に示す。加工前に析出処理を施していない試料 (A) では再結晶のおくれは顕著である。实用アルミキルド鋼でいわれている、AIN が再結晶をおくらせる効果は、このような高純度 Fe-Al-N 合金でも同様であることがわかる。Fig. 4 a), b) に等温焼鈍における再結晶分率の変化を示す。各温度ともに最初の数分間である量の再結晶がおこり、その後ある時間再結晶は抑えられる。Fig. 2 の等温焼鈍曲線と比較して、析出が起こっている間はどの温度においても再結晶は抑えられることがわかる。析出が 90% 進んだと思われる時間より残りの部分が再結晶する。すなわち、557°C では数%再結晶した状態で抑えられ、577°C では 10%、607°C では 60%、627°C では 70% が最初の数分で再結晶し、残りの部分の再結

晶は析出の起こっている間は抑えられる。したがって、Fig. 2 の等温焼鈍曲線で、577°C 以上における AIN の析出が、より低温における焼鈍よりもむしろおそくなってくるのは、最初の数分で数 10% 再結晶し、そのため AIN の析出のための site が減少したためと思われる。また再結晶が最初の数分で進行し、その後進行しないのは、AIN の析出段階において、ごく初期の段階から再結晶の進行を阻止するのに効果があることがわかる。この A 材に比較して、加工前に析出処理をした試料 B では再結晶はなめらかに進行する。これらの試料の代表的な光学顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。析出によつて再結晶が抑えられた試料では、再結晶が起こると線の長さ方向にのびた再結晶粒が得られる。また粒径も大きい。いずれの場合でも析出が 90% 以上起こった後に、抑えられていた加工組織は再結晶する。析出過程の後半では析出物の成長が起こり、ある大きさ以上になると、抑止効

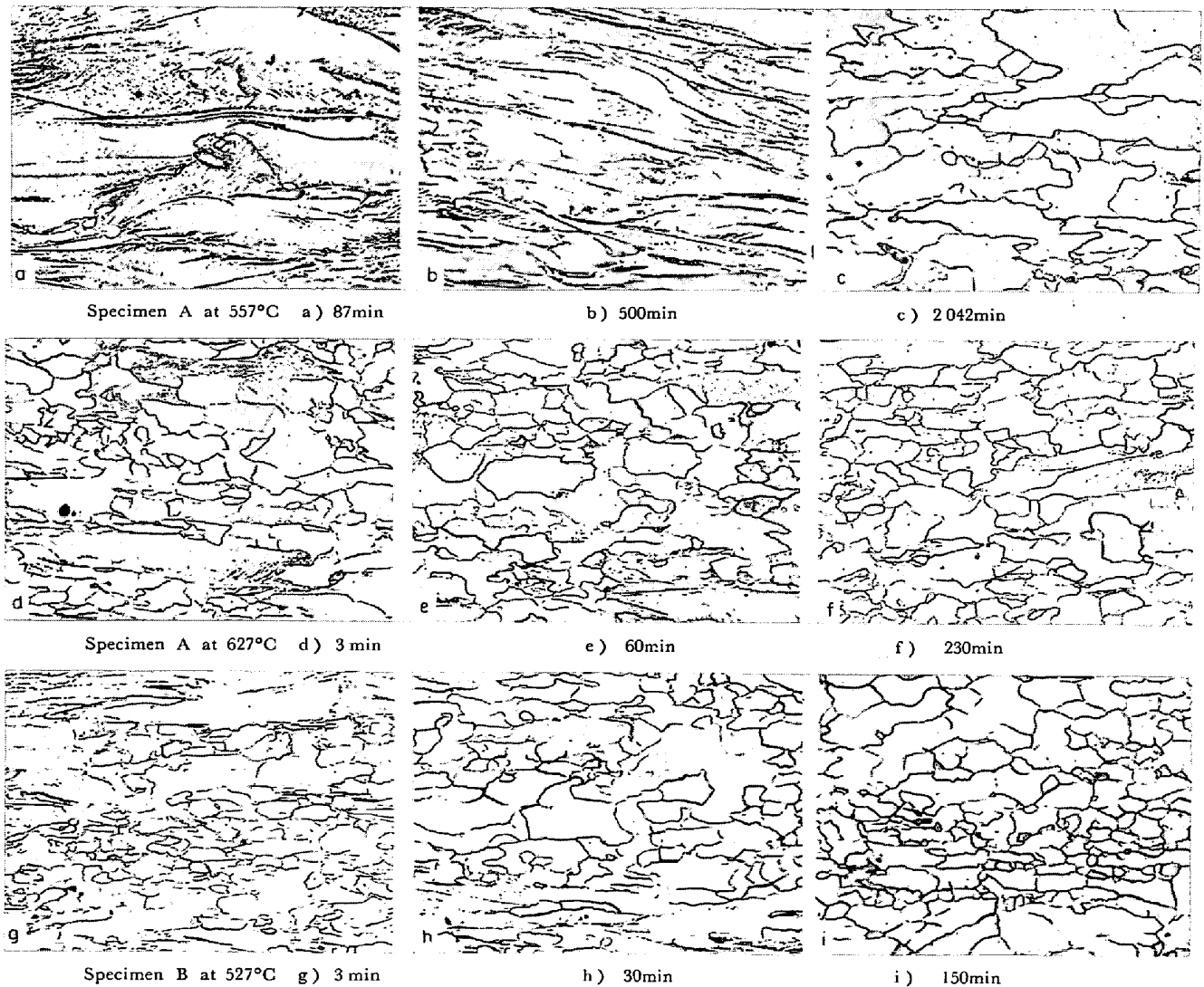


Photo. 1. Microstructures of specimen A (1 250°C×1hr→WQ→Cold drawn) and specimen B (1 250°C×1hr→WQ→707°C×230 min→Cold drawn). (3/5)×90

Table 2. Chemical compositions of hot band.

