

α 鉄の機械的性質におよぼす AlN 析出の効果*

市山 正**・小泉真人***・吉田育之****

渡辺国男***・西海征二***

Effects of AlN Precipitation on Mechanical Properties of α -Iron

Tadashi ICHIYAMA, Mahito KOIZUMI, Ikushi YOSHIDA

Kunio WATANABE, and Seiji NISHIUMI

Synopsis:

Two series of Fe-0.01, 0.03, and 0.1% Al-0.015% N alloys with either 0.01 or 0.002% C, were used to study the states of AlN precipitates and their effects on the yield point of α -iron. Results obtained are as follows.

(1) AlN is mostly precipitated in the temperature range between 800 and 900°C during isothermal after solution treatment.

(2) Carbon content affects the amount, shape, size, and dispersion of AlN precipitates.

(3) Variation of yield point is well explained by the individual contributions of AlN precipitates and of dissolved nitrogen.

Investigation on ductility and work hardening of extra low carbon Fe-Al-0.01% N alloys with Al contents varying from 0.005 to 1% leads to the following conclusions.

(4) The behavior of dissolved nitrogen as revealed by internal friction suggests that the reversion of AlN precipitation occurs.

(5) In the same heat treatment that will cause the intergranular brittle fracture, ductility can be improved by fixing the more amount of nitrogen. In the ductile states, the contribution of AlN precipitates to ductility is the greater, the smaller their effect on hardening is.

(6) Grain size is the main factor influencing work hardening; nitrogen in solution or fine AlN particles increase the work hardening rate, while grown precipitates and quenched-in dislocations decrease it.

(Received Mar. 19, 1969)

1. 緒 言

鉄鋼の機械的諸性質に及ぼす AlN の効果は、その析出挙動とともに広く知られており、多くの研究が行われてきた¹⁾²⁾。これらの効果は (1) AlN の析出が鉄鋼の結晶組織に影響を与えることにより、その機械的性質に間接的な効果を持つ場合—結晶粒微細化に伴う強度の上昇³⁾⁴⁾、Al キルド冷延鋼板の再結晶集合組織に影響を与えることにより深絞り性の向上に寄与する⁵⁾⁶⁾など—と、(2) AlN 析出の直接的効果—鉄鋼の高温延性の低下⁷⁾⁸⁾鋼中の窒素の固定に起因するといわれる低温靱性の改善¹⁾⁵⁾⁹⁾、歪時効の防止など—に大別される。しかし、AlN の析出分散相そのものの影響を調べた研究は比較的少ない。また、AlN の析出は C をはじめ不純物元素の

影響を受けやすいため、材料によつて AlN の析出挙動はかなり変化する。本研究はこれらの点を考慮して、AlN 析出が α 鉄の基本的な機械的性質に及ぼす直接的な効果を明らかにすることを目的とした。

この目的にそつて、できるだけ AlN 単独の効果が知られるように、Fe-Al-N 純粋系を選び、また熱延板の単純な熱処理により AlN の析出状態を種々に変化させたものを試料とした。研究の最初の部分では C 量の異なる 2 系列の試料を用いて α 鉄中の AlN 析出状態と α 鉄

* 昭和 43 年 4 月、9 月本会講演大会にて発表

昭和 44 年 3 月 19 日受付

** 富士製鉄 (株) 中央研究所 工博

*** 富士製鉄 (株) 中央研究所

**** 富士製鉄 (株) 中央研究所 理博

の降伏点の相関を、次に別の系列の試料を用いて AlN 析出が α 鉄の延性・加工硬化に及ぼす影響を調べた。

2. α 鉄の降伏点におよぼす AlN 析出の影響

2.1 試料および実験方法

本実験に用いた素材は再電解鉄ベースの真空溶解材で、C, Al のレベルだけを変えた。化学成分を Table 1 に示す。7 kg のインゴットを鍛造・熱延後、表面研削により 1 mm 厚にした板を、10%NH₃/H₂ ガス雰囲気中で 5hr 加熱して、約 0.015%N を添加した。

AlN の析出状態を変えるため、Fig. 1 に示すサイクルで熱処理を行なった。熱処理には縦型の二段の加熱帯をもつアルゴン雰囲気炉を用い、試料は上部からタンゲステン線ですす形式をとった。高温の加熱帯で試料を溶体化処理 (1350°C×15 min) 後、直ちに 600° ないし 1000°C に設定した低温側の加熱帯に移動させて 30 min 間恒温保持後、炉の下に設置した油留の中に急冷した。

以上の熱処理を施した各試料中の AlN の析出量は化学分析により求め、微細な析出物の分散状態は電顕抽出レプリカ法によって調べた。一部の試料については AlN 析出に伴う固溶 N 量の変化を内部摩擦測定により求めた。機械的性質に関しては、比較のため窒化前の素材を窒化材と同一の熱処理を行なったものを加えて、光顕組織観察および引張試験を行なった。引張試験片は、幅 10 mm、平行部長さ 50 mm、標点間距離 40 mm のものを用い、試験は室温、引張速度 2 mm/min で行なった。

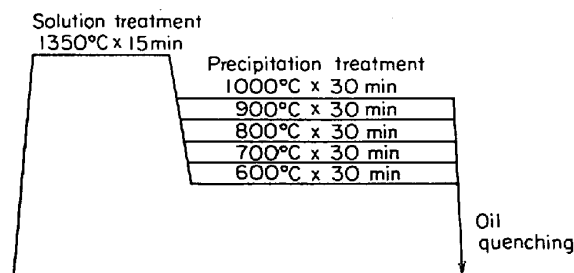


Fig. 1. Heat treatment diagram.

2.2 結果および考察

2.2.1 AlN の析出挙動

化学分析より求めた AlN 析出量-析出温度曲線を Fig. 2 に示す。析出量は比較のため、AlN と結びついている N (N_{AlN}) の全酸可溶性 N に対する比をとって表わした。これから、溶体化処理後 30 min の恒温保持における析出ピーク温度は 800~900°C にあることがわかる。これを従来得られている冷却過程における恒温析出のピーク¹⁰⁾と比較すると、100° 程度高温側にずれている。この原因は試料 C の量の差による Ar₃ 点の違いによるものであろう。冷却恒温保持による一定時間の AlN 析出量は、 α , γ 鉄中の AlN の溶解度および Al の拡散速度の差によって、Ar₃ 点から少し下の温度に最大値をもたずである。

各試料・各析出処理における AlN の析出分散状態の電顕観察例を Photo. 1, Photo. 2 に示す。ここで、大型の棒状の析出物および低温処理の場合に見られる微細な角状析出物は共に AlN と同定された。1 条件 10 枚以上の観察写真から代表的な 4~6 枚を取り、析出物の大きさと個数を測定し、ASHBY, EBELING¹¹⁾の方法に従って計算した諸数値を Table 2 に示す。ここで、面密度 (Surface density) は観察されたレプリカ面上の粒子密

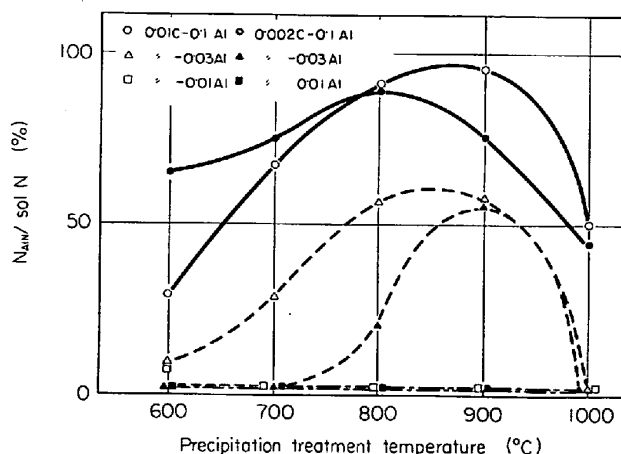
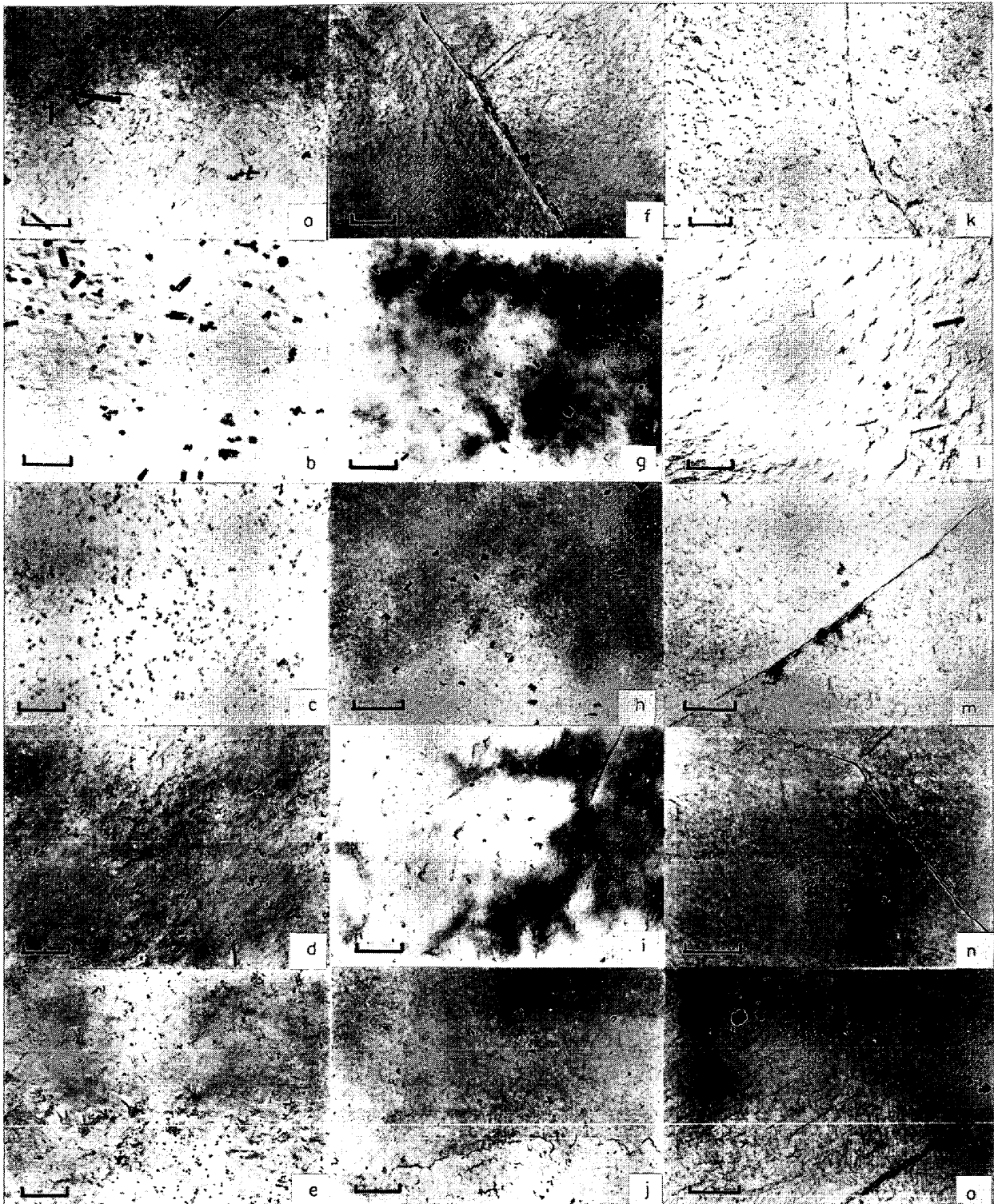


