

UDC 669.112.228.3 : 669.141.241.2 : 669.14-122.2-415 :
621.3.072.3 : 621.785.3

論 文

低炭素アルミキルド鋼における炭化物・窒化物の
析出の熱電能測定による研究*

阿部 秀夫**・鈴木 竹四**・古君 修***

Precipitation of Carbides and Nitrides Observed by Thermoelectric
Power Measurement in Low Carbon Aluminum Killed Steel

Hideo ABE, Takeshi SUZUKI, and Osamu FURUKIMI

Synopsis:

Changes in thermoelectric power and electrical resistivity during 10 min/20°C isochronal annealing were observed in several quenched or cold rolled specimens of low carbon aluminum-killed steel. Annealing stages corresponding to the precipitation of metastable carbide, cementite, iron-nitride and aluminum-nitride could be followed by the thermoelectric power measurement with fairly good accuracy. In the quench-aging of the steel, a weak unidentified peak was detected around 380°C, which could not be found by the resistivity measurement. From a discussion on the abnormally high value of the ratio of thermoelectric power increment to resistivity decrement ($-dS/d\rho$), it was postulated that the aging on heating from room temperature to $\sim 100^\circ\text{C}$ immediately after cold rolling (70% reduction) was associated with dissociation of point defect-nitrogen complexes to form AlN molecules. The value of ($-dS/d\rho$) for the precipitation of iron-nitrides was estimated to be $-1.8 \text{ V}\cdot\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{deg}^{-1}$. The 400–480°C stage in the isochronal annealing of the cold rolled specimen could be identified as due to pre-precipitation clustering of AlN, since the ($-dS/d\rho$)-value was approximately the same as that of the precipitation of hexagonal AlN ($-0.47 \text{ V}\cdot\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{deg}^{-1}$).

1. 緒 言

低炭素鋼における焼入れ時効, ひずみ時効, およびそれらに伴う炭化物, 窒化物の析出現象に関しては, 不純元素含有量の少ない Fe-C^{(1)~(12)}, Fe-N^{(12)~(19)}, Fe-Al-N^{(20)~(21)} 各系試料や各種の低炭素鋼^{(22)~(23)}について, 内部摩擦測定, 電気抵抗率測定, 電子顕微鏡による析出形態の観察, 電子回折による析出相の同定, 降伏点伸びの測定などにより, 詳細な基礎的研究が行なわれてきた. とくに等時焼鈍過程や一定昇温速度の焼鈍過程における各種の析出段階の区分と同定には電気抵抗率測定が用いられることが多い. しかし, 電気抵抗率の精確な値を求めるには size factor (試験片の断面積と長さの測定値) の誤差に対する補正を要し, 高村ら⁽¹⁰⁾が提案したように, いくつかの温度における測定値から Matthiessen 則が成立しているものとみなして補正されるが, 研究目的いかんによつては電気抵抗 R の変化率 $\Delta R/R$ によつて表示される. また試験片としては断面積が均一な伸線材が用いられることが多く, 圧延板材は板厚の偏差があつて断面

積測定精度が劣るのであまり用いられない.

著者らは, 低炭素鋼板の析出過程の研究において, 電気抵抗率と同時に熱電能の測定も行なうと, 等時焼鈍過程の各析出段階の区分と同定が容易になること, また熱電能には, 試験片の断面積 (または厚さ) が著しく小さくない限り size effect を含まないので, 断面の形状が異なるか, あるいは断面が不均一な異種試片間の比較測定に有効であることに注目した. しかし, 熱電能は熱起電力 V の 1 次導関数 dV/dT (T : 温度) として求めるので誤差が比較的大きく, また αFe の熱電能には magnon drag などの物理的に十分に解明されていない因子^{(24)~(25)}が含まれており, セメントイト (Fe_3C) など各種の炭化物や窒化物の熱電能も未知であるから, データの解釈に不明の問題が入ってくることは予期しなければならない. このように電気抵抗率測定と熱電能測定にはそれぞれ一長一短があるが, 著者らは最近, 低炭素アルミキルド鋼板の焼入れ時効および 70% の冷間圧延後のひずみ時効の過程について, 電気抵抗率と同時に熱電能の測定も行なつた結果, いままでの電気抵抗率測定やその

* 昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 7 月 16 日受付 (Received July 16, 1976)

** 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

*** 東京大学工学部大学院 (Graduate School, The University of Tokyo)

Table 1. Chemical composition of the aluminum-killed steel hot-strip (in wt%).

C	Mn	P	S	Si	Sol. Al	Sol. N	Insol. Al
0.045	0.33	0.02	0.02	0.01	0.052	0.0059	0.0012

Table 2. Processing of specimens before aging.

Specimen	Processing before aging
A	The hot-strip as received was cold rolled to 70% reduction.
B	A cold rolled sheet of specimen A was austenitized at 950°C for 2 h and quenched into 0°C-water.
C	A cold rolled sheet of specimen A was heated to 720°C, kept for 2 h and quenched into 0°C-water.
D	The hot-strip was austenitized at 950°C for 2 h, quenched into 0°C-water, and cold rolled to 70% reduction.
E	The hot-strip was heated to 720°C, kept for 2 h, quenched into 0°C-water, and cold rolled to 70% reduction.
Standard	Specimen A was aged at room temperature for 2 years.