	C	Mn	Si	P	S	Al	O	N
Hot band	0.023	0.28	0.040	0.005	0.009	0.046	0.0062	0.0072

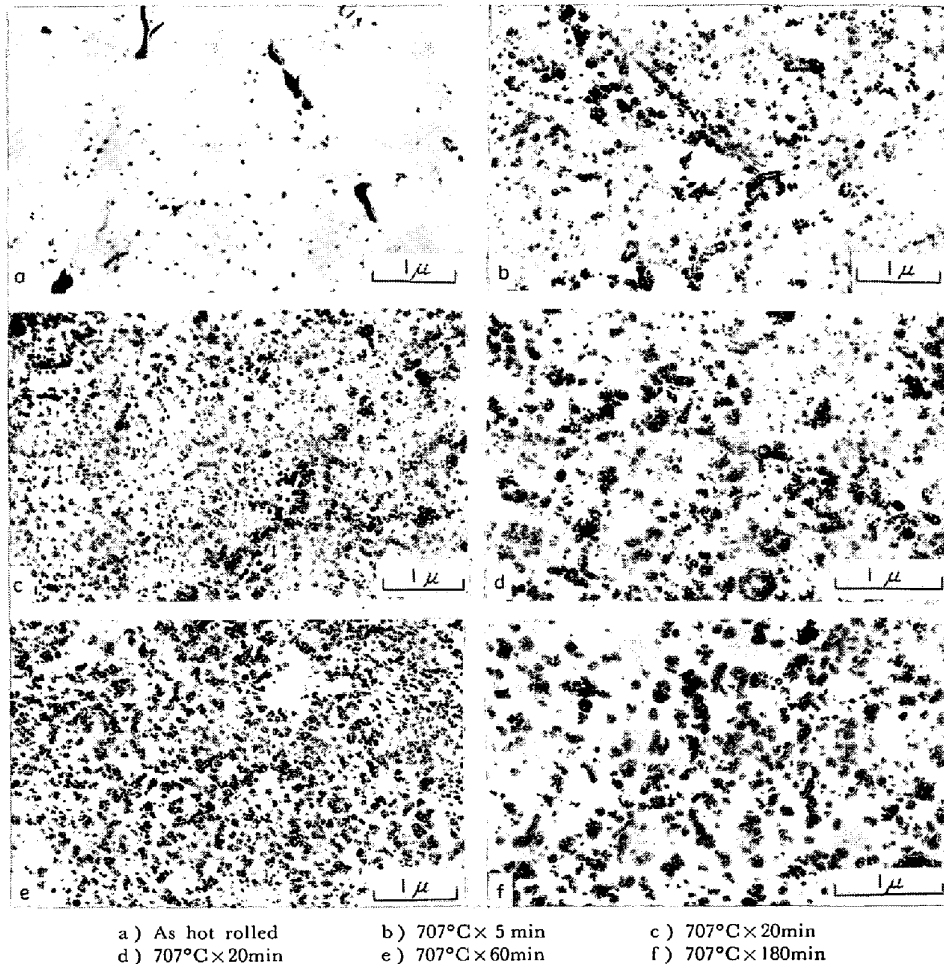


Photo. 2. AlN precipitates in an Al-killed steel hot band during isothermal annealing (extraction replica).

果がなくなつて再結晶が進行するものと考えられる。

3.3 抽出レプリカ

実用アルキルド鋼の熱延板と、 $1250^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ の溶体化処理後水焼入れした高純度 Fe-Al-N 合金板を、それぞれ 707°C で各種時間、ソルトバスで加熱し、抽出レプリカ法によりそれらの析出物の電子顕微鏡観察を行なった。使用した実用アルミキルド鋼熱延板の化学成分を Table 2 に示す。実用熱延板についての結果を Photo. 2 に、高純度 Fe-Al-N 合金についての結果を Photo. 3 に示す。

実用熱延板では、 $707^{\circ}\text{C} \times 5\text{min}$ の焼鈍で、粒界、粒内のいずれにも細かい析出物がみられる。20 min の焼鈍で析出物の密度は増加する。180 min では析出物は大きく明りようなものになる。析出物の電子線回折の結果を

Photo. 4 に、求めた面間隔の値を Table 3 に示す。電子線回折の結果より、5 min、20 min でみられる析出物と 180 min でみられる析出物とは異なつた構造のものであることがわかる。5 min、20 min の焼鈍でみられる析出物の電子線回折像より求めた面間隔の値は、花井、竹本ら¹²⁾によつて報告された立方晶型 AlN とよく一致する。180 min の焼鈍でみられる析出物は通常の六方晶型 AlN である。60 min では両方のまじつた電子線回折像が得られる。

溶体化処理した高純度 Fe-Al-N 合金の板では、 $707^{\circ}\text{C} \times 10\text{min}$ の焼鈍でまず粒界に析出物がみられる。30 min では粒内にもみられるようになる。180 min では析出物は明りような形になる。実用熱延板と比較して析出物は大きく、粗い。析出物の電子線回折像より求めた面間

