

論 文

UDC 669.14-122.2-415 : 548.53 : 620.186.5 : 548.735 : 669.786

極低炭素鋼板の再結晶機構におよぼす窒素原子の影響*

高橋 政 司**・岡 本 篤 樹***

Effect of Nitrogen on Recrystallization Kinetics of Extra-Low-Carbon Steel Sheet

Masashi TAKAHASHI and Atsuki OKAMOTO

Synopsis:

Extra-low-carbon and extra-low-nitrogen steel has been cold rolled to 75% in reduction, and subsequently nitrogen contents of the steel have been adjusted to ≤ 2 ppm and 160 ppm by atmospheric reaction to the steel at 350°C. These two steels have been annealed at various temperatures at a constant heating rate, and their recrystallization behaviors have been investigated by X-ray diffraction analysis and electron microscopic observations.

In the low nitrogen steel, recrystallization starts at low temperature, initially without any change in texture, and at the later stage of recrystallization $\{111\}$ components increase. While in the high nitrogen steel, recrystallization starts at higher temperature accompanied by slight decrease in $\{111\}$ components and rapid increase in $\{110\}$ components. According to the electron transmission studies of the steels in the early stage of recrystallization, rotation angles between recrystallized grain and adjacent recovered matrix are relatively small for the low nitrogen steel and large for the high nitrogen steel. These observations imply that in situ recrystallization which takes place with small-angle boundary migration or annihilation is preferred in the former steel and the growth of recrystallized grain by large-angle boundary migration from heavily curved regions in deformed matrix is predominant in the latter steel.

These differences in recrystallization behavior by nitrogen content are believed to be caused by the strong interaction between dislocations and nitrogen atoms.

1. 緒 言

窒素は一般に鋼中に不可避免的に含有される元素であるにもかかわらず、鋼の再結晶挙動におよぼす効果についてはあまり報告されていない。ANTONIONE¹⁾は純鉄中に窒素を添加し、冷延後の回復再結晶速度におよぼす窒素量の影響について調査した。その結果、窒素は転位を固着し冷延組織の回復速度を著しく抑制するが、再結晶速度にはあまり大きな影響を与えないと報告している。著者ら²⁾は以前リムド鋼板の再結晶挙動におよぼす窒素量の影響について調査し、窒素量の増加による再結晶温度の上昇は少ないが形成される再結晶集合組織は大きく変わることを報告している。また、最近、松藤ら³⁾は脱炭したリムド鋼についても窒素の影響を調査し、窒素添加による回復再結晶速度の遅れは非脱炭鋼より顕著であ

ると報告している。これらの報告ではいずれも窒素は冷間圧延前の鋼板にて雰囲気との反応を利用して添加されているので、冷間圧延時における窒素原子の作用も含まれた結果となつている。

前報⁴⁾では、極低炭素極低窒素鋼板を冷延後再結晶の始まらない低温で窒素量を変え、再結晶集合組織におよぼす再結晶焼鈍時窒素量の影響について調査した。その結果、焼鈍時窒素量が著しく低いと $\{111\}$ $\langle 112 \rangle$ 方位や $\{100\}$ $\langle 011 \rangle$ 方位のような冷延集合組織の主方位が再結晶後も比較的強く残るのに対し、焼鈍時窒素量が多いと、 $\{111\}$ $\langle 011 \rangle$ 方位や $\{110\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位などの再結晶による発達が顕著となることがわかつた。

このような再結晶集合組織の差異は、それらの再結晶集合組織形成機構が鋼中窒素量により異なつてくるためと考えられるので、本実験では、同様な方法にて冷延後

* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 12 月 12 日受付 (Received Dec. 12, 1977)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasu-hondori Amagasaki 660)

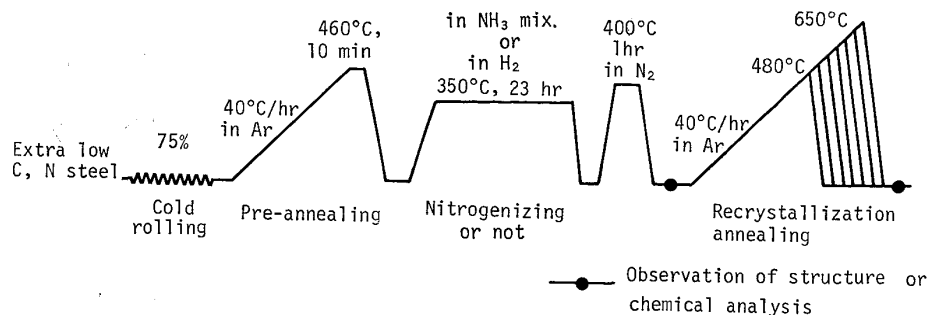


Fig. 1. Experimental procedure.