Fig. 2. AlN precipitation in Fe-0.01 and 0.002 C-Al-N alloys.

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

	C	Si	Mn	P	S	sol Al	insol Al	sol N	insol N	O
0.01 C-0.1 Al	0.014	0.005	<0.001	0.003	0.007	0.10	0.002	0.017	<0.001	0.009
0.01 C-0.03 Al	0.009	0.003	<0.001	0.003	0.007	0.029	0.002	0.015	<0.001	0.003
0.01 C-0.01 Al	0.012	0.002	<0.001	0.003	0.007	0.008	0.002	0.015	<0.001	0.004
0.002C-0.1 Al	<0.001	0.005	<0.001	0.003	0.003	0.092	0.003	0.012	<0.001	0.004
0.002C-0.03 Al	0.0014	0.006	<0.001	0.003	0.007	0.027	0.004	0.012	<0.001	0.003
0.002C-0.01 Al	0.0019	0.006	<0.001	0.002	0.005	0.010	0.004	0.010	<0.001	0.004

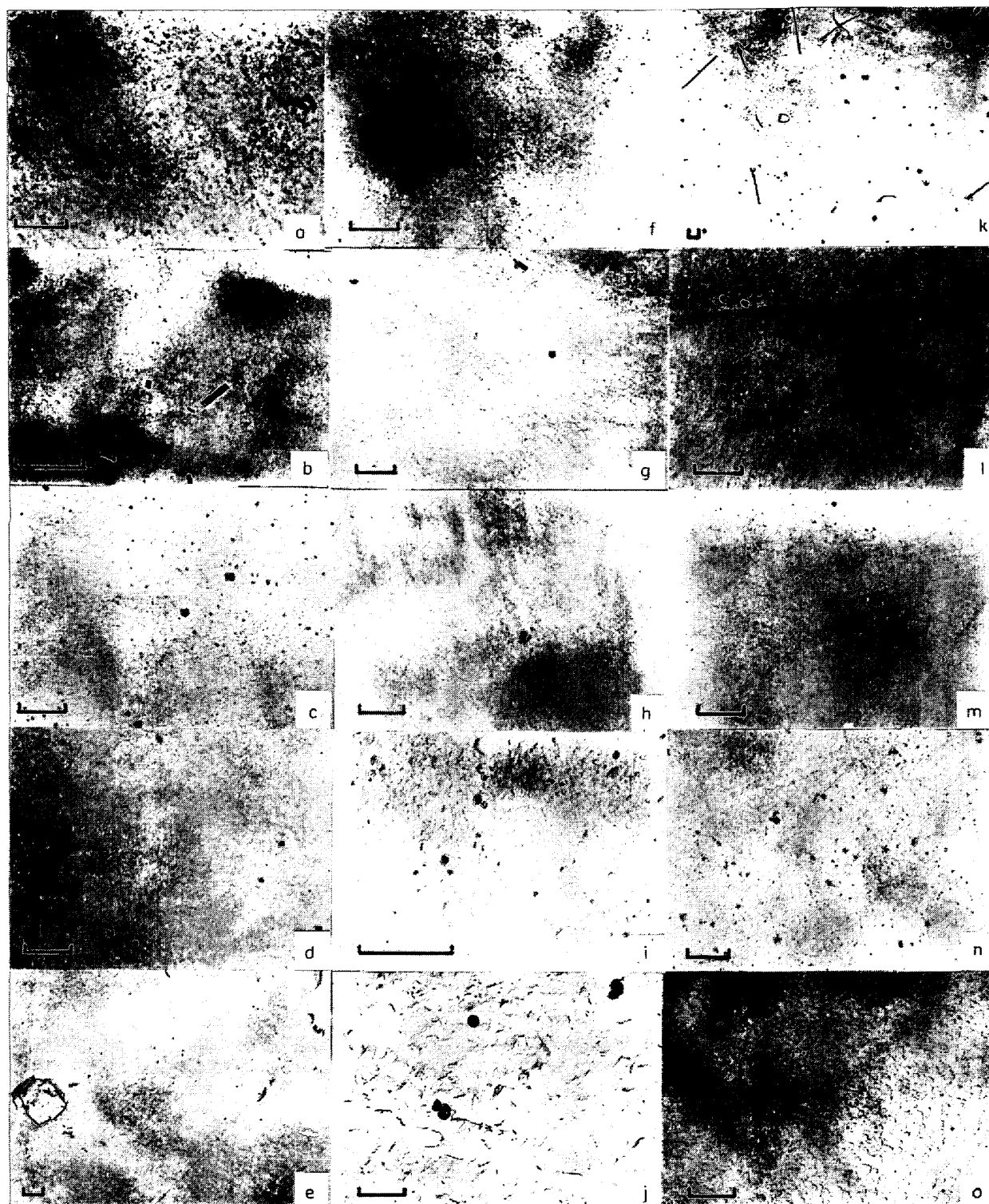


(a)~(e) 0.01% Al, (f)~(j) 0.03% Al, (k)~(o) 0.01% Al
Precipitation treatment temperature (from upper to lower) 1000°, 900°, 800°, 700°, and 600°C. (Scale 1 micron)

Photo. 1. AlN precipitation in 0.01C-Fe-Al-0.015N alloys. (Carbon extraction replica)

度であり、その他の量は種々の仮定に基づいて計算されている。また、最後の列に析出物観察結果から求めた volume fraction と比較のため、AlN の化学分析値から求めた volume fraction を示した。この測定と計算上のおもな問題点をあげると、(1) 抽出の際に析出物が凝集す

る傾向がある、(2) 析出物を大きさに従って数える場合、500Å 以下では 500, 300, 200, 100Å の4つに分類した。したがって、100Å 以下の微細な析出物は識別されうる限りにおいて、すべて 100Å の粒子として取り扱った。(3) 微細な析出粒子においては、特に Al 量の



(a)~(e) 0.1% Al, (f)~(j) 0.03% Al, (k)~(o) 0.01% Al

Precipitation treatment temperature: from upper to lower 1000°, 900°, 800°, 700°, and 600°C (Scale 1 micron)

Photo. 2. AlN precipitation in 0.002 C-Fe-Al-0.015N alloys. (Carlson extraction replica)

少ない試料に著しい傾向として、AlN 粒子と他の窒化物・酸化物との区別が必ずしも正確に行なえない事情がある。たとえば0.01 C-0.01 Alの900°処理で平均サイズ793Åを示しているものの多くは γ -iron nitride (Fe_2N)と同定されたものであり、0.002 C-0.03 Al の 1000°

および 700° 処理の粒子面密度がそれぞれ 7.80 および 8.26 を示していることは AlN のみとしては考え難い。(4) 計算上 Ashby の方法は球状粒子に適用されるものであるが、本計算においては大きさは最大長さをとり、体積計算には長さとの比が一定な棒状のものに近似し

Table 2. Density, average size, average interparticle spacing, and volume fraction of precipitated AlN particles.