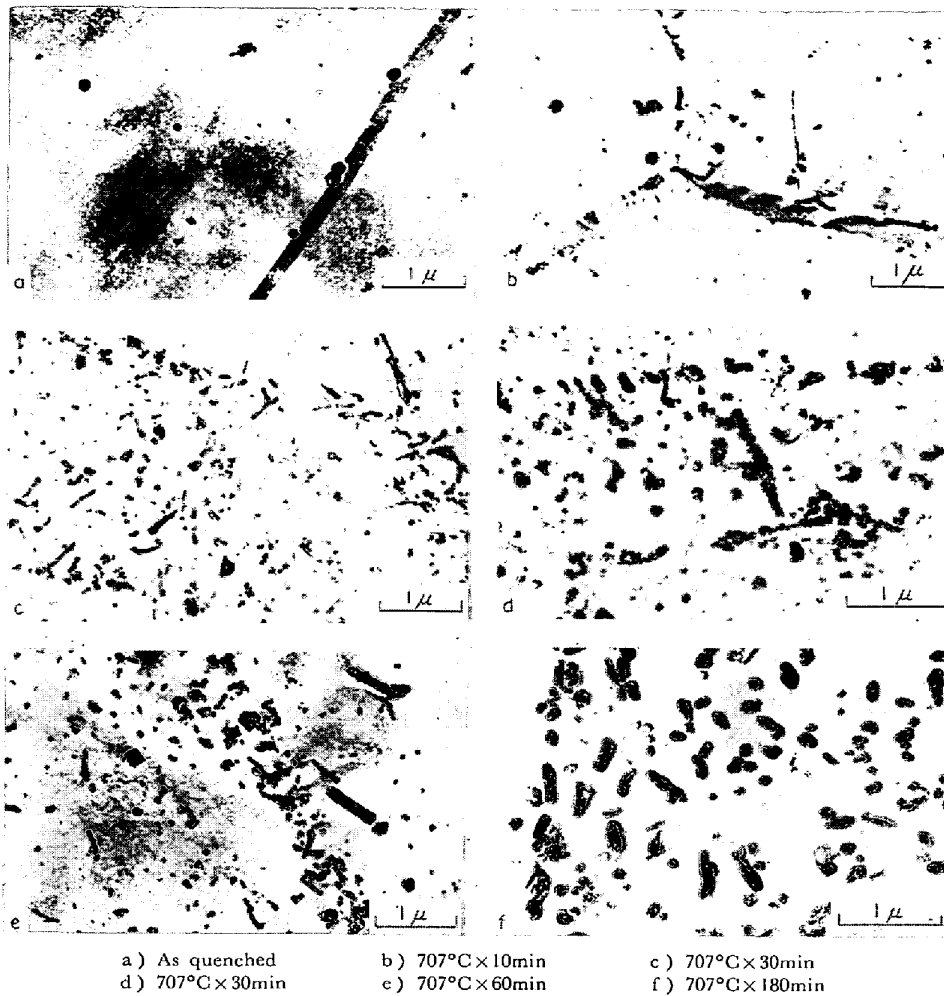


Photo. 3. AlN precipitates in a high purity Fe-0.09Al-N alloy during isothermal annealing (extraction replica).

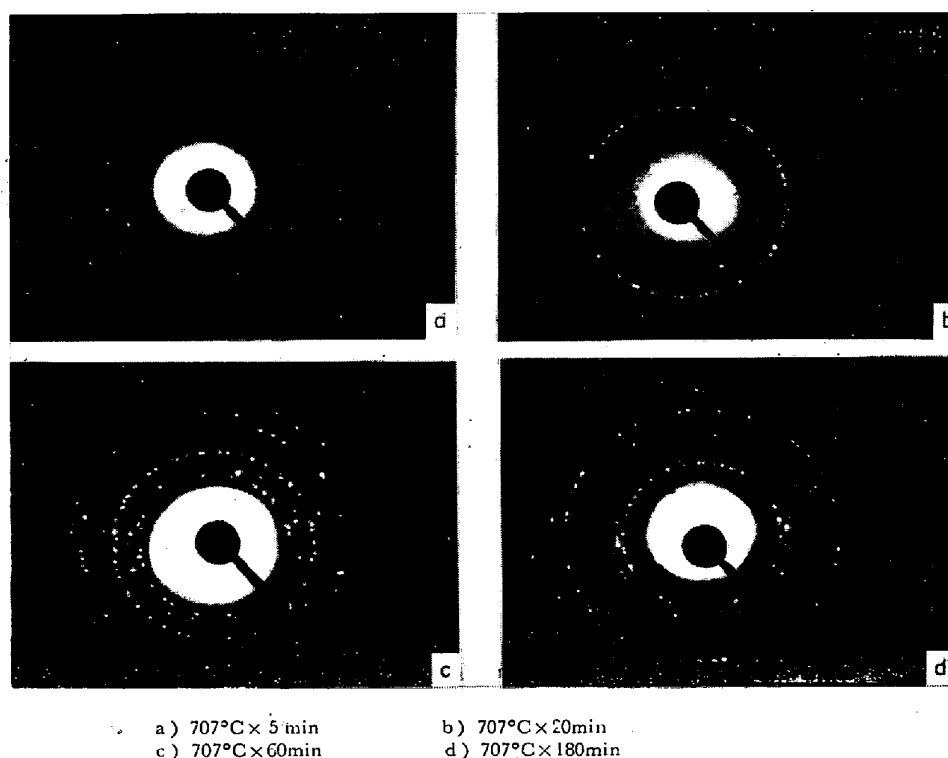
Table 3. Analysis of precipitates in an Al-killed steel hot band annealed isothermally.

707°C 5 min	707°C 20 min	707°C 60 min	707°C 180 min	AlN ASTM 8-262 (hexagonal)	AlN (cubic) ¹²⁾
2.50 spot 2.39 spot	2.65 spot 2.42 spot	2.70 S 2.50 spot 2.35 spot	2.70 S 2.52 spot 2.36 spot	2.70 (100) 2.49 (60) 2.372 (70)	2.34 (W) 2.024 (S)
2.02 M 1.79 spot 1.58 1.44 W	2.05 S 1.56 spot 1.45 W	2.04 S 1.84 spot 1.56 spot 1.43 spot	1.84 spot 1.56 M 1.41 spot 1.35 spot	1.829 (20) 1.557 (30) 1.414 (20) 1.348 (6) 1.320 (18)	1.428 (M)
		1.32 spot			

隔の値を Table 4 に示す. 10 min の焼鈍では回折線の強度が非常に弱かったが, 六方晶型 AlN と推定された. 30 min では析出物はほとんど六方晶型 AlN と同定されたが視野によつては立方晶型 AlN からのものと思われる回折 spot がまじっている場合もあつた. このように高純度 Fe-Al-N 合金では実用アルミキルド鋼における

ような明りような立方晶型 AlN は観察されなかつた.