他の観測法では、認められなかつた新たな情報が得られた。まだ予備的実験の段階ではあるが、ここにいくつかの実験結果を述べ、時効・析出の研究にとって熱電能測定が有効であることを提言したい。

2. 試料および実験方法

試料は低炭素アルミキルド鋼の熱間圧延鋼帯で、その化学分析値を Table 1 に示す。その鋼帯から截断した5本の試片に、Table 2 に示す各熱処理および冷間圧延を行ない、各試片の記号をA~Eとした。試片AはAlとNを過飽和に固溶しているが、他の試片ではそれらはほとんどAINとして析出していると考えられる²⁶⁾。

Table 2 の各試片の70%冷間圧延後の板厚は、いずれも約0.89mmで、それらから幅約4.0mm、長さ約190mmの帯状試験片を作製し、Fig. 1のように折り曲げた形状とした。試片BおよびCでは、Table 2 に示す最後の焼入れ処理を行なう前に Fig. 1 の形状の試験片を作った。その他はすべて70%冷間圧延後に試験片を作製したが、冷間圧延によるひずみは十分に大きいので、試験片作製のさいの曲げ加工等によるひずみの影響は無視できると考えられる。

試片の焼入れ処理は、すべて試片をパイコールガラス管内に真空封入(10^{-3} torr)し、950°Cまたは720°Cに保った縦型管状炉内で2h加熱後氷水中に焼入れたが、そのさい焼入れ直前にガラス管を破壊して水を導入する方法を用いた。

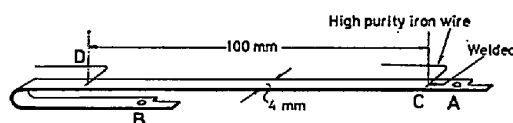


Fig. 1. Test piece.

Fig. 1 の形状の各試験片はパイレックスガラス管内に真空封入(10^{-3} Torr)し、40°Cから660°Cまで10 min/20°C等時焼鈍を行ない、各等時焼鈍温度からはガラス管に封入したまま水中急冷し、液体窒素温度および0°Cにおける電気抵抗と、0°Cにおける熱電能とを測定した*。電気抵抗率を求めるさいのsize factorの補正は、Matthiessen則が近似的に成立っているものと仮定して行なつた¹⁰⁾が熱膨張は考慮していない。

電気抵抗測定のさいの電流端子は Fig. 1 のA, B, 電圧端子は純鉄線を溶接した端子C, Dである。測定にはケルビンダブルブリッジを用いた。

熱電能測定のための「基準試片」には、Table 2 に Standard として示したように、試片Aと同じ性状の冷間圧延板を常温に約2年間放置して安定化した試片(その試験片の形状は Fig. 1 と同じ)を用いた。基準試片としてこのような試片を用いたのは、その絶対熱電能が各測定試片(A~E)のそれに近い値であるため、測定試片における微小な熱電能変化を高感度で検出できるからである。熱電能 ΔS の測定装置の概略図を Fig. 2 に示す。基準試験片と測定試験片との各A端はねじどめ連

* 本論文の最後に添付した附記 (I) 参照

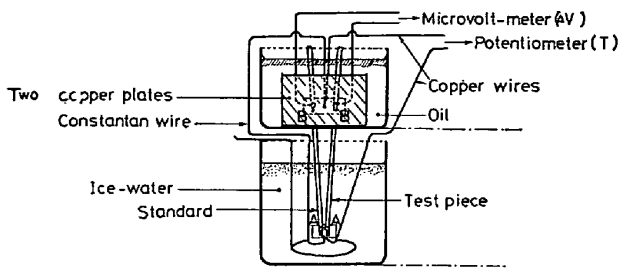


Fig. 2. Apparatus for measurement of thermoelectric power ΔS .

$$\Delta S \equiv S_{\text{Test piece}} - S_{\text{Standard}} = dV/dT$$

結して低温接点 (0°C 氷水中) とし、各試験片の B 端は可変温度の油中にある 2 枚の銅厚板の間に絶縁膜を挟んで挿入し、各 B 端間の起電力 dV を入力抵抗の大きい高感度直流電圧計で測定した。銅厚板は、各試験片の B 端の温度を $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以下の範囲内で等しく保つために必要であり、A-B 間の温度差は Fig. 2 中に示すように銅厚板と A 端に樹脂接着した銅コンスタン熱電対により測定し、測定系が熱平衡に達した後に起電力 dV を測定した。

3. 実験結果および考察

Fig. 3 および Fig. 4 に、 950°C から焼入れた試片 B と 720°C から焼入れた試片 C について、 $10 \text{ min}/20^\circ\text{C}$ 等時焼鈍過程における熱電能 $\Delta S(0^\circ\text{C})$ および電気抵抗率 (液体窒素温度) の変化を比較して示した。Fig. 3 の熱電能 (縦軸) のスケールを逆向きに示したのは、Fig. 4 の電気抵抗率の変化と比較しやすいようにしたためでもあるが、この実験で用いた基準試片に対する高純度の鉄の熱電能が Fig. 3 の最高値よりもはるかに大きい正の値を示すためである*。

Fig. 3 において、 720°C のフェライト域から焼入れ直後の試片 C の熱電能は、 950°C のオーステナイト域から焼入れ直後の試片 B の熱電能よりはるかに低い値を示している。それに対応して Fig. 4 の電気抵抗率では試片 C のほうが試片 B よりもはるかに高い値を示している。この差は、SPEICH¹¹⁾が電気抵抗測定結果から考察しているように、試片 C では固溶炭素原子が主として αFe 格子の侵入位置に固溶しているのに対して、試片 B の固溶炭素原子の大部分は低炭素マルテンサイトの転位あるいは lath 境界に偏析したためであると説明される。

等時焼鈍過程における Fig. 3 の熱電能の変化と Fig. 4 の電気抵抗率の変化とはたがいで対応している部分が多い。約 180°C までの第 1 段の変化は準安定炭化物の

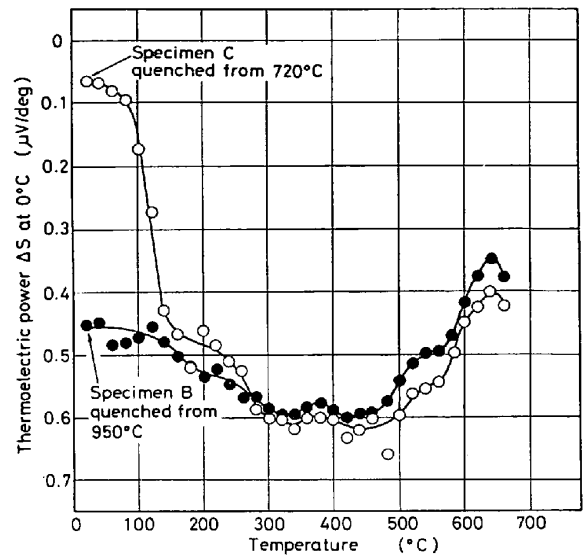


Fig. 3. Changes in thermoelectric power on $10 \text{ min}/20^\circ\text{C}$ isochronal annealing for specimens B and C.