Rpecimen	Precipitation treatment temperature $^{\circ}\text{C}$	Number of measured particles	Surface density $10^8/\text{cm}^2$	Volume density $10^4/\text{cm}^3$	Average size of particle $\text{\AA}$	Average interparticle spacing μ	Volume fraction of AlN %	Volume fraction from chemical analysis %
0.01 C 0.1 Al	1000	287	0.69	0.25	923	1.43	0.435	0.061
	900	300	1.18	0.16	1426	1.09	1.024	0.115
	800	2477	15.40	7.22	274	0.30	0.326	0.108
	700	2311	14.07	6.29	249	0.31	0.214	0.080
	600	1435	9.53	6.12	208	0.38	0.121	0.034
0.01 C 0.03 Al	1000	121	0.54	0.38	445	1.60	0.073	<0.007
	900	862	5.16	8.96	312	0.52	0.100	0.061
	800	491	3.41	1.72	379	0.64	0.206	0.060
	700	427	2.37	1.13	344	0.77	0.101	0.03
	600	630	4.23	2.91	222	0.57	0.070	0.01
0.01 C 0.01 Al	1000	358	1.64	1.24	210	0.92	0.025	<0.007
	900	195	0.83	1.17	793	1.30	1.277	<0.007
	800	193	1.43	1.09	185	0.99	0.015	<0.007
	700	573	5.20	5.80	200	0.52	0.102	<0.007
	600	595	3.51	3.78	222	0.63	0.091	0.007
0.002 C 0.1 Al	1000	290	1.32	2.26	218	1.03	0.051	0.033
	900	222	1.77	1.85	439	0.89	0.344	0.075
	800	608	3.95	4.17	336	0.59	0.347	0.053
	700	560	3.86	1.44	456	0.60	0.301	0.083
	600	317	0.62	0.27	376	1.50	0.032	0.051
0.002 C 0.03 Al	1000	961	7.80	19.56	140	0.42	0.117	<0.007
	900	326	2.42	8.37	246	0.76	0.274	0.041
	800	252	1.40	2.16	233	1.00	0.060	0.013
	700	839	8.26	6.78	204	0.41	0.126	<0.007
	600	103	0.63	0.83	307	1.49	0.053	<0.007
0.002 C 0.01 Al	1000	1000	3.04	44.91	213	0.68	0.960	<0.007
	900	830	5.46	11.44	267	0.50	0.480	<0.007
	800	497	4.12	2.94	191	0.58	0.045	<0.007
	700	412	2.68	3.95	230	0.72	0.105	<0.007
	600	274	1.36	1.51	192	1.01	0.023	<0.007

て行なつた。しかし AlN 析出物の場合、必ずしも一定の形状を有していないため補正が一樣にできない。Volume fraction の計算値と化学分析に基づく値の差は以上の諸々の原因に、分析の際に微細な析出物が透過することに起因する分析値の過小評価の傾向が重なつて、それを一層大きくしていると考えられる。

以上の AlN の析出量・析出分散状態のデータからいえることは、

(1) AlN の析出量のピークと析出粒子密度のピーク

は一致せず、一般に後者のほうが低温側にある。

(2) C 量の多い試料のほうが AlN の析出量・大きさ・密度とともに大きい。その原因としては、固溶 C と固溶 N の相互作用により N の溶解度を下げる、またはセメントタイトが核となつて、AlN の析出位置を増すなどが考えられる。

(3) 析出物の形状にも C 量の影響が見られ、0.01 C 系では AlN 典型的棒状析出物が多く、0.002 C 系では長さとの比が 1 に近い角状のものが多く見い出される。

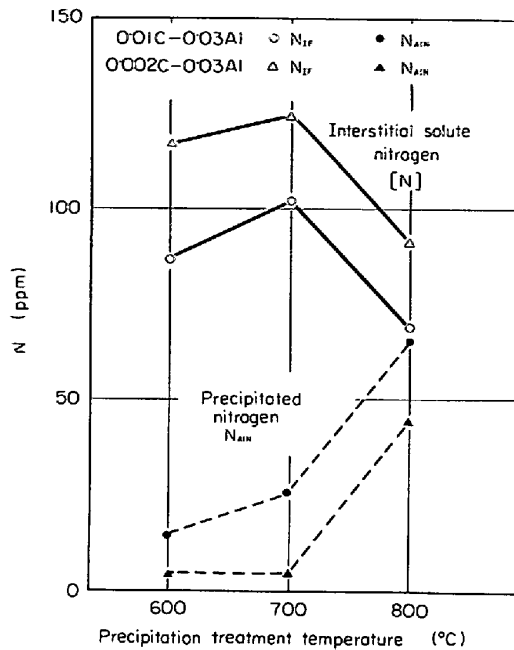


Fig. 3. Change of nitrogen-in-solution as measured by internal friction.

(4) 化学分析では trace であつても、電顕的には 200 Å 程度以下の粒子が、面粒子密度で最大 $5 \times 10^8/\text{cm}^2$ くらいまでは析出していることが認められる。

次に AlN 析出に伴う固溶 N の変化を内部摩擦で測定した。0.01 および 0.002C 系の Al 0.03% の試料を選び、600~800°C の析出処理を行なつたものについて調べた。Fig. 3 に内部摩擦から求めた固溶 N 量 [N] と AlN 分析値から求めた N_{AIN} の値を示した。[N] + N_{AIN} を各析出温度で比較してみると、700~800°C 処理に比べて 600°C 処理では下つている。このことは、600°C で析出した AlN が微細であるため化学分析にかからないのか、固溶と析出の中間の cluster 状態になつていて、内部摩擦にも分析にもかからないなどが考えられる。いずれの場合にも、 α 鉄中の AlN の析出が、Al の拡散律速に基づく単純な過程と考えては説明できない。この点については、3, 2, 1 で以後の実験結果と合わせて考察する。

2.2.2 α 鉄の機械的性質の変化

0.01 および 0.002 C 系の Al を 3 段階に変えた試料の、それぞれ素材 ($N \approx 0.001\%$) および窒化材 ($N \approx 0.015\%$) について各析出処理を受けた場合の結晶粒は一般に C, N 量の多い試料のほうが、小さく、1000°C 処理を受けた場合を除けば低温処理の方が細粒になる傾向がある。Fe-Al-0.015N 系の降伏点、一様伸びの析出処理温度に対する変化を Fig. 4, Fig. 5 に示す。降伏点は C 量の多い試料のほうが 5 kg/mm^2 程度高いこと、析出処理温度に対する関係では 1000°C で一番高く、800~

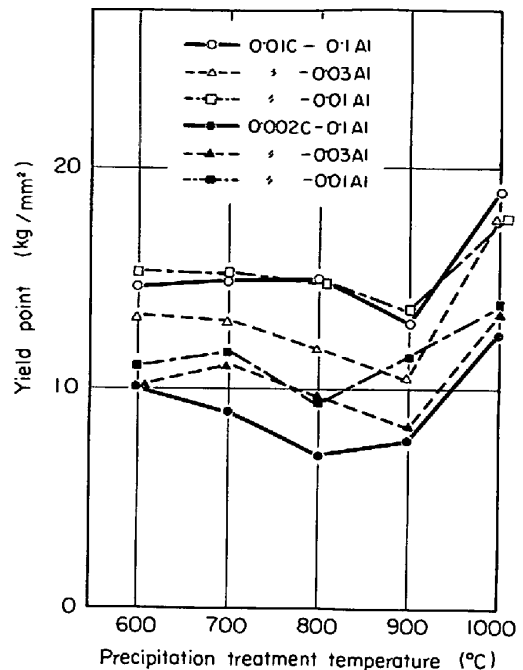


Fig. 4. Yield point of Fe-Al-N alloys.

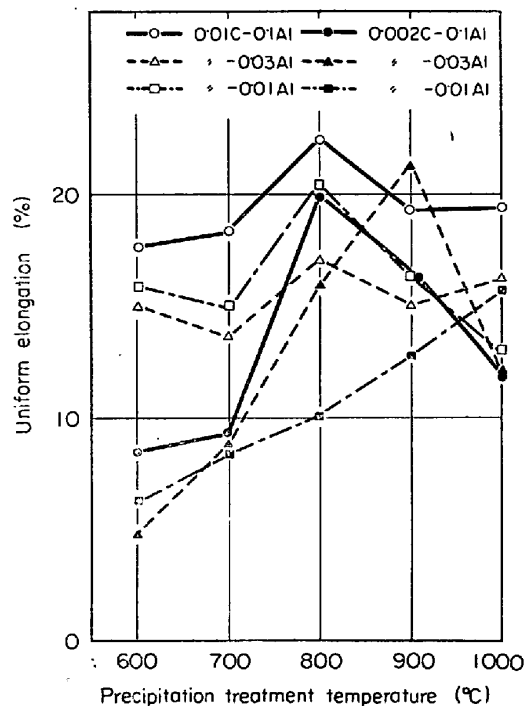


Fig. 5. Uniform elongation of Fe-Al-N alloys.