次に前述の再結晶分率を測定した高純度 Fe-Al-N 合金の線試料 (A) について, 同一方法による析出物の電子顕微鏡観察を行なつた. 557°C で等温焼鈍した試料についての結果を Photo. 5 に示す. また Table 5 に面間隔の測定結果を示す. 87 min の焼鈍で析出物がみら



a) 707°C×5 min b) 707°C×20min
c) 707°C×60min d) 707°C×180min

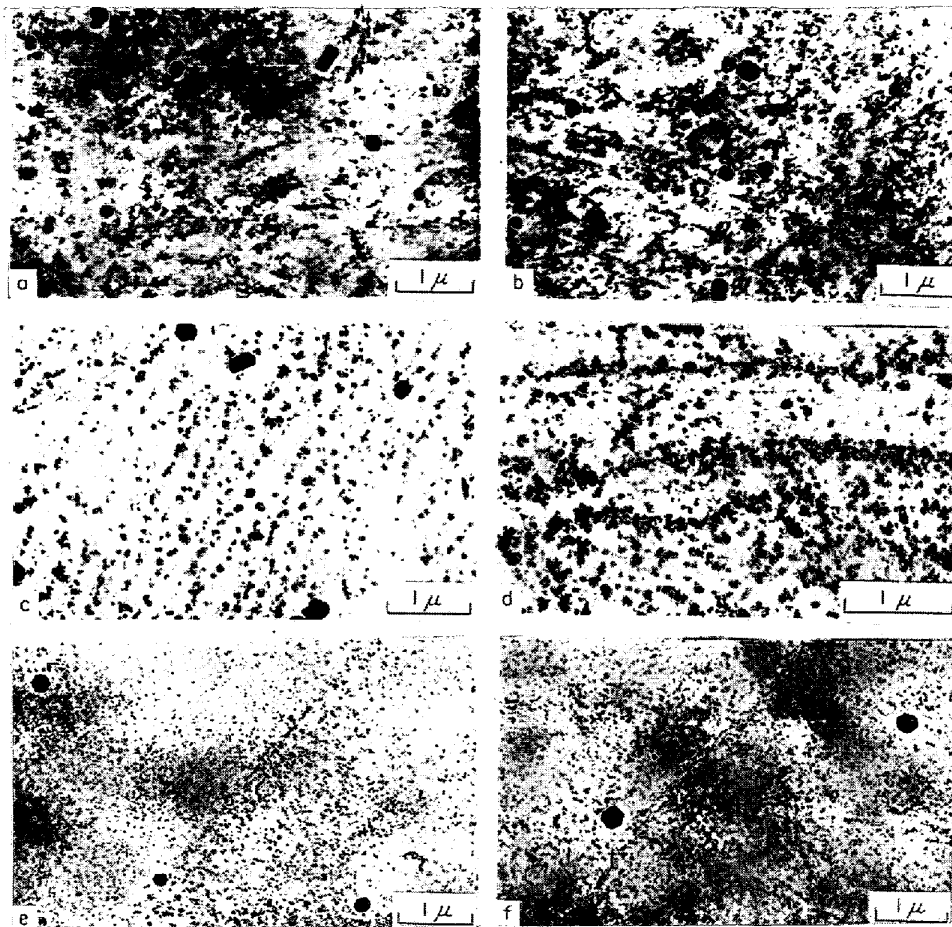
Photo. 4. Diffraction patterns of precipitates in an Al-killed steel hot band.

Table 4. Analysis of precipitates in a high purity Fe-Al-N alloy annealed isothermally.

707°C 10 min	707°C 30 min	707°C 60 min	707°C 180 min	AlN ASTM 8-262 (hexagonal)	AlN (cubic) ¹²⁾
2.70 spct 2.49 spot	2.70 S 2.49 spot 2.37 spot 2.19 (spot) 2.01 (spot) 1.83 spot 1.56 spot	2.70 spot 2.52 spot 2.37 spot 2.21 spot 1.84 spot 1.56 spot	2.65 spct 2.51 spot 2.32 spot 1.82 spot 1.56 spot 1.50 spot 1.43 spot 1.36 spot	2.70 (100) 2.49 (60) 2.372 (70) 1.829 (20) 1.557 (30) 1.414 (20) 1.348 (6) 1.320 (18)	2.34 (W) 2.024 (S) 1.428 (M)
1.53 spot	1.41 spot 1.34 spot	1.43 spot 1.34 spot			

れるが回折像は得られなかった。270 min の焼鈍で析出物からごく弱い回折像が得られたが、これは多くの場合六方晶型 AlN によるものと推定された。視野によつて立方晶型 AlN に相当する弱い回折 spot を得る場合があつた。430 min で析出物は明りようになり、回折像もはつきりしたものが得られる。これらは六方晶型 AlN と同定され、立方晶型 AlN は観察されなかつた。500 min, 1000 min, 2040 min の焼鈍においても析出物の構造はいずれも六方晶型 AlN であつた。Photo. 6 に 627°C における等温焼鈍の結果を示す。この温度では 30 min の焼鈍で不定形の析出物がみられ、電子線回折の結果、六方晶 AlN と立方晶 AlN とが混つたものであること

がわかつた。100 min の焼鈍で析出物は六方晶のみになり、490 min では明りようになるが、557°C に比較して析出物は粗大化している。607°C × 270 min, 657°C × 30 min で、627°C × 30 min と同様、立方晶型 AlN と六方晶型 AlN の混じつた回折像が得られた。707°C × 30 min では析出物は六方晶型 AlN であつた。これらの結果を Table 6 に示す。以上の結果より、本実験に使用した高純度 Fe-Al-N 合金では、AlN の析出は主に六方晶型 AlN として起こり、析出の初期に立方晶型 AlN を観察する場合があつたが、これらは比較的すみやかに六方晶型 AlN に変化するか、または消失するものであることがわかつた。



a) 557°C×130min b) 557°C×270min c) 557°C×500min
 d) 557°C×500min e) 557°C×1000min f) 557°C×2040min

Photo. 5. AlN precipitates in a high purity Fe-0.09Al-N alloy during isothermal annealing (extraction replica).

Table 5. Analysis of precipitates in a high purity Fe-Al-N alloy annealed isothermally.