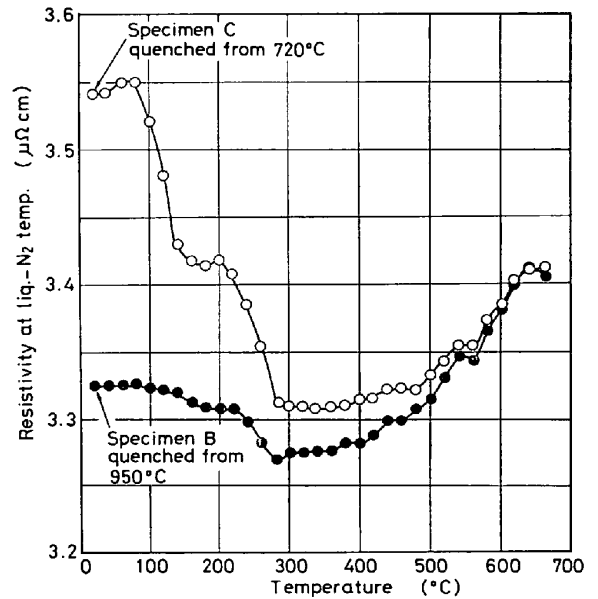


Fig. 4. Changes in resistivity on $10 \text{ min}/20^\circ\text{C}$ isochronal annealing for specimens B and C.

析出、約 200°C から約 280°C までの範囲の第 2 段の変化はセメントイト (Fe_3C) の析出、約 400°C 以上の高温範囲における変化は主として炭素の再固溶によるものとして説明される。Fig. 4 の試片 C の電気抵抗率の第 1 段および第 2 段の変化を高村、高橋、天野¹⁰⁾の高純度 $\text{Fe}-0.031\% \text{C}$ 試料 (800°C から焼入れ) についての $5 \text{ min}/20^\circ\text{C}$ 等時焼鈍の結果と比較すると、この試片 C には多量の不純元素が含まれているにもかかわらず、かなりよく一致している。Fig. 3 と Fig. 4 を対比して注目されることは、試片 C における準安定炭化物の析出段階の

* Johnson-Matthey 社高純度鉄で $\Delta S = +3.26 \mu\text{V}/\text{deg}$ 、電解鉄で $\Delta S = +3.22 \mu\text{V}/\text{deg}$.

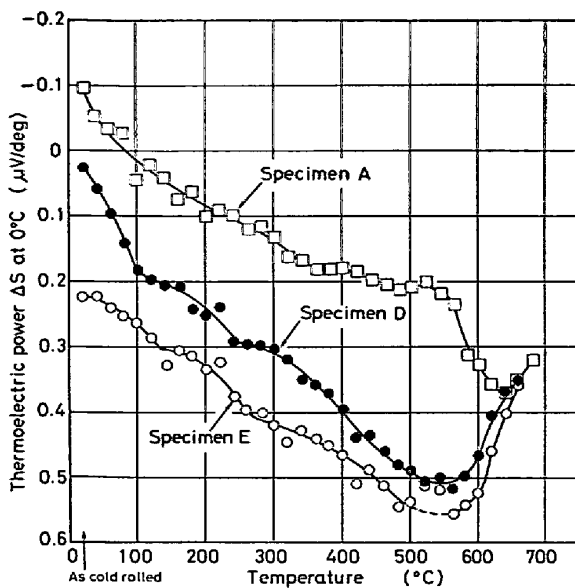


Fig. 5. Changes in thermoelectric power on 10 min/20°C isochronal annealing for specimens A, D, and E.

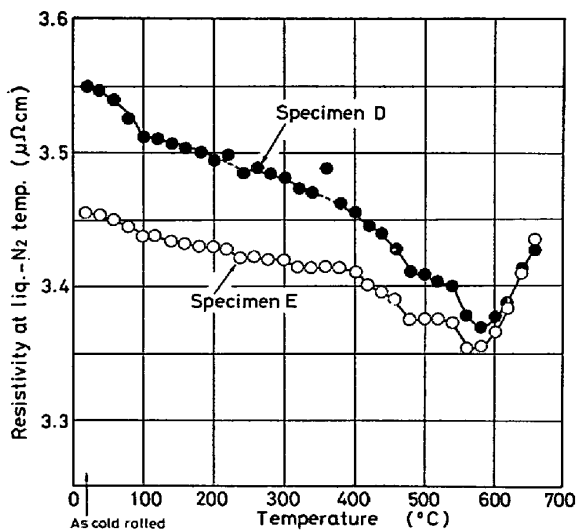


Fig. 6. Changes in resistivity on 10 min/20°C isochronal annealing for specimens D and E.