900°C で最低になり低温に移るに従つて漸増する。降伏点の Al 量に対する、したがつて AlN 析出量に対する依存性では一貫した傾向はない。同一 C 量では Al 量の差が光顕組織に差をほとんど生じないことから、Al 量の異なる試料間の降伏点の違いは主として AlN の析出状態の違いに基づくと考えられる。一様伸びの変化で際立つた点は、低 C 系の試料で 600~700°C 処理の場合伸び

が急激に低下することである。これはこれらの試料が脆性破壊するためである。延性に対する AlN 析出の影響は 3.3 でさらに詳細に論ずるが、延性のピークがほぼ 800°C にあることは注目されてよい。

2.2.3 α鉄の降伏点に及ぼす AlN 析出の効果

2.2.1 で得られた AlN の析出状態に関するデータを用いて、α鉄の降伏点の変化の説明を試みた。

一般に鉄鋼の降伏点 σ_y は

$$\sigma_y = \sigma^*(T, \epsilon) + \sigma_\mu + k_y d^{-1/2} \dots \dots \dots (1)$$

と表わされる¹²⁾。ここで $\sigma^*(T, \epsilon)$ は温度および歪速度に依存する項でここでは一定としてよい。 σ_μ は主として、不純物の効果(析出および固溶体強化)の降伏点への寄与である。第三項は降伏点の結晶粒度依存性を表わす。本研究での降伏点の解析には第1項と第2項の中のCの効果の部分と一緒にして σ_0 とし、第2項を AlN の析出分散強化による項 $\Delta\sigma_p$ と固溶Nによる強化の項 $\Delta\sigma_s$ に分けて表わす。以上の置き換えによつて (1) を書き直すと

$$\sigma_y = \sigma_0 + \Delta\sigma_p + \Delta\sigma_s + k_y d^{-1/2} \dots \dots \dots (2)$$

が得られる。さらに

$$\Delta\sigma_p = \alpha \mu b / A \dots \dots \dots (3)$$

$$\Delta\sigma_s = \beta C_N \dots \dots \dots (4)$$

を認めると、平均結晶粒径 d 、析出粒子間の平均間隔 A 、

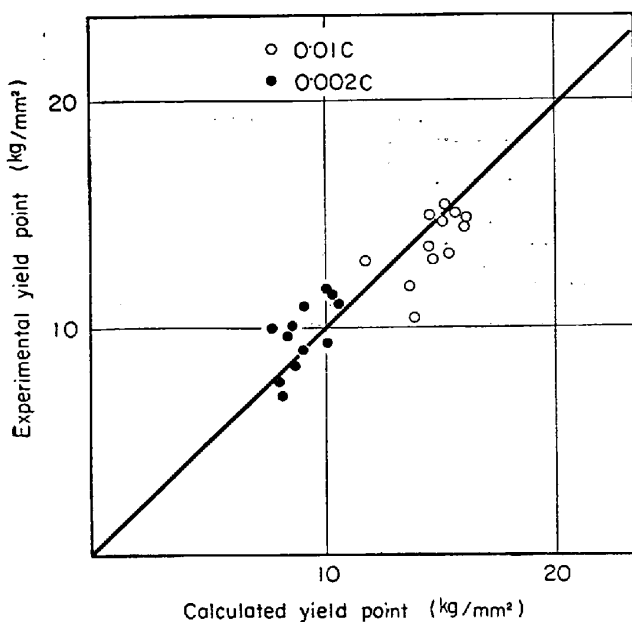


Fig. 6. Correlation between calculated and experimental yield point.

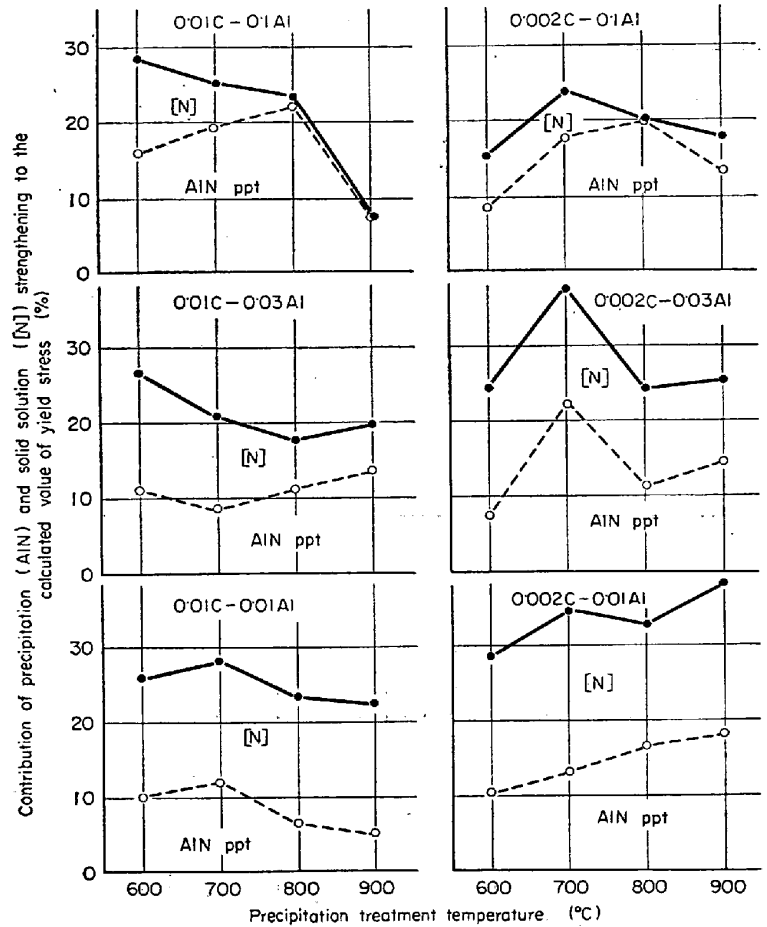


Fig. 7. Contribution of AlN precipitation and dissolved nitrogen to the yield point.

固溶N濃度 C_N の3つのパラメーターの値を代入することによつて、降伏点が計算できる。ただし、 α 、 β は比例係数、 μ は Fe の剛性率、 b は Burgers vector の大きさである。しかし、計算に先立つて σ_0 、 k_y 、 α 、 β の値を知らなければならない。まず σ_0 、 k_y については、素材 ($N \approx 0.001\%$) の降伏点と結晶粒度の値から、C量の異なる2試料系列に対して、

0.01C系では $\sigma_0 = 9.76 \text{ kg/mm}^2$ 、 $k_y = 0.98 \text{ kg/mm}^{3/2}$

0.002C系では $\sigma_0 = 5.18 \text{ kg/mm}^2$ 、 $k_y = 1.08 \text{ kg/mm}^{3/2}$ として PETCH の関係式が成立することが確かめられた。 α としては 0.5、 β としては HESLOP, PETCH¹³⁾ の実験値から $1.83 \times 10^2 \text{ kg/mm}^2/\text{wt}\%N$ とした。

Table 3 に d 、 A 、 C_N の値および計算結果、降伏点の実験値を示す。ここで、 A は Table 2 の値、 C_N は acid sol. $N-N_{AlN}$ を用いた。降伏点の計算値と実測値の相関は Fig. 6 のようになるが、以上の計算の過程で取入れた種々の仮定や、実験上の誤差を考慮すればかなりよい相関を示している。降伏点の計算値に対して、AlN による析出強化、固溶Nによる強化が持つ割合を Fig. 7 に図示した。これから全般的にいえることは Al

Table 3. Calculation of yield point according to eq. (2)

Specimen	precipitation treatment temperature °C	Mean grain diameter d mm	Average interparticle spacing λ μ	Solute N conc. C_N %	$\sigma_0 + k_y d^{-1/2}$ kg/mm ²	$\Delta\sigma_p$ kg/mm ²	$\Delta\sigma_s$ kg/mm ²	Calculated Y.P. σ_{calc} kg/mm ²	Experimental Y.P. σ_{exp} kg/mm ²	$\frac{\Delta\sigma_p}{\sigma_{calc}}$ %	$\frac{\Delta\sigma_s}{\sigma_{calc}}$ %
0.01 C 0.1 Al	900	0.70	1.09	0	10.93	0.89	0	11.82	13.0	7.5	0
	800	0.54	0.30	0.001	11.15	3.24	0.18	14.57	15.0	22.2	1.2
	700	0.19	0.31	0.005	11.98	3.13	0.91	16.02	14.9	19.5	5.7
	600	0.35	0.38	0.011	11.41	2.55	2.01	15.97	14.7	16.0	12.6
0.01 C 0.03 Al	900	0.48	0.52	0.005	11.16	1.86	0.91	13.93	10.5	13.3	6.5
	800	0.39	0.64	0.005	11.31	1.52	0.91	13.74	11.9	11.1	6.6
	700	0.28	0.77	0.010	11.61	1.26	1.83	14.70	13.1	8.6	12.4
	600	0.44	0.57	0.013	11.23	1.70	2.38	15.31	13.3	11.1	15.5
0.01 C 0.01 Al	900	0.39	1.30	0.014	11.32	0.75	2.56	14.63	13.6	5.1	17.5
	800	0.28	0.99	0.014	11.59	0.98	2.56	15.13	14.8	6.5	16.9
	700	0.40	0.52	0.014	11.29	1.87	2.56	15.72	15.2	11.9	16.3
	600	0.42	0.63	0.013	11.26	1.54	2.38	15.18	15.3	10.1	15.7
0.002 C 0.1 Al	900	0.56	0.89	0.002	6.60	1.09	0.36	8.05	7.6	13.5	4.5
	800	0.63	0.59	0	6.52	1.64	0	8.16	7.0	20.1	0
	700	0.39	0.60	0.003	6.88	1.62	0.55	9.05	9.0	17.9	6.1
	600	0.58	1.50	0.003	6.56	0.65	0.55	7.76	10.0	8.4	7.1
0.002 C 0.3 Al	900	0.56	0.76	0.005	6.50	1.28	0.91	8.69	8.3	14.7	10.5
	800	0.35	1.00	0.006	6.41	0.97	1.10	8.48	9.7	11.4	13.0
	700	0.45	0.41	0.009	6.61	2.37	1.65	10.63	11.1	22.3	15.5
	600	0.62	1.49	0.008	6.47	0.65	1.46	8.58	10.1	7.6	17.0
0.002 C 0.01 Al	900	0.35	0.50	0.011	6.36	1.94	2.02	10.32	11.5	18.8	19.5
	800	0.45	0.58	0.009	6.76	1.68	1.65	10.09	9.4	16.7	16.4
	700	0.55	0.72	0.012	6.61	1.35	2.20	10.16	11.7	13.3	21.6
	600	0.62	1.01	0.009	6.53	0.96	1.65	9.14	11.0	10.5	18.1