557°C 271 min	557°C 430 min	557°C 500 min	557°C 1000 min	557°C 2040 min	AlN ASTM 8-262 (hexagonal)	AlN (cubic) ¹²⁾
2.52 VW	2.70 M 2.52 spot 2.36 spot	2.67 M 2.46 spot 2.32 W	2.70 S 2.45 spot	2.65 S 2.41 spot	2.70 (100) 2.49 (60) 2.372 (70)	2.34 (W) 2.024 (S)
1.53 VW	1.82 spot 1.56 M 1.42 spot 1.33 spot	1.54 W	1.83 spot 1.55 M 1.44 spot 1.35 spot	1.56 M 1.41 spot 1.32 spot	1.829 (20) 1.557 (30) 1.414 (20) 1.348 (6) 1.320 (18)	1.428 (M)

4. 考 察

4.1 電気抵抗

Fig. 1 の stage 1 の低下量は $0.106 \mu\Omega \text{ cm}$ で固溶Nの電気抵抗寄与 $27.7 \mu\Omega \text{ cm/wt}\%$ ¹⁴⁾を用いて計算すると 38 ppm のNが転位にとらえられたことを示す。溶体化

処理時の固溶N量は約 60 ppmであることを考えると¹³⁾この値が小さいのは、常温での伸線加工時に固溶Nの一部はすでに歪時効により転位にとらえられているためと思われる。同一処理をした試料を 132°C の等温処理を施して電気抵抗を測定した結果、抵抗の低下の総量は $0.087 \mu\Omega \text{ cm}$ であった。したがって Fig. 1 の stage 1

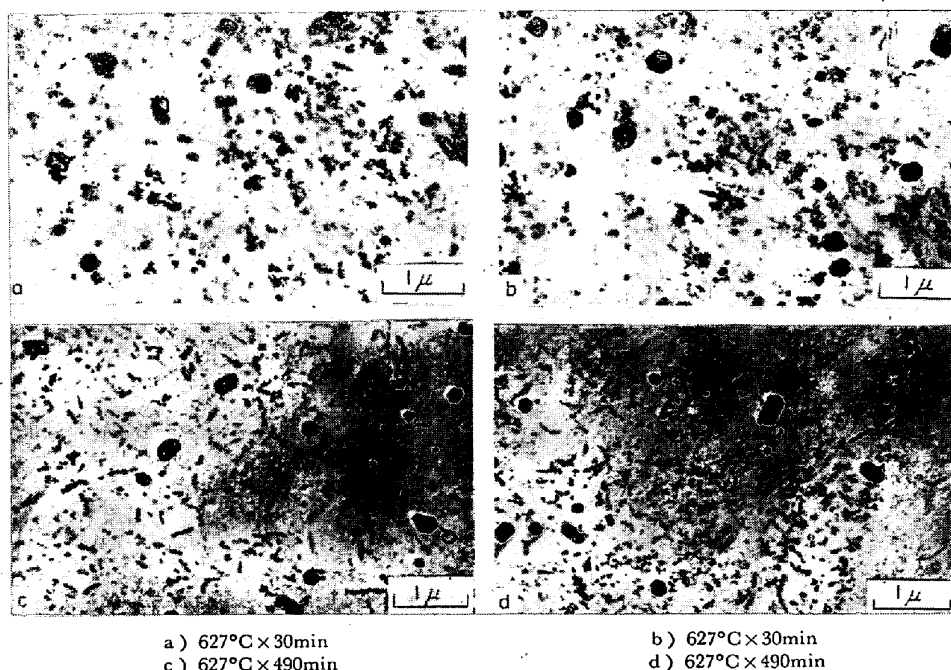


Photo. 6. AlN precipitates in a high purity Fe-0.09Al-N alloy during isothermal annealing (extraction replica).

Table 6. Analysis of precipitates in a high purity Fe-Al-N alloy.

607°C 270 min	627°C 30 min	657°C 30 min	707°C 30 min	AlN ASTM 8-262 (hexagonal)	AlN (cubic) ¹²⁾
2.70 spot 2.55 spot 2.43 spot	2.65 M 2.46 spot 2.38 spot	2.70 M 2.53 spot 2.40 spot	2.70 S 2.52 spot 2.43 spot	2.70 (100) 2.49 (60) 2.372 (70)	2.34 (W) 2.024 (S)
2.01 M	2.03 M	2.04 spot 1.85 spot 1.54 spot	1.83 spot 1.54 spot	1.829 (20) 1.557 (30)	1.428 (M)
1.56 spot 1.44 spot 1.40 spot	1.56 spot 1.42 spot	1.41 spot	1.35 spot	1.414 (20) 1.348 (6) 1.320 (18)	
	1.32 spot	1.33 spot			

の終わる 150°C では固溶Nはほとんど転位にとらえられたものと考えられる。stage 2 は加工していない試料に比較して約 100°C 低い温度から起こっているが¹³⁾、これは加工によつて析出のための site の数が増加したためと考えられる。この stage 2 の始まる 450°C までに電気抵抗はわずかつ約 0.01 μΩ cm の量だけ増加する。加工していない試料では stage 2 の始まるまでにはそれ以前に析出した鉄の窒化物は完全に再固溶する。高村¹³⁾は 20% の引張り変形を加えた純鉄の試料を等時焼鈍したときの電気抵抗の低下は、回復初期の 440°C までにはわずかに約 0.01 μΩ cm の程度であり、440°C 以上の回復後期の subboundary の形成時および再結晶時に主におこることを報告している。したがつて本実験におけるわずかな電気抵抗の増加は、回復初期の電気抵抗の

低下とNの再固溶ともなる上昇との重なりあつたものと考えられるが、上述のごとく前者の抵抗の低下はわずかなものと考えられるので、stage 2 の始まるまでのNの再固溶は少量で、大部分転位にとらえられたままであると考えられる。したがつてつぎの stage 2 においては AlN の析出が起こつていると思われるが、この加工した試料における AlN の析出の機構は、溶体化処理した試料をそのまま焼鈍するときのように Al と N が同時に拡散して AlN を作る機構よりも、すでに転位にとらえられた N と、拡散してくる Al との反応によつて転位線上に AlN が生成される機構が支配的であろう。