[熱電能変化]/[電気抵抗率変化]の比は、セメントタイトの析出段階のそれの約2.5倍であることで、試片Bでも実験誤差範囲内ではほぼ同様である。その理由は今後究明すべき課題のひとつである。

Fig. 3の熱電能の測定値には、連続的になめらかな曲線で連結できないばらつきが多い。そのばらつきの原因は測定系に固有の誤差によるものではなく、試験片に内在する未知の変動に基づいている。試験片の処理操作に問題があると思われるこの未知の変動の原因の究明は困難であるが、熱電能はこのような変動に敏感に反応する。Fig. 3とFig. 4の相違点として、再現性の不確実

なものを除いて次の2点が指摘される。(1) Fig. 4の電気抵抗率は、常温から約620°Cまでの温度範囲にわたって試片Cのほうが試片Bよりも高いが、Fig. 3の熱電能では両試片の曲線は280°C付近で交差している。(2) Fig. 3の熱電能では約380°Cに小さいピークがあるが、それはFig. 4の電気抵抗率では認められない。

Fig. 5に、70%の冷間圧延を行なった3試片A, D, Eの10 min/20°C等時焼鈍過程における熱電能の変化を比較して示した。この図に対応する電気抵抗率の変化は、試片D, EについてFig. 6に示す。

Fig. 5, 6の冷間圧延直後(常温)の試片DおよびEの状態が、それぞれFig. 3, 4の焼入れ直後(常温)の試片BおよびCを70%冷間圧延した状態とほとんど同じであると仮定すれば、試片BからDでは冷間圧延により熱電能は減少(電気抵抗率は増加)し、試片CからEでは冷間圧延により熱電能は増加(電気抵抗率は減少)したことになる。このような冷間圧延による変化には、転位密度の増加(そのほか原子空孔およびそのクラスターの生成)による熱電能の減少(電気抵抗率の増加)のほかに、冷間圧延中に増殖した転位に固溶炭素原子が捕えられる(または偏析する)現象に伴う熱電能の増加(電気抵抗率の減少)も関与していると考えられ、試片CからEの熱電能増加(電気抵抗率減少)の理由として、後者の現象が顕著に起こったことが考えられよう。もしそうであれば、その現象には冷間圧延中の試片の温度上昇が影響することが予想され、実際に数回の実験の反復により、試片D, Eの冷間圧延直後の熱電能の値は冷間圧延条件により大きく変動する事実を認めた。

しかし一方で、上記考察の前提にも問題がある。すなわち、Table 2に示したように、試片D, Eは板厚2.90 mmの試片を焼入れてから70%冷間圧延したものであり、試片B, Cは70%冷間圧延した板厚0.89 mmの試片を焼入れたものであつて、焼入れのさいの試片板厚が著しく異なるので、試片D, Eと試片B, Cとでそれぞれ焼入れ状態が同じであるとはいえない。この問題は第2回の研究計画中に含めて現在検討中であるが、板厚が違つくと冷間圧延中の試片の温度上昇や断面内ひずみ分布も変わるので単純ではない。

Fig. 5の熱電能変化によれば、試片D(試片E)において常温から約100°C(140°C)までは準安定炭化物の析出[一部には固溶炭素原子の転位への偏析過程も関与していると思われる]、次いで約240°C(260°C)まではセメントタイトの析出が起こっていると説明される。これらのふたつの析出段階は、Fig. 6の電気抵抗率変化でも認められるがやや不明確である。

Fig. 3 の試片 B と Fig. 5 の試片 D の時効過程を比較すると、準安定炭化物の析出段階もセメンタイトの析出段階も試片 D のほうが低温側にあり、したがってこれらの析出過程は、後に考察する「析出量」の問題を考慮しなくても、冷間加工により促進されると結論できる。一方 Fig. 3 の試片 C と Fig. 5 の試片 E の時効過程を比較すると、準安定炭化物およびセメンタイトの各析出段階はいずれも試片 E のほうがわずかに低い。すなわち、720°C から焼入れた試片における析出は冷間加工によりわずかに促進される。

しかし、ここで準安定炭化物とセメンタイトの両析出段階における「全析出量」(熱電能または電気抵抗率の全変化量)を比較してみると、試片 E よりも試片 C のほうがはるかに大きい。すなわち、試片 C では、時効前の αFe 格子侵入位置への炭素の過飽和固溶度が十分に大きく、したがって析出の駆動エネルギーが十分に大きい。それに対して試片 E では過飽和固溶炭素原子の多くが転位に捕えられ析出の駆動エネルギーは低められている。上述の冷間加工による析出の促進を論じるさいには、このような駆動エネルギーの大小も考慮しなければならない。

試片 E では多量の固溶炭素原子が冷間圧延加工中に転位に捕えられたため、低い温度範囲におけるふたつの析出段階の全析出量が試片 C よりもはるかに少ないと説明できる。しかし試片 B と試片 D を比較すると、低温範囲の全析出量は電気抵抗率 (Fig. 4 と 6) ではほぼ等しいといえるが、熱電能 (Fig. 3 と 5) では試片 D のほうが大きい。この事実は [準安定炭化物析出量]/[セメンタイト析出量] の比が試片 D のほうが大きいためである。このように「冷間加工すると、固溶炭素原子はセメンタイトとしてよりも準安定炭化物として析出しやすくなる」という重要な結論が得られた。しかし、前述のように、試片 B と試片 D の焼入れのさいの板厚が違うことを考えると、ここでその結論を強調していつそう詳しい考察を加えることは避けたい。

Fig. 5, 6 の試片 D, E と Fig. 3, 4 の試片 B, C の析出過程の重要な相違は、試片 B, C では約 300°C までで析出は完了するのに、試片 B, C では約 300°C 以上約 500°C 付近に至る高い温度範囲まで熱電能の増加(電気抵抗率の減少)が継続して起こっていることである。この高温析出段階は、おそらく藤田, DAMASK⁹⁾, 高村, 高橋, 天野¹⁰⁾の 300°C unidentified stage と同じ現象によるものと思われる。前述のように、試片 D, E の低温範囲のふたつの析出段階を、主として αFe 格子侵入位置に過飽和に固溶していた炭素原子からの準安定炭化物およびセメンタイトの析出によるものと解釈す