の多い試料では AlN 析出による降伏点への寄与が大きくなり、少なくなるほど固溶Nによる強化が効いてくる。全体としての Al, N の降伏点への寄与は2つの強化作用の和であるから、C量のほぼ等しい試料で比較すれば析出分散の程度により 0.01 C-0.1 Al のようにかなり大きな析出強化をもつ場合には降伏点は高く、AlN の析出量は多くても分散の程度が低い—Al 量の少ない試料と同程度の析出強化しかない—0.001 C-0.1 Al のような場合には降伏点が最も低くなる。周知のように、格子間固溶原子による強化作用は非常に大きいから、本実験のN量の範囲では一定量のNを AlN として固定して、同量の固溶Nによる強化と匹敵する降伏点への寄与を得るためには、析出物を非常に密に分散させなければならない。

3. α 鉄の延性・加工硬化におよぼす AlN の影響

3.1 試料および実験方法

試料の化学成分を Table 4 に示す。試料の調整および熱処理方法はほぼ2と同様であるが、異なる点を挙げると、C量は 0.001% の1水準にして、Al 量を7段階に変えたこと、Nは溶解中にガスで添加したこと、比較材として、Al, N ともに少ない試料Rを加えたこと、溶体化処理後（溶体化処理は2と同じく1350°C で15 min）の恒温保持温度を 550 から 850°C の間で 50° おきに7段階変えて、AlNの析出挙動とそれに対応する α 鉄の機械的性質の変化をより詳細に調べられるようにしたことである。恒温保持時間は 30 min で一定とし、その処理後油中に急冷した。

Table 4. Chemical composition of specimens (wt %).

Specimen	C	Si	Mn	P	S	sol Al	insol Al	sol N	insol N	O
R	<0.001	0.006	<0.001	0.002	0.004	0.003	0.005	0.002	<0.001	0.005
0.005 Al	0.001	0.002	<0.001	0.002	0.004	0.004	0.001	0.016	<0.001	0.009
0.01 Al	0.001	0.007	<0.001	0.002	0.004	0.009	0.002	0.015	<0.001	0.003
0.03 Al	<0.001	0.004	<0.001	0.002	0.004	0.03	0.001	0.018	<0.001	0.003
0.06 Al	<0.001	0.003	<0.001	0.002	0.004	0.065	0.003	0.017	<0.001	0.004
0.1 Al	0.001	0.004	<0.001	0.002	0.004	0.09	0.003	0.014	<0.001	0.004
0.5 Al	<0.001	0.007	0.001	0.002	0.004	0.42	0.002	0.006	0.008	0.004
1 Al	<0.001	0.006	<0.001	0.002	0.004	0.98	0.002	0.007	0.010	0.003

以上の処理を行なった各試料に対して、化学分析による析出 AlN の定量、光顕組織観察、引張試験を行なった。また、0.1Al の試料を用いて、AlN 析出に伴う固溶 N の変化を内部摩擦測定によって求めた。さらに、加工硬化過程における転位構造の変化を 0.01, 0.1, 0.5Al の試料について、おのおの 650°C および 800°C の析出処理を行なって、焼入状態およびそれを 1, 5, 10 ~ 15 % 引張変形後の状態で調べた。

3.2 結果および考察

3.2.1 α 鉄中における AlN の析出

Al 量の異なる各試料の AlN 析出量を析出処理温度に対して Fig. 8 に図示した。この中で注目すべき点として、0.1Al の試料で 650°C に析出量の谷がある（これは 2 回実験を行なった）この AlN の析出に対応する固溶 N の変化を内部摩擦測定により調べた結果を Fig. 9 に示す。これから AlN の析出量の谷に固溶 N のピークが

一致していることがわかる。すでに 2.2.1 において述べたように、溶体化処理後、直ちに一定時間の恒温析出処理を行なった場合、ある温度で AlN の析出が最小になるが、 α 鉄中の AlN 析出が Al 拡散に基づく単一の熱活性化過程であると仮定すると、高温になるほど析出量は大きくなるはずだからこのことを説明できない。ここで次の 2 つの可能性が考えられる。(1) ピークの温度の前後で析出速度の異なる AlN の析出があるか、低温側に別の窒化物（たとえば Fe の窒化物）が析出する。ただし後の場合には、固溶 N のピークを説明するだけで、AlN 析出の説明にはならない。(2) 溶体化処理後冷却の過程で析出した AlN がいつたん再固溶して後に再析出するいわゆる復元を伴う現象が起こっている。(1) の場合、実験した温度にわたり詳細な電顕観察を行なったが、AlN 析出物の形態に目立つ変化や、別の窒化物が析出している証拠は得られなかった。(2) については AlN の復元が実際に起こっているとの報告もあり¹⁴⁾、その場合にはピーク温度より高温側では、復元がすでに終了して再析出が起こっているのに対し、低温側では復元がまだ十分に進行していないことに対応する。また、ピ

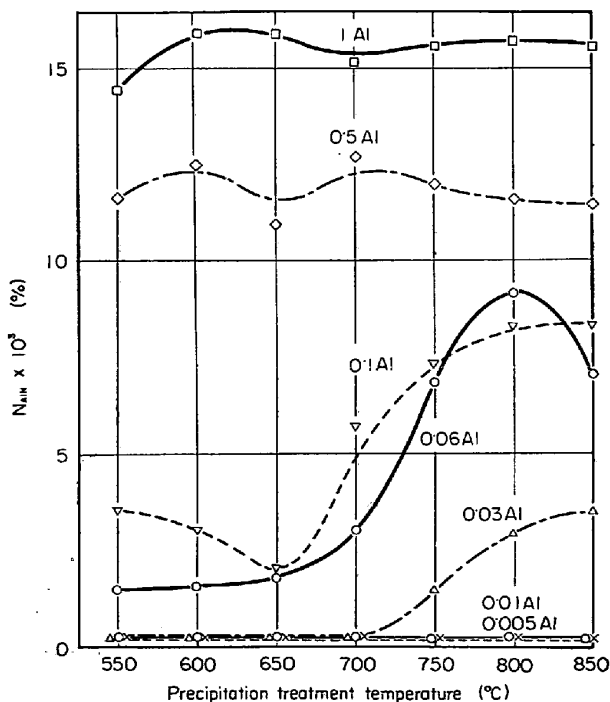


Fig. 8. AlN precipitation in Fe-0.001 C-0.01 N-Al alloys.

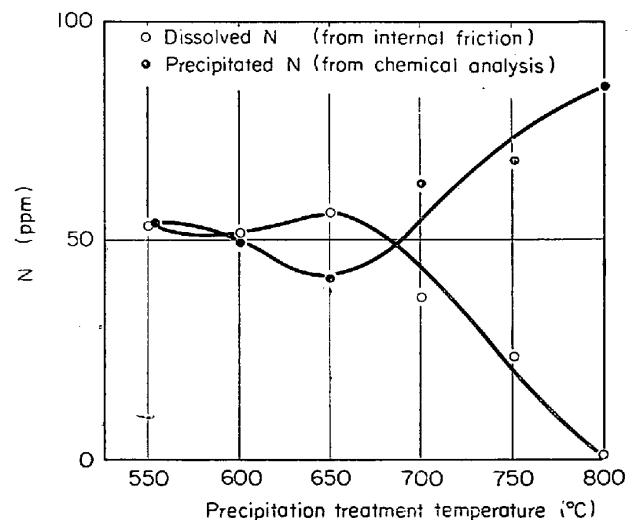


Fig. 9. Change of dissolved nitrogen in relation to AlN precipitation in Fe-0.1% Al-0.01 %N alloy.

ーク温度では復元がほぼ終了していると見ることができ
る。この解釈の可否については、なお AlN 析出の時間
的变化を追跡する必要があるが、現状では最も自然な説
明と考えられる。また、0.5 および 1Al の試料につい
ては、内部摩擦測定実験を行なわなかったので一回の分
析値のプロットがどこまで正確か不明であるが、0.5Al
の場合 650°C の点がやや低いことは、0.1Al の場合の
現象が少し残っており、1Al の場合は溶体化処理で一部
溶解した AlN も析出処理中にほぼ完全に再析出を完了
したのではないかとと思われる。0.005~0.01Al の低 Al
試料系列においては化学分析上では AlN の析出は trace
であるが、微細な析出物が存在することは 2.2.1 に
おけると同様である。(Photo. 3 参照)

3.2.2 α 鉄の延性に及ぼす AlN 析出の効果

Fig. 10 に sol. Al 量に対する全伸びの変化を示す。
これから、高温処理 (800~850°C) の場合に 0.03~
0.1% の Al 量範囲に対して延性が最もよくなっている
のに対し、650°C 処理の場合最低の伸びを示しているこ
とがわかる。650°C を中心とする温度で伸びが異常に低
下することには粒界脆性破壊が関係している。また、す
べての処理で脆性を示さない 0.5~1Al は比較的温度依

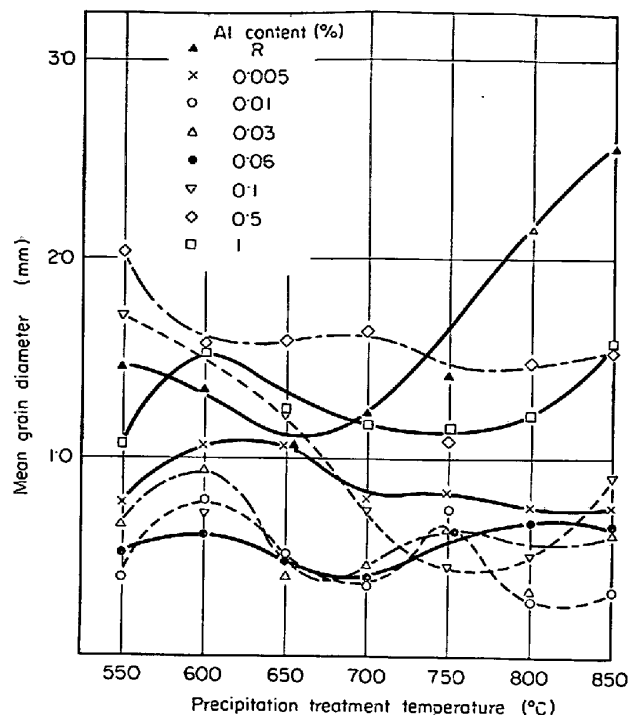


Fig. 11. Grain size-precipitation treatment temperature.