Fig. 2 の等温焼鈍曲線においては、いずれの温度においても、1 min 以内の短時間の焼鈍により、Fig. 1 の等時焼鈍の stage 1 に対応するとき電気抵抗の低下があ

り、その後一定値を保つ。一方 Fig. 4 a) の再結晶分率の測定よりわかるごとく、等温焼鈍のごく初期より、それぞれの温度に対応してある量の再結晶が起こっている。これらの再結晶分率は焼鈍温度が高いほど大きく、また各温度で 100 min 以上に至るまで変化しない。電気抵抗がごく初期の低下の後、かなりの期間一定値を保つことは、この初期の低下に対応して、Nの歪時効とともに回復・再結晶が起こっていると考えられる。Fig. 2 の電気抵抗の最初の低下は、Fig. 4 a) の再結晶分率の測定より考えて、577°C 以下の温度での等温焼鈍の場合にはNの歪時効による低下が大部分であり、607°C 以上では再結晶による抵抗の低下が支配的と思われる。以上のことを考慮して、より長時間側で大きく抵抗値が減少する stage について考察しよう。この stage は AlN の析出に対応しているものと考えられる。607°C 以上の焼鈍温度で、AlN の析出は 577°C におけるよりもはやくならず、むしろおそくなる。607°C 以上の焼鈍では加工組織は大部分再結晶しているので、AlN の析出反応は溶体化処理した試料を α 域で等温焼鈍するときと同様の機構が支配的と考えられる。一方 577°C 以下においては加工組織中における析出挙動、すなわち等時焼鈍における AlN の析出挙動と同様の転位にとらえられたNとそこに

拡散してゆく Al との反応によつて AlN が生成される機構が支配的と考えられる。このように等温焼鈍では AlN の析出機構は2つの温度領域にわけられる。この AlN の析出の stage の前には前述の最初の stage があるので、この stage だけとり出して、前報で行なつたような方法で解析することができない。したがつてつぎのような方法で解析を試みた。この AlN の析出の stage の後半では AlN は核生成を終わり、成長の段階に移っていることが考えられる。とくに低温側では転位にとらえられたNとそこに拡散してゆく Al との反応によつて AlN ができる機構を述べた。この機構が支配的であり、Al の拡散が律速過程であるとすれば、この反応は一次反応と考えられる。また Fig. 4 a) の再結晶分率の測定より AlN 析出の 90% 以上が進んでから残りの未再結晶部の再結晶が進むことおよび電気抵抗の再結晶による低下量は小さいことを考慮すれば Fig. 2 の AlN の析出に対応する stage はほとんど AlN の析出に原因すると考えられる。したがつて Fig. 2 の電気抵抗曲線で、ある時間 (t_1) 後より一次反応が起こるとすると

$$d(\rho - \rho_f)/dt = -K(\rho - \rho_f)$$

$$\text{ここで } K = K_0 \exp(-H/RT)$$

$$\rho : t \text{ 時間後の電気抵抗}$$

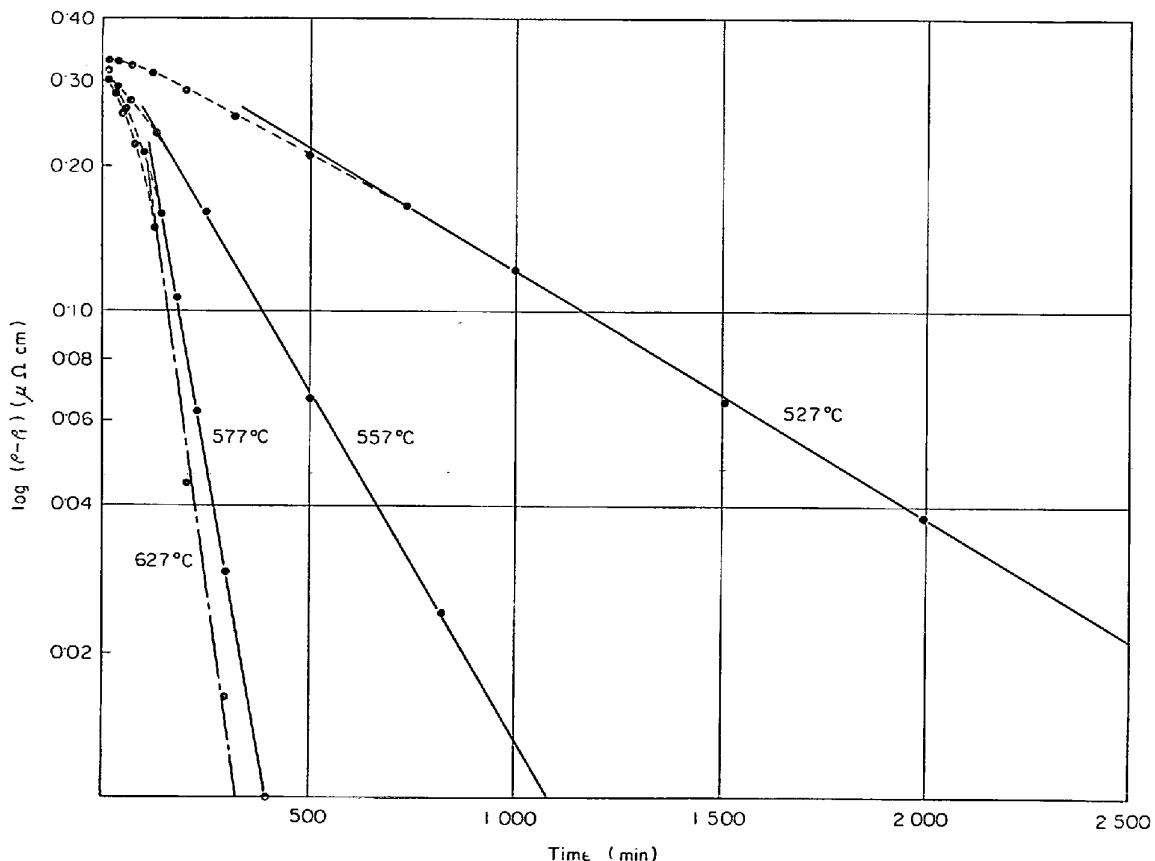


Fig. 5. "log($\rho - \rho_f$) vs. time" plotting from isothermal annealing curves in Fig. 2.