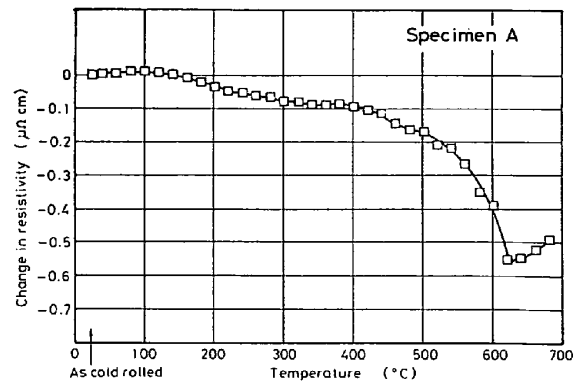


Fig. 7. Change in resistivity on 10 min/20°C isochronal annealing for specimen A.

ば、その説明の延長として、この高温析出段階は、転位に偏析してその弾性エネルギー緩和分だけ安定化されている炭素原子¹²⁾がセメンタイトとして析出する過程であると推定される。

Fig. 6 の各曲線には約 540°C から 580°C にかけて電気抵抗の減少の段階があるが、Fig. 5 の熱電能ではその段階の測定値にばらつきがあつてはつきりしない。ピッカース硬さ測定結果によれば、試片 D および E では 540°C から再結晶が始まつており、したがって Fig. 6 の抵抗減少は再結晶に伴う転位密度の減少に対応している。Fig. 5 ではそれが不明確であり、再結晶に伴う熱電能変化には不明なばらつきをもたらす現象が含まれている。

Fig. 3 ~ 6 において、炭素再固溶過程の約 600°C 以上の範囲では、試片 B, C, D, E で熱電能も電気抵抗率も非常に接近した値をとる。

Fig. 5 の試片 A は、試片 D および E とは異なる時効過程を示している。試片 A では Al と N が過飽和に固溶されているが、炭素原子の大部分はセメンタイトとして析出している*。したがってその時効過程には炭素原子の析出はほとんど関与していない。試片 A では、まず冷間圧延直後に負の熱電能を示すことが注目されるが、常温から約 360°C にかけて熱電能は連続的に増加し、360°C から 400°C に停滞、400°C から 480°C までの範囲にわずかの増加、480°C から 520°C に第 2 の停滞、約 520°C からは六方晶 AlN の析出に伴う著しい増加が起こっている。

Fig. 5 の試片 A の熱電能測定と同時に測定した電気抵抗率(液体窒素温度)の変化を Fig. 7 に示す。この結果は、八木, 福塚, 小川²⁰⁾による高純度の Fe-0.09%Al-0.01%N 合金試片の 68.6% 伸線加工後の等時焼鈍の結果とは異なっており、八木らの電気抵抗率変化曲線では、常温から約 140°C までの範囲で電気抵抗が急速に低下

* 本論文の最後の附記 (2) 参照

した後、約 140°C から約 400°C までは電気抵抗はほとんど変わらないことを報告している。AlN の析出段階だけはかなりよく一致している。

Fig. 5 の試片 A の熱電能変化では、常温から約 360°C までは測定点のばらつきはあるがなめらかな曲線で示され、その温度区間ではあたかもひとつの析出反応が連続して起こっているかのようにみえる。しかし Fig. 7 の電気抵抗率変化によれば、常温から約 100°C までは微小な増加、約 120°C から 340°C まではゆるやかな減少を示しており、したがって常温から 360°C までの温度区間では約 100~120°C を境として少なくとも 2 種の析出反応が起こっていると考えられる。Fig. 5 で常温から約 100°C までは熱電能が負の値を示していることも注目される。

120°C から 360°C までの間で、Fig. 5 の熱電能は 0.165 $\mu\text{V}/\text{deg}$ 、Fig. 7 の電気抵抗率は約 $-0.09 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ だけ変化しており、この温度区間における [熱電能変化]/[電気抵抗率変化] の比は約 $-1.8 \text{ V} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ である。この値は永倉²⁷⁾が測定した高純度の Fe-N 系試料における鉄窒化物 (おそらく Fe_3N_2) の析出過程における $-1.5 \text{ V} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ の値に近い。したがって、120°C から 360°C までの温度区間における変化は鉄窒化物の析出段階と同定してよいと考えられ、永倉の値とのわずかな差違は、この試片 A のほうが転位密度が高く、また Al その他の不純元素の影響があるためと思われる。

常温から 100°C までの温度区間では、[熱電能変化]/[電気抵抗率変化] の比が異常に大きい正の値である。原子空孔、転位、各種の溶質原子など、それぞれ単一の電子散乱機構でこのように正の異常に大きい値をもたらすものは考えられない。したがってこの温度区間では少なくとも 2 種の電子散乱機構の変化が同時に進行し、一方は電気抵抗率に $-\Delta\rho_1$ 、熱電能に $+\Delta S_1$ 、他方は電気抵抗率に $+\Delta\rho_2$ 、熱電能に $-\Delta S_2$ の変化を与え、そのさい $\Delta\rho_1$ と $\Delta\rho_2$ はほぼ等しいが、 $\Delta S_1 > \Delta S_2$ であつたため Fig. 7 および Fig. 5 のような結果をもたらしたと考えることができよう。

Fig. 8 はこの温度区間を検討するために行なつた追加実験のひとつで、70%の冷間圧延直後の試片 A、70%冷間圧延後 2 年間常温に放置した試片 A (と同じ性状の試片)、通常の低炭素リムド鋼 (C=0.05%, Mn=0.31%, S=0.015%, P=0.01%) の 70%冷間圧延直後の試片を常温から 200°C まで等時焼鈍を行なつた結果である。この結果によれば、冷間圧延直後の試片 A におけるこの温度区間の異常に大きい熱電能変化は、常温に 2 年放置後はほとんど消失することを示している。また低炭素リ