存性が小さい。

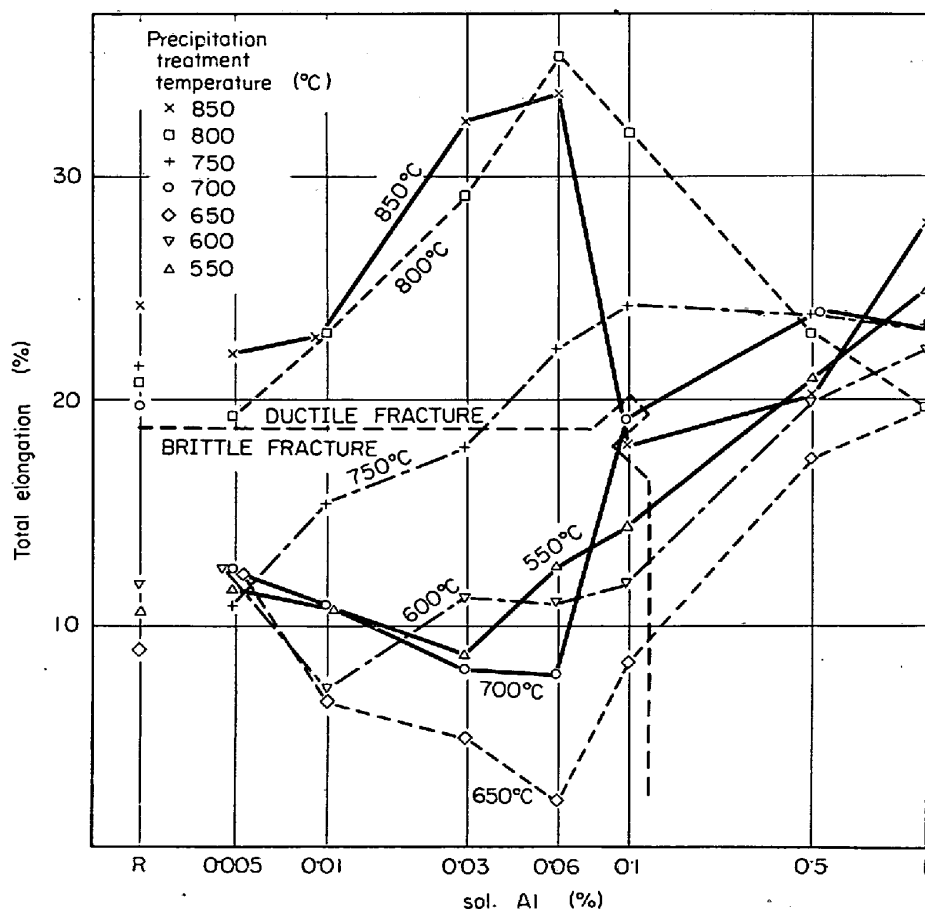


Fig. 10. Total elongation of Fe-0.001 C-0.01 N-Al alloys.

以上で見たように、低Cの Fe-Al-N 系合金の延性は試料の Al
量、熱処理温度に大きく依存する。延性に最も大きい影響をも
つ、破壊型式の違いがどこからくるかが第一に問題になる。0.01 C
系の試料では、本実験の処理条件下では脆性を示さないことから、
極低C系試料の脆性破壊はC量が一定水準以下になると脆性破壊が
現われるという従来知られている現象¹⁵⁾と同じものであると思わ
れる。また、極低Cの材料でも Al が 0.5% 以上では脆性を示さ
ず、また Al 量が 0.06~0.1% では脆性になる温度が 700°C、
0.005~0.03% では 750°C になる。これから、試料中のNが固定
されないほど脆性を起こす熱処理の範囲が広がることがわかる。な
お、Nのレベルが低い比較材Rでは上述の遷移処理温度が 700°C
以下である。これらの諸点を総合すると、極低C系試料に特有な脆

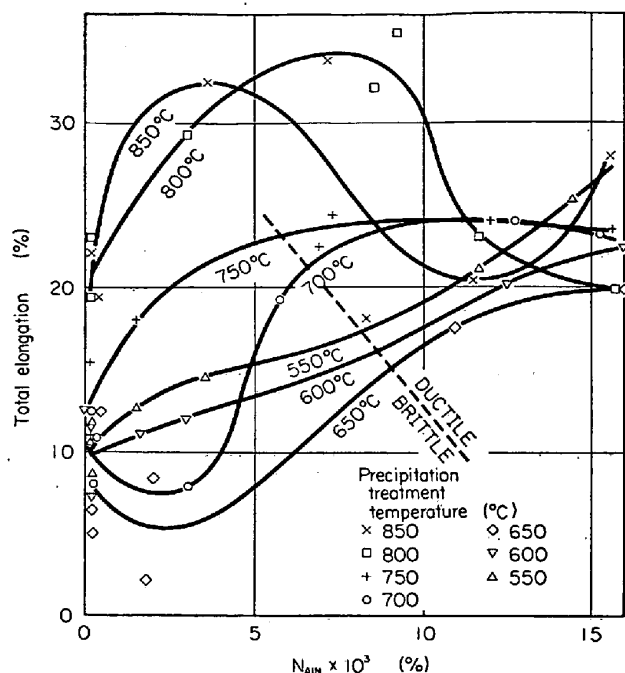


Fig. 12. Effect of AlN precipitation on total elongation.

性破壊の現象には固溶Nが密接に関連しており、しかも固溶Nの存在状態と関係があることが結論される。このことはすでに HOPKINS ら¹⁶⁾が指摘しているとおりで、Nの粒界偏析らしいがその機構は明らかでない。

次に延性と関係があると思われる結晶粒度は Fig. 11

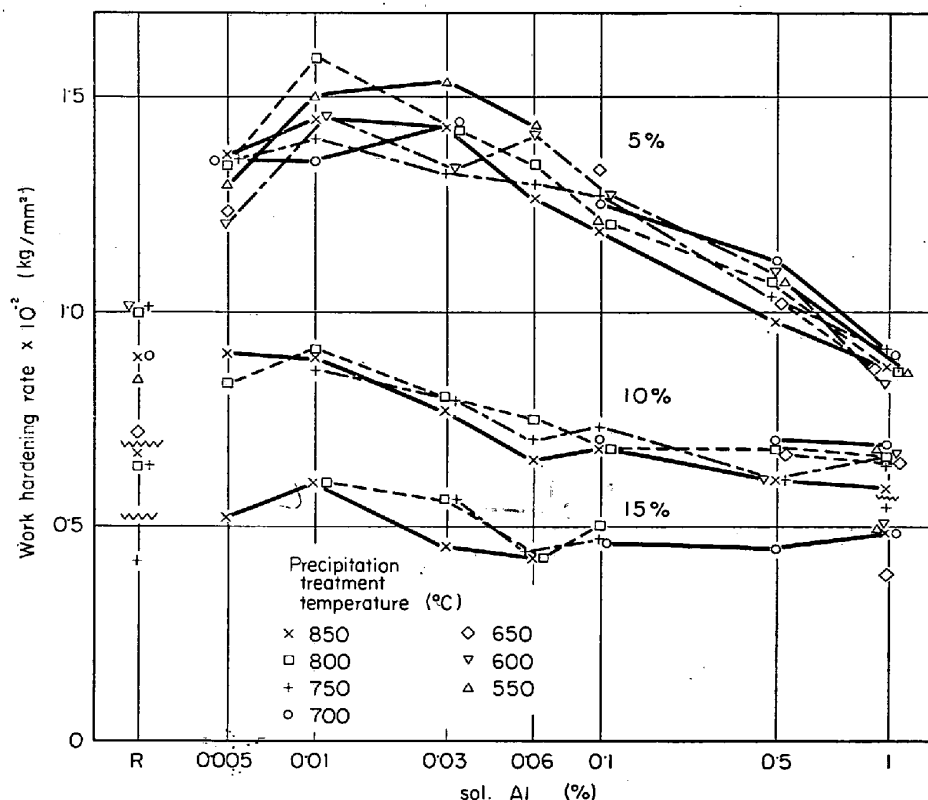


Fig. 13. Work hardening rate of Fe-0.001 C-0.01 N-Al alloys.