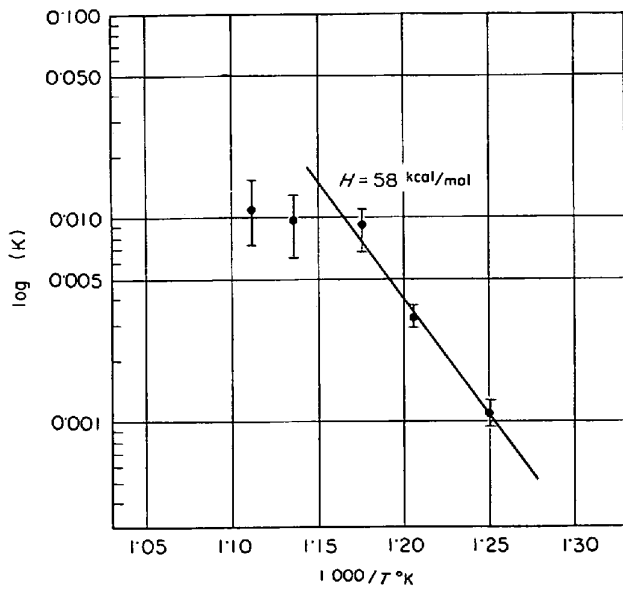


Fig. 6. Determination of activation energy by Arrhenius plotting.

ρ_f : 一次反応終了時の電気抵抗

積分すれば $\ln(\rho - \rho_f) = -Kt + A$

$A = -Kt_1 + \ln(\rho_1 - \rho_f)$

ρ_1 : 一次反応開始時 (t_1) の電気抵抗

ゆえに $\ln(\rho - \rho_f)$ と t との関係をとると直線となる¹⁰⁾¹⁷⁾. Fig. 2 の曲線についてこの関係を求めると Fig. 5 が得られる. 527°C では約 500 min から 557°C, 577°C では約 100 min 程度から直線にのるのがわかる. これより Fig. 2 の電気抵抗曲線は, 反応がある時間進んだ後では一次反応になることがわかる. 直線の勾配より K の値を求め, これらと $1/T$ (°K) の関係より反応の活性化エネルギーを求めた. その結果を Fig. 6 に示す.

527°C, 557°C, 577°C を結ぶ直線より活性化エネルギーとして 58 kcal/mol が得られた. 加工していない試料で, cross cut 法で得られた活性化エネルギーとはやや異なった値であるが¹³⁾, 本方法はかなりの誤差をとまなうことを考慮すれば, この値はやはり α 鉄中での Al の拡散の活性化エネルギーを示すものと考えられる. 607°C, 627°C の場合も反応の後半では Fig. 5 で示すようにほぼ直線関係が得られる. これらの温度では AlN の析出の前に再結晶が起こるため, 歪のない母相での AlN の析出とみなせ, 直線関係が得られるのは, 固溶 Al 量が固溶 N 量より多いこの試料では前報で示したように反応は近似的に一次反応で示されるためであろう¹³⁾. また Fig. 5 で電気抵抗変化が一次反応として直線にのるまでにはある時間を必要とするが, これは核生成のための潜伏期間および核生成に起因するものと思われる.

4.2 抽出レプリカ

Fig. 7 に電気抵抗曲線と再結晶分率との関係および抽出レプリカによる析出物の同定の結果を 557°C と 627°C の場合について示した. 557°C における等温焼鈍では, 析出物はほとんど六方晶型 AlN であつた. したがって前述の一次反応表示の可能な領域は六方晶型 AlN の析出に対応しているものと考えられる. 627°C \times 30 min の焼鈍で, 六方晶型 AlN に混じつて, 立方晶型 AlN によると考えられる明りような回折像を得たが, 100 min では六方晶型 AlN ののみとなり, 電気抵抗が一定値を示す 500 min ではやはり六方晶型 AlN 以外のは観察されなかつた. 他の温度でも立方晶型 AlN は析出の初期に観察され, 電気抵抗の低下の後半では六方晶型 AlN が析出しているように思われる. すなわち立方晶型

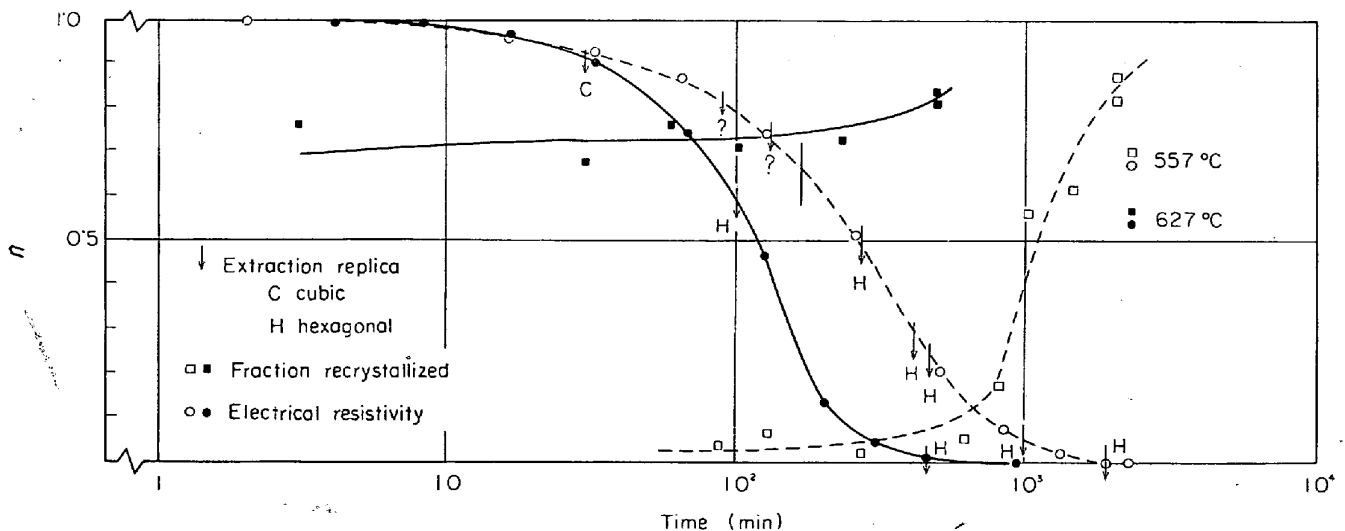


Fig. 7. Normalized resistivity change, fractions recrystallized, and analysis of precipitates for specimen A.