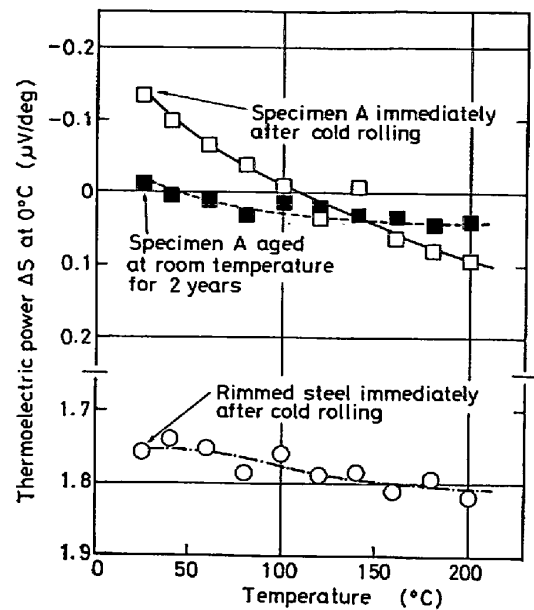
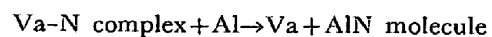


Fig. 8. Changes in thermoelectric power on 10 min/20°C isochronal annealing for specimen A and a low carbon rimmed steel cold rolled to 70% reduction.

ムド鋼でもほとんどみられない現象である。現在のところこの温度区間における試片 A 内で起こる反応が何であるかは、鉄の熱電能に対する各種の電子散乱機構の影響が実験的にも理論的にも不十分な状況であるので、確実な結論は与えられないが、この反応が Al と N を過飽和に含む冷間圧延直後のアルミキルド鋼に特有なもので、しかも常温に長時間放置すると消失することから、次のような反応が提案される。すなわち、原子空孔を Va の記号で表わすとき、



このばあい、 $\text{Va-N complex} \rightarrow \text{Va}$ では電気抵抗率の増加と熱電能の減少、 $\text{Al} \rightarrow \text{AlN molecule}$ では電気抵抗率の減少と熱電能の増加が予想されるからである。しかし、最近の竹山、高橋の研究²⁸⁾によると、Va-N pair の解離は約 200°C で起こることを示しており、上記の反応が常温付近で進行することは考え難い。そこで、上記の反応のかわりに [Split iron interstitial]-N atom complex が解離して AlN 分子を形成する反応が提案されるが、常温で圧延加工した後にこの種の complex がどの程度含まれているか不明であり、今後解明しなければならぬ問題である。

次に試片 A においてもひとつの重要な析出段階である 400°C から 480°C までの温度区間について言及する。この温度区間内の微小変化の [熱電能変化]/[電気抵抗率変化] の比は約 $-0.43 \text{ V} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ である。それに対して約 520°C から 620°C までの六方晶 AlN

の析出段階におけるその比は約 $-0.47 \text{ V} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ であつてかなり近い値である。この事実は、従来この鋼種に特有な $\{111\} \langle 01\bar{1} \rangle$ 優先方位を含む再結晶集合組織を形成する要因とみられていた 400°C から 480°C の温度区間での析出を AlN のクラスター (pre-precipitation cluster) の生成とみなしてよいことを示唆している。

4. 結 言

低炭素アルミキルド鋼の冷間圧延板 (圧延率約 70%), 950°C または 720°C から焼入れた試片, およびそれらに約 70% の冷間圧延を行なつた各試片について, 常温から 660°C までの範囲の 10 min/ 20°C 等時焼鈍を行ない, 0°C における熱電能と 0°C および液体窒素温度における電気抵抗率の変化を測定した。その結果の多くは, 従来の諸研究で認められているいくつかの炭化物および窒化物の析出段階を確認したのに過ぎなかつたが, 熱電能の測定によりいくつかの新しい情報も得られた。とくに熱電能には電気抵抗率測定で常に問題となる size factor を含んでいないため, 断面・形状などの異なる異種試験片間の比較測定が適確に行なえたといえる。この研究はまだ予備的研究段階であるが, 得られた結果を要約すれば下記のとおりである。

(1) 熱電能変化と電気抵抗率変化とはかなりよく対応しており, 従来の電気抵抗測定等による諸研究で認められている諸現象, すなわち, 低炭素マルテンサイトの転位への炭素原子の偏析, 過飽和固溶炭素原子の準安定炭化物およびセメンタイトとしての各析出段階, 冷間圧延加工により増殖した転位への固溶炭素原子の偏析, AlN の析出などの諸現象を熱電能測定でも十分な精度で観測できることを示した。

(2) 準安定炭化物の析出段階の [熱電能変化]/[電気抵抗率変化] の比の値は, セメンタイトの析出段階のその約 2.5 倍である。

(3) 熱電能測定では電気抵抗率測定では認められない微小変化が検出されることがあり, たとえば焼入れ時効過程の約 380°C に不明のピークが検出された。

(4) 冷間圧延後の析出過程における準安定炭化物とセメンタイトの各析出段階が電気抵抗測定よりも明確に分離された。

(5) 冷間圧延後の時効において, αFe 格子侵入位置に過飽和に固溶している炭素原子からの準安定炭化物とセメンタイトの各析出段階に続いて, 転位に偏析している炭素原子からのセメンタイト析出反応が進行することを推論した。

(6) Al と N を過飽和に固溶した冷間圧延試料において, 常温から約 100°C までの温度区間では [熱電能変化]/[電気抵抗率変化] の比が異常に高い正の値を示す。それについて考察し, 点欠陥- N 原子 (complex) が分解し AlN 分子が形成される過程を提案した。またこの試料の 120°C から 360°C までの温度区間では鉄窒化物の析出, 400°C から 480°C の温度区間では AlN クラスターの析出が起こることを [熱電能変化]/[電気抵抗率変化] の比の値から推定した。