に示すように、試料および処理温度により著しく異なる。異常な粗粒化をしているのは R, 0.5~1 Al であり、0.005~0.01 Al は比較的細粒である。結晶粒径に対して、全伸びをプロットしてもはつきりした傾向は存在しない。ただ伸びが 30% を超える試料は 0.03~0.01 Al で結晶粒の小さいほうのグループに属しているが、結晶粒の非常に大きい系統の試料で伸びが比較的小さいのは、クラック伝播阻止に対する粒界の影響が小さいことが寄与しているかもしれない。

析出 AlN に対する全伸びの関係をみると (Fig. 12) 脆性を起こすような処理温度では AlN 析出が多いほど固溶Nが減少して伸びが大きくなることを示している。また、高温処理 (800°~850°C) ではある AlN 析出量のところで伸びが最高になる。延性の向上に寄与するような析出状態としては、(1) 転位との相互作用が小さく——析出強化作用が小さい——、(2) 転位の発生源として有効であるものが考えられる。実際、延性のよい試料の降伏点、加工硬化は小さく、cell 形成もかなり高い歪域まで現われない (2.2.3 参照) ことが特徴的で、延性の向上に好適な析出状態が得られている。Fig. 10 で 0.005~0.01 Al では伸びが小さいのは、固溶Nあるいは微細な析出物と転位の相互作用が強くて、初期の加工硬化が著しいためであり、0.5~1 Al は先にのべた粗大粒の影響と析出物介在物が多くて硬化が著しいことが重なって伸びの低下に効いていると思われる。

3.2.3 α鉄の加工硬化に及ぼす効果

5, 10, 15% 歪における加工硬化率 (真応力-真歪曲線の勾配) を sol. Al に対して Fig. 13 に示す。一連の試料の加工硬化に特徴的なことは、析出処理温度依存性が小さいこと、0.01 Al を極大として Al 量が増すに従い加工硬化率が低下していくことである。多結晶体の加工硬化が結晶粒度に大きく依存することはよく知られている¹⁷⁾ 実際、加工硬化率を (結晶粒径)^{-1/2} に対してプロットすると (Fig. 14) 初期の変形段階では、降伏点における PETCH の関係式に類似の $d^{-1/2}$ に直線的に依存した関

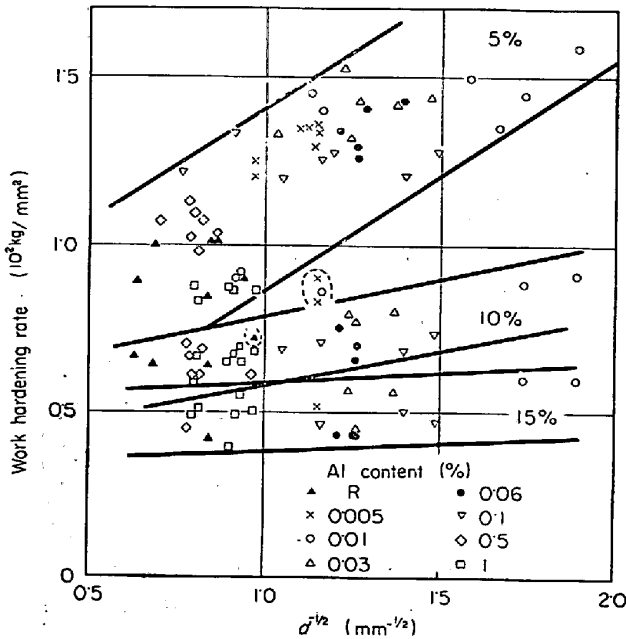


Fig. 14. Relation between work hardening rate and grain size.

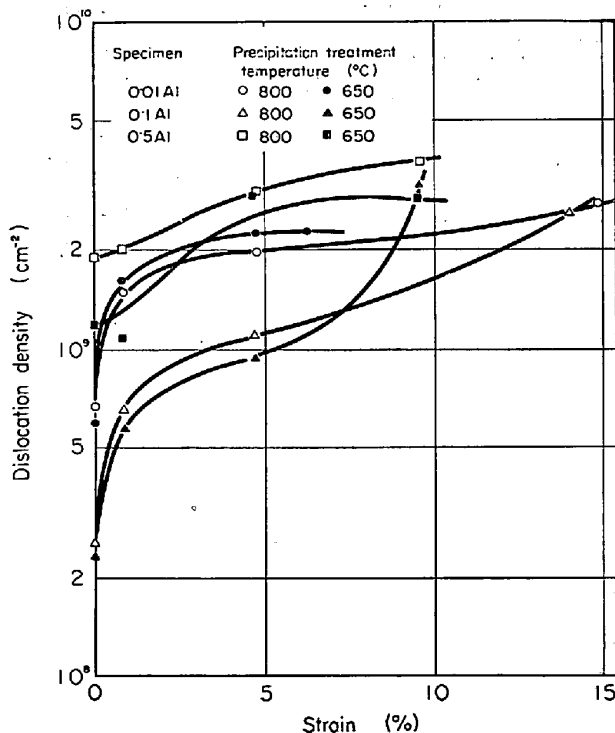


Fig. 15. Change of dislocation density during plastic deformation.

係がみられる。しかし、加工が進むにつれて、加工硬化の結晶粒度依存性は小さくなる。これは変形組織の発達により、変形前の組織上の違いが消されて、同様の組織に近づくことを示している。

引張変形前の析出・焼入れ処理を受けた試料に内在する加工硬化に影響する因子は、マクロな結晶粒度以外

に、AlNの析出分散状態、転位密度、転位の配列状態などがある。これらの因子が加工硬化にどの程度寄与するかを調べるため、加工硬化にかなり差のみられる試料を選び、変形段階を違えて電顕観察を行なった。結果の一例を Photo. 3 に示す。各変形段階で、総10例を選び転位密度を測定した。測定はこの種の測定に固有の困難さを含むが、結果 (Fig. 15) は各試料のもつ傾向を示しているものと考えられる。0.1 Al の転位密度が 5% 変形くらいまではかなり小さいこと、0.5 Al では as quenched でも転位密度が高く、変形初期の増加があまり大きくないことが特徴的である。

次に、加工硬化に影響を及ぼす因子についての考察を実験データを基に行なった。まず、BCC 金属の変形応力 σ と転位密度 ρ の間に

$$\sigma = A + B\sqrt{\rho} \dots \dots \dots (5)$$

の関係があることが多くの実験により確められている¹⁸⁾ ここで A と B は定数である。転位密度の実測値に対して変形応力を Fig. 16 に示す。(5) 式および ρ が至 ϵ の関数であることを仮定して加工硬化率を計算すると、

$$\frac{d\sigma}{d\epsilon} = 1.15B\sqrt{\rho} \frac{d(\log_{10}\rho)}{d\epsilon} \dots \dots \dots (6)$$

が与えられる。 B を転位間の相互作用の強さを表わす係数と解釈すれば、加工硬化率は転位間の相互作用の強さ、転位の平均自由行路の逆数 ($=\sqrt{\rho}$)、転位の増加率の積で表わされる。実験的に求めた B , ρ , $d(\log_{10}\rho)/d\epsilon$ の値を (6) 式に代入して、計算した加工硬化率の比