AINは析出の初期に析出し、比較的すみやかに六方晶型AINに変化し、AINは六方晶型AINとして成長するようである。このように本実験に用いた高純度 Fe-Al-N 合金において、実用熱延板におけるほど安定した立方晶型AINが観察されなかつたのは、不純物の影響、固溶 Al 量と N 量の割合の影響、結晶粒度の影響などが考えられるが、いまのところ原因は明らかでない。

Fig. 7 の AIN の析出に対応する電気抵抗の低下と再結晶分率の変化から明らかなように析出が90%前後進むまでは再結晶の進行は完全に阻止されている。上述のごとくこの間に析出する AIN の形態はほとんど六方晶型であるので、本実験に用いた高純度 Fe-Al-N 合金においては、AINの再結晶抑制効果はその形態とは関係なく微細な AIN の析出物が転位線上に析出することによると考えられる。

5. 結 言

加工された α 鉄中の AIN の析出を不純物の影響をうけることなく純粋にしらべることを目的にして研究を行なった。すなわち帯域精製した高純度鉄を素材にして、高純度の Fe-Al-N 合金を作り、溶体化処理後常温で伸線加工した試料を α 域で焼鈍して AIN を析出させ、その変化を主に電気抵抗および電顕観察によつて調べつぎの結果を得た。

1) 試料を等時焼鈍、等温焼鈍して電気抵抗の測定を行ない AIN の析出に対応する stage を観察した。10°C -10 min の等時焼鈍では AIN の析出の stage は 450°C ~620°C 間にあり、加工しない場合に比較して約 100°C 低温側にずれている。この場合 N は低温で歪時効によつて転位にとらえられ、焼鈍温度が上昇しても母相への再固溶がなく、とらえられた N と拡散してきた Al との反応によつて AIN が生成されるものと考えられる。

2) 527°C ~627°C の範囲で等温焼鈍によつて電気抵抗変化を測定した。607°C では 577°C よりも析出はむしろおそくなる。再結晶分率の測定結果より、この温度以上では AIN の析出が起こる前に再結晶が数 10% 進行しているのがわかつた。析出 site が少なくなるため AIN の析出はおそくなるものと考えられる。

3) 等温焼鈍曲線はある反応時間の後は一次反応として表示でき、一次反応における勾配と $1/T$ (°K) の関係は 577°C 以下では直線関係となり反応の活性化エネルギーとして 58 kcal/mol が得られた。これは加工組織中での AIN の析出も α 鉄中での Al の拡散によつて律速されていることを示すものと思われる。

4) 再結晶分率の測定から、等温焼鈍では、各温度に対して最初の数 min である量の再結晶が起こり、AIN の析出が起こっている間再結晶は完全に抑えられることがわかつた。抽出レプリカ法による析出物の観察から、この抑制効果は析出物の形態に関係なく、微細な AIN が転位線上に析出することによるものと考えられる。

5) 析出物の抽出レプリカ法による電顕観察の結果、実用アルミキルド鋼熱延板を 707°C で等温焼鈍したとき、花井、竹本らの報告のごとく¹²⁾通常の六方晶型 AIN が析出する前に、立方晶型 AIN が観察された。しかし本実験で用いた高純度 Fe-Al-N 合金においては、電気抵抗の低下は主に六方晶型 AIN の析出に対応し、初期に立方晶型 AIN が観察されたが、実用熱延板におけるほど安定には存在しないようである。この原因には不純物の影響、固溶 Al 量と N 量の割合の影響、結晶粒度の影響などが考えられるが今回の実験では明らかではない。

最後に本研究を進めるにあたりご指導いただいた当社浅田基礎研究所所長浅田常三郎博士に厚く謝意を表します。

文 献

- 1) W. C. LESLIE, R. L. RICHTER, C. L. DOTSON, and C. S. WALTON: Trans. ASM, 46(1954), p. 1470
- 2) H. R. GOODENOW: Trans. ASM, 59(1966), p. 804
- 3) J. T. MICHALAK and R. D. SCHOONE: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), p. 1149
- 4) 阪本: 日本金属学会誌, 34(1970), p. 71
- 5) 花井, 秋末: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 345
- 6) 音谷, 形浦: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 742
- 7) 市山, 小泉, 吉田, 渡辺, 西海: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1229
- 8) 阿部, 鈴木: 鉄と鋼, 56(1970), p. 869
- 9) 市山, 吉田, 中川, 江島, 松村: 鉄と鋼, 56(1970), p. 1726
- 10) 白岩, 寺崎, 小玉: 日本金属学会誌, 35(1971), p. 20
- 11) 松岡, 寺崎: 日本鉄鋼協会第81回予稿, 57(1971), S 276
- 12) 花井, 竹本, 水山, 佐直: 鉄と鋼, 57(1971), p. 386
- 13) 八木, 福塚, 小川: 鉄と鋼, 57(1971), p. 978
- 14) H. WAGENBLAST and S. ARAJS: Physica Status Solidi, 26(1968), p. 409
- 15) J. TAKAMURA, I. TAKAHASHI, and M. AMANO: Trans. ISIJ, 9(1969), p. 217
- 16) K. J. LAIDLER: 化学反応速度論 I (高石訳), p. 8 [産業図書]
- 17) 吉田: 日本鉄鋼協会第81回予稿 57(1971), S 272