(7) 鉄窒化物の析出のさいの [熱電能変化]/[電気抵抗率変化] の比は $-1.8 \text{ V} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$, AlN の析出のさいのその値は $-0.47 \text{ V} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ であることを示した。

本研究に用いた低炭素アルミキルド鋼の熱間圧延鋼帯を提供された新日本製鉄広畑製鉄所各位, Fe-N 系試料に関する未公表データをご教示頂いた群馬大学工業短期大学部永倉和郎氏に深謝致します。

附 記

(1) 本研究では, 0°C における熱電能をすみやかにかつかなり高い精度で測定するために, 測定試片 1 と基準試片 2 に同じ材質のアルミニウムキルド鋼を用いた。もし測定試片のアルミニウムキルド鋼に対して基準試片に高純度 Pb 線を用いたとすれば, 測定試片の絶対熱電能を高精度で求めることができるが, そのばあいには測定試片と高純度 Pb 線の couple の低温接点は 0°C に保ち, 高温接点は 5°C , 10°C , 15°C , 20°C , 25°C というように 3 点以上とつて最小自乗法を用いて 0°C における熱電能を求めなければならない。

常温付近の十分に狭い温度範囲内では, 測定試片 1 と基準試片 2 の絶対熱電能 S_1 , S_2 は近似的に下式で与えられる。

$$S_1 = a_1 + b_1 T, \quad S_2 = a_2 + b_2 T \quad \dots \dots \dots (1)$$

T は絶対温度 (K) で, 鉄においては定数 a_1 , a_2 は正, 定数 b_1 , b_2 は負である。Pb においては a_2 , b_2 いずれも負である。試片 1 と試片 2 の couple の両接点の温度を T_0 , T とすれば ($T_0 < T$ で, $T - T_0 = \Delta T$ は十分に小さくする), 熱起電力 ΔV は,

$$\begin{aligned} \Delta V &= \int_{T_0}^T (S_1 - S_2) dT \\ &= (a_1 - a_2) \Delta T + (b_1 - b_2) \Delta T \cdot (T + T_0) / 2 \\ &\dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

そこで, $T_0 = 273.15 \text{ K}$ とし, ΔT として約 5°C , 10°C , 15°C , \dots のように 3 点以上とり, 測定値から $(a_1 - a_2)$, $(b_1 - b_2)$ の近似値を求め, 残差方程式を作り, 正準方程式を解いて精確な $(a_1 - a_2)$, $(b_1 - b_2)$ の値を求め, それらから 0°C における熱電能

$$\Delta S = (a_1 - a_2) + (b_1 - b_2) \times 273.15$$

を求める。実験当初には, 基準試片 2 として高純度 Pb 線を用いて上記の方法で測定試片の絶対熱電能 S_1 を求めるように計画した。

ところで、式(2)から求められる

$$\Delta S \equiv \Delta V / \Delta T = (a_1 - a_2) + (b_1 - b_2)(T + T_0) / 2 \quad (3)$$

は温度 $(T + T_0) / 2$ における熱電能である。そこで温度 T として、 $10 \sim 20^\circ\text{C}$ の範囲内の適切な温度定点が得られるならば、本研究の目的にとってとくに 0°C における熱電能を求める必要はなく、一定温度 $(T + T_0) / 2$ における熱電能を求めてもよいのである。しかし現在のところそのような適切な温度定点を得ていない。

そこで、測定試片と基準試片に同じ材質のアルミニウムキルド鋼を用いれば $b_1 \approx b_2$ で、熱電能測定をすみやかにかつ十分な精度で行なえることに注目した。まず予備実験として、Fig. 2 において低温接点 A の温度 T_0 を 0°C (273.15K) とし、高温接点 B の温度 T を $5^\circ\text{C} \sim 26^\circ\text{C}$ の範囲内で可変として、熱起電力 ΔV と温度差 ΔT の関係グラフを求めた。本文中に述べたように B の温度は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の範囲内に保つたが、温度差 ΔT も $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 精度で測定した。その結果 $\Delta V : \Delta T$ 関係グラフは実験誤差範囲内で直線を示し、 $b_1 \approx b_2$ であることを確認した。したがってその後の実験では、 ΔT を $20 \sim 26^\circ\text{C}$ の範囲内にとつて $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 精度で測定し、 0°C における熱電能を $\Delta V / \Delta T \equiv \Delta S$ として求めた。

(2) この研究に用いた試料は、 $\text{C} = 0.045\%$ 、 $\text{Sol. Al} = 0.0059\%$ である。Al, Mn などほかの諸元素もかなり含まれているので、Fe-C-N 3 元系による鉄炭化物、鉄窒化物の析出の説明は正確ではないが、半定量的に次のように考えることができる。Fe-C-N 準平衡系状態図には、NAUMANN, LANGENSCHIED²⁹⁾ の報告があるが、低濃度範囲は明確でなく、Fig. A1 は推定図である。この図の常温断面上の点 T_R が本研究試料の組成を示し、この試料は常温から γ 域までの間に、図中に示す T_R, T_C, T_1, T_2, T_3 の各温度で区分された各相域、すなわち