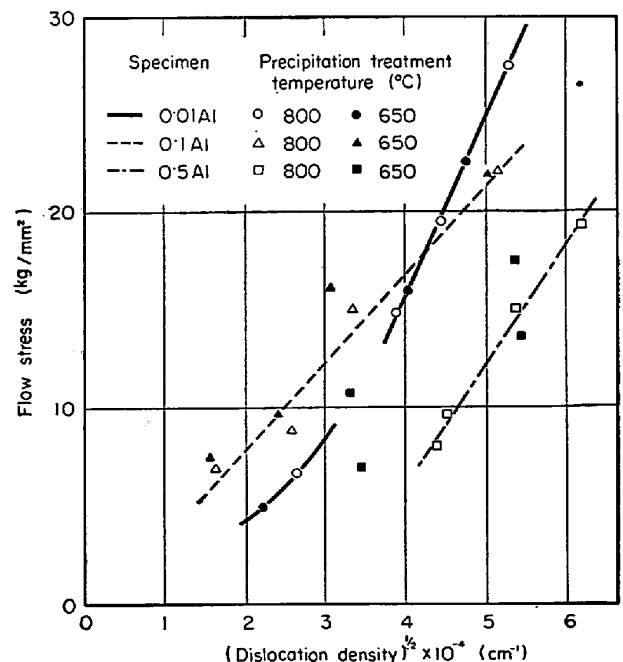
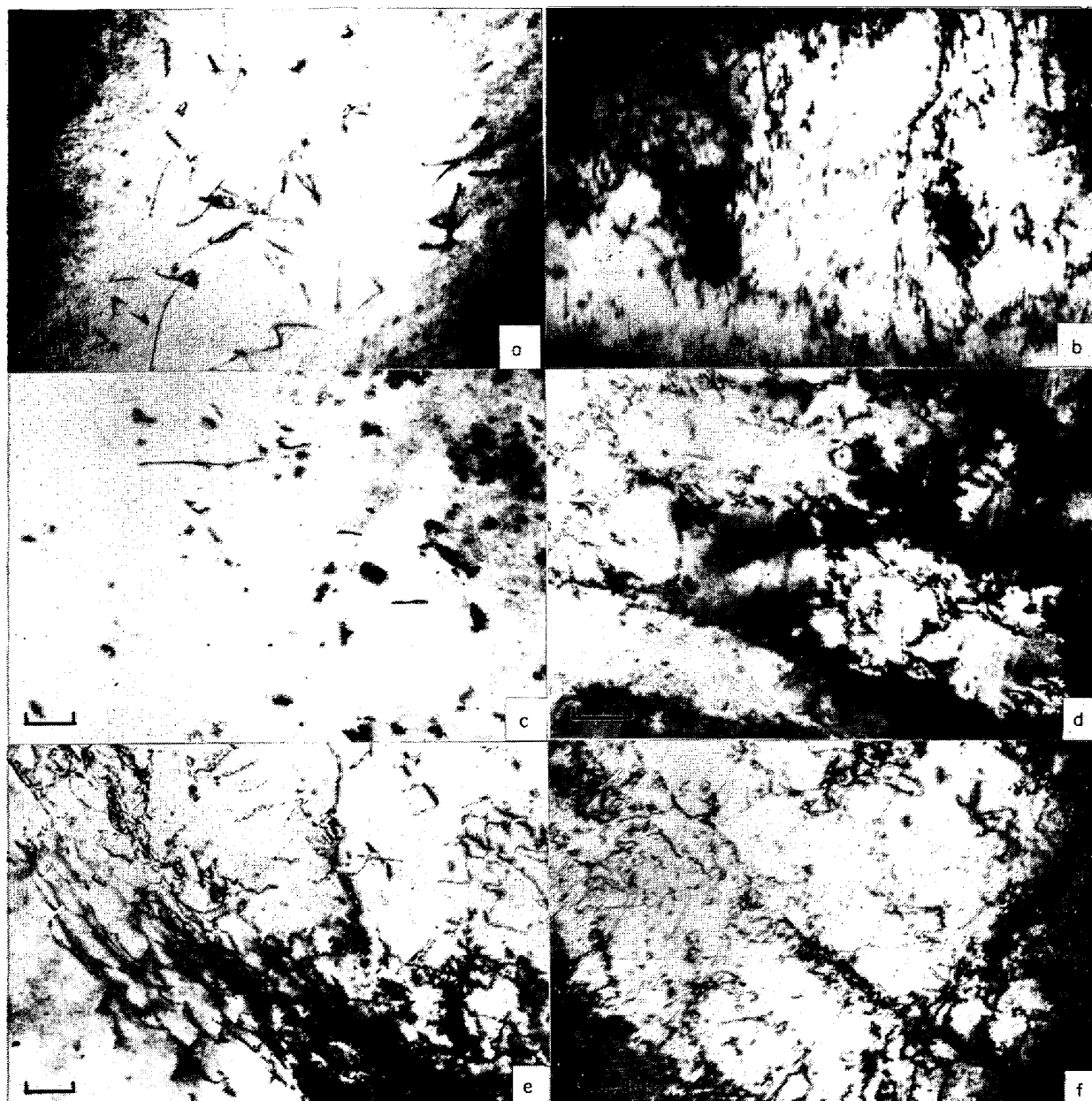


Fig. 16. Relation between flow stress and dislocation density.



0.01 Al specimen precipitation treated at 800°C; (a) as quenched and (b) strained 16%.
 0.1 Al specimen precipitation treated at 800°C; (c) as quenched and (f) strained 15%.
 0.5 Al specimen precipitation treated at 800°C; (e) as quenched and (d) strained 10%. (Scale/micron)

Photo. 3. Deformation microstructure of Fe-Al-N alloys.

Table 5. Comparison between calculated and experimental work hardening rate.

$\epsilon = 0.8\%$

	B $10^{-4}\text{cm} \cdot \text{kg}/\text{mm}^2$	$\sqrt{\rho}$ 10^4cm^{-1}	$d(\log_{10}\rho)/d\epsilon$	$d\sigma/d\epsilon$		d^{-1} mm^{-1}
				Value obtained from dislocation density and its increasing rate $10^2\text{kg}/\text{mm}^2$	Value from tensile tests $10^2\text{kg}/\text{mm}^2$	
0.01 Al 800°C	5.2	3.8	8	1.8	1.8	3.6
0.1 Al 800°C	4	2.6	17	2.0	2.0	2.0
0.5 Al 800°C	6.8	4.5	5.3	1.9	1.8	0.7

$$\varepsilon = 4.8\%$$

0.01 Al 800°C	9.4	4.4	2.6	1.2	1.5	3.6
0.1 Al 800°C	5.2	3.3	5.1	1.0	1.2	2.0
0.5 Al 800°C	6.2	5.3	2.5	0.9	1.0	0.7

較を Table 5 に示した.

ここでは 0.01, 0.1 および 0.5Al, 800°C 処理のものについて, 歪 0.8 と 4.8% の場合の結果を挙げた. 歪が 4.8% のときの加工硬化は, 0.01Al では転位間の相互作用が非常に強いことが効いて, 加工硬化が大きく, 0.1Al では転位の増加率が大きいことが加工硬化に寄与し, 0.5Al では高い転位密度のため転位の発生が困難で加工硬化が小さいものと見られる. さらに変形が進むと cell 構造が発達し, 転位密度が飽和してきて, 変形初期に存在した試料間の加工硬化特性の差異は減少する.

以上を総合していえることは, 多結晶鉄の加工硬化は転位の発生源, 障害物となる結晶粒界のもつ意味が大きく結晶粒度に強く依存する. 加工硬化に及ぼす析出分散相の効果は微細な析出物では転位との相互作用が強く, cell 構造も早くから発達するのに対し, 適当な size の析出物では転位の移動に対する障害となる程度が低く cell 形成もずつとのおくれることがわかった.

4. 結 言

AlN 析出が α 鉄の機械的性質に及ぼす影響についての以上の研究をまとめると次のようである. C 量がそれぞれ約 0.01 および 0.002% の Fe-Al-N 系合金を溶体化処理後, 600~1000°C で 30 min 恒温析出処理を行なった場合,

(1) AlN 析出のピークは 800~900°C にある. このピーク温度は試料の化学成分の影響を受けると考えられる.

(2) C 量の違いによる AlN の析出・形状, 大きさ, 分布状態の差が認められる.

(3) AlN 析出状態の違いによつて, α 鉄の降伏点・延性はかなり変化する.

(4) 降伏点の変化は AlN の析出分散強化と固溶 N による強化を考慮した計算式でよく説明できる.

さらに, 0.005~1% の Al を含む Fe-Al-N 系試料を同様に 550~850°C で析出処理を行なつて実験した結果次のことが知られた.

(5) α 鉄中の AlN 析出には, AlN の復元が起こつていふと考えるとよく説明される現象が存在する.

(6) α 鉄の延性に及ぼす効果に関しては, 試料が粒

界脆性破壊しないような処理の範囲内で比較すると, 析出硬化が小さいように適度な大きさをもつ AlN の析出状態が延性の向上に寄与している.

(7) 低 C 系試料に特有な脆性破壊は, 固溶 N の存在状態に密接な関連をもち, 0.5% 以上の Al を含みしたがって N がほとんど固定されている試料には現れない.

(8) 加工硬化に対する AlN 析出の効果はかなり間接的で結晶粒度に最も強く依存する. 固溶 N, 微細な析出物を含む試料は大きい加工硬化を示すのに反して, 大きく成長した AlN は加工硬化への寄与が小さい. また, 変形前の転位密度も加工硬化にかなりの影響をもつ.

おわりに本研究の発表を許可された富士製鉄中央研究所所長の場幸雄博士, 同副所長小池与作博士に深謝する. また, 研究遂行上たびたび討論され示唆を与えられた古川敬博士および実験に協力された中田敏博氏に謝意を表する.

文 献

関連した多くの文献がある場合代表的なものを挙げるにとどめた.

- 1) 氏家信久: 日本金属学会会報, 5 (1966), p. 17
- 2) M. P. SIDNEY: Iron Steel(U.K.), (1967), p. 168 and p. 269
- 3) K. BORN and W. KOCH: Stahl u. Eisen, 72 (1952), p. 1268
- 4) K. J. IRVIE, F. B. PICKERING and T. GLADMAN: J. Iron Steel Inst., 205 (1967), p. 161
- 5) W. JOLLEY: J. Iron Steel Inst., 205 (1967), p. 321
- 6) I. J. MICHALAK and R. D. Schoone: Trans. AIME., 242 (1968), p. 1149
- 7) 長谷部茂雄: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 761
- 8) 長谷部茂雄: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1575
- 9) J. A. RINEBOLT and W. J. HARRIS: Trans. Amer. Soc. Metals, 43 (1951), p. 1175
- 10) 中村素, 深川宗光: 材料科学, 2 (1965), p. 30
- 11) M. F. ASHBY and R. EBELING: Trans. AIME., 236 (1966), p. 1396
- 12) H. CONRAD: Iron and Its Dilute Solid Solution, (1961), Wiley, p. 315
- 13) J. HESLOP and N. J. PETCH: Phil. Mag., 1 (1956), p. 866
- 14) F. A. HULTGREN: Blast Furn. Steel Pl., 56(1968) p. 149
- 15) N. P. ALLEN, W. P. REES, B. E. HOPKINS, and H. R. TIPLER: J. Iron Steel., 174 (1953), p. 108
- 16) B. E. HOPKINS and H. R. TIPLER: ibid., 177 (1954), p. 110
- 17) B. JAOU: Étude de la Plasticité et Applications aux Métaux, (1964), Dunod, p. 451
- 18) A. S. KEH: Direct Observation of Imperfections in Crystals, (1963) Interscience p. 213 Phil Mag: 12 (1965), p. 9