$(\alpha + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_4\text{N}), (\alpha + \text{Fe}_3\text{C}), (\alpha + \text{Fe}_3\text{C} + \gamma), (\alpha + \gamma)$ の順に相変化する。この研究に用いた熱間圧延鋼帯は熱間圧延最終スタンド出口の A_{r3} 点以上の温度から約 600°C 近くまで急冷後巻取られ、その後常温までは徐冷されている。したがって、Fig. A1 の T_1 と T_C の間の冷却中にセメントイト (Fe_3C) の析出が準平衡状態近くまで進行する。 T_C は約 200°C と推定されるので、 T_C において未析出の固溶炭素量は、Fe-C 2 元系の固溶炭素量^{30)~32)} から幾何学的に推定して 0.0001% 以下と考えられる。すなわち、試料 A では大部分の炭素は Fe_3C として析出している。 T_C から常温までの冷却期間中には、この状態図から考えられる Fe_4N よりも非平衡の Fe_{16}N_2 が析出すると予想される。そこで、常温で未析出の固溶窒素量がどの程度であるかは推定し難いが、 α 固溶体相の Fe_4N に対する solvus よりも Fe_{16}N_2 に対する非平衡 solvus のほうが高窒素濃度側にあることだけは確実であり、本文中の Fig. 5, 7 の試料 A の析出過程からの判断によつても、試料 A には Fe_{16}N_2 のほかにかなりの量の固溶窒素を含むと考えのが妥当と思われる。ただし、その固溶窒素の一部は、冷間圧延直後には転位に捕えられている¹²⁾ と考えられる。

以上のような Fe-C-N 3 元系準平衡状態図に基づいた推定は、HULTGREN による実験事実³³⁾ とも矛盾しない。

文 献

- 1) C. WERT: J. Appl. Phys., 20 (1949), p. 943
- 2) W. PITSCH und K. LÜCKE: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 45
- 3) W. PITSCH und A. SCHRADER: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 485
- 4) W. C. LESLIE, R. M. FISHER, and N. SEN.: Acta Met., 7 (1959), p. 632
- 5) R. H. DOREMUS: Trans. AIME, 218 (1960), p. 596
- 6) D. HULL and I. L. MOGFORD: Phil. Mag., [8], 6 (1961), p. 535
- 7) W. C. LESLIE: Acta Met., 9 (1961), p. 1004
- 8) A. KELLY and R. B. NICHOLSON: Progress in Materials Science, Vol. 10, No. 3, (1963), [Pergamon]
- 9) F. E. FUJITA and A. C. DAMASK: Acta Met., 12 (1964), p. 331
- 10) J. TAKAMURA, I. TAKAHASHI, and M. AMANO: Trans. ISIJ, 9 (1969), p. 216
- 11) G. R. SPEICH: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 2553
- 12) 山口秀夫, 市村 稔: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 531, 539
- 13) L. S. DIJKSTRA: Trans. AIME, 185 (1949), p. 252
- 14) K. H. JACK and D. MAXWELL: JISI, 170 (1952), p. 254
- 15) G. R. BOOKER, J. NORBURY, and A. L. SUTTON: JISI, 187 (1957), p. 205
- 16) W. PITSCH: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 493
- 17) A. S. KEH and H. A. WRIEDT: Trans. AIME, 224 (1962), p. 560

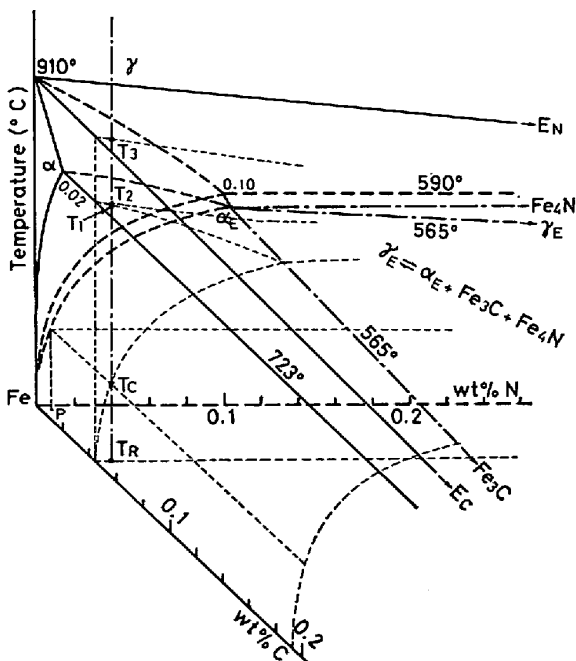


Fig. A1. Phase diagram of Fe-C-N system (tentative).

- 18) 阪本, 木村, 菅野: 応用物理, 31 (1962), p. 530
- 19) T. OI and K. SATO: Trans. JIM, 7 (1966), p. 129
- 20) 八木芳郎, 福塚淑郎, 小川陸郎: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 978
- 21) 井口征夫: 日本金属学会誌, 39 (1975), p. 1039
- 22) 周藤悦郎: ストレッチャ・ストレイン [日本金属学会・金属学新書] (1970)
- 23) 小西元幸, 大橋延夫, 有馬与志広: 鉄鋼基礎共同研究会・再結晶部会提出資料, 鉄再-36, [昭和47年12月]
- 24) F. J. BLATT, D. J. FLOOD, V. ROWE, and P. A. SCHROEDER: Phys. Rev. Letters, 18 (1967), p. 395
- 25) P. A. MARKOV: Phys. Met. Metallog., 25 (1968) 6, p. 86
- 26) H. F. BEEGLY: Anal. Chem., 21 (1949), p. 1613
- 27) 永倉和郎: 私信 (1975年2月24日)
- 28) T. TAKEYAMA and H. TAKAHASHI: Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, Proc. Intern. Conf. held at Gatlinburg Tennessee, USA, Oct. 6-10, (1975), Vol. II, p. 1100
- 29) F. K. NAUMANN and G. LANGENSCHIED: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), 677
- 30) C. A. WERT: J. Metals, 188 (1950), p. 1242
- 31) H. BORCHERS and W. KÖNIG: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 453
- 32) W. JÄNICHE, J. BRAUNER, und W. HELLER: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 719
- 33) F. A. HULTGREN: Blast Furn. Steel Pl., Feb. (1968), p. 149