Table 1. Chemical compositions of extra-low-carbon and extra-low-nitrogen steel (wt%).

C	Mn	P	S	N	O
0.001	0.30	0.014	0.010	≤0.0002	0.032

窒素を添加した鋼に関し、それらの回復再結晶挙動を調査し、再結晶集合組織形成機構におよぼす窒素の影響について検討した。

2. 供試材および実験方法

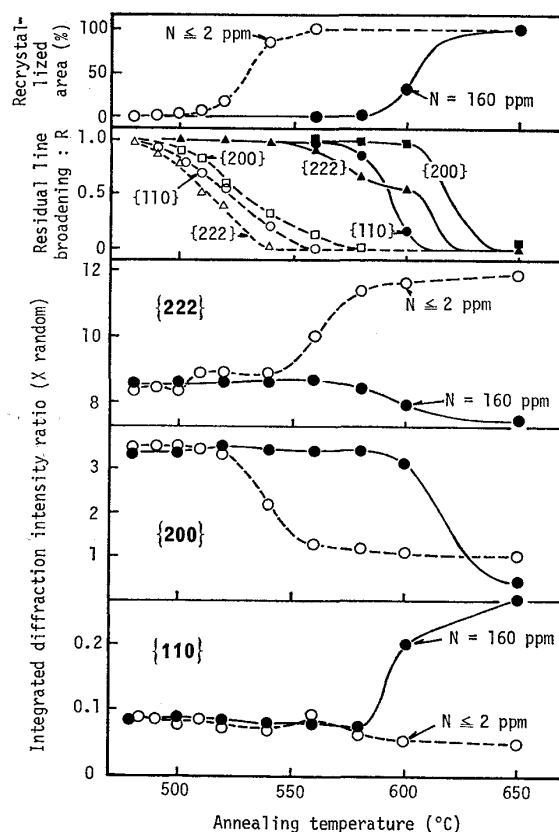
前報⁴⁾と同じ 2 mm 厚のリムド鋼板を十分脱炭脱窒焼鈍し極低炭素極低窒素鋼板とした。この成分および組織は前報⁴⁾と同じである。参考までに成分分析値を Table 1 に示す。これを Fig. 1 に示すように 75% の圧下率で 0.5 mm 厚まで冷間圧延し、前報⁴⁾と同じ方法で再結晶の開始しない温度にて鋼板中の窒素含有量を ≤2ppm と 160ppm に変えた。この時の冷延集合組織も前報⁴⁾と同じである。これらを 40°C/h の昇温速度で Ar 中にて加熱し、480°C ~ 650°C の間の各温度で試料を炉から取り出し空冷した。これらの試料に関し、再結晶面積率の測定、X 線積分回折強度および回折線幅拡がりの測定、また再結晶初期の試料に関し透過電子顕微鏡観察を行ない、低窒素鋼 (窒素量 2ppm 以下) と高窒素鋼 (窒素量 160ppm) の回復再結晶挙動を比較した。

このほか、同様な方法で窒素量を ≤2~67ppm に変えた試料に関し、同様な焼鈍を行ない、再結晶面積率を測定し、再結晶温度と窒素量との関係を調査した。

各種の測定法は以前の報告⁵⁾とほとんど同じであるが、回折線の幅拡がりを規準化させる方法は今回変えた。すなわち、222, 200 に関しては, Mo 特性線にて測定した回折線プロファイルから $I_{\max} - I_{\min}$ 法⁵⁾で求めた幅拡がりパラメーター B , そして 110 は Fe 特性線にて測定した回折線プロファイルから RACHINGER の

方法⁶⁾で $K_{\alpha 1}$ ピークを分離して求めた半価幅 B をそれぞれ使用して, $R = (B_T - B_R) / (B_P - B_R)$ にて規準化した残存幅拡がり率, R , を求めた。ここで B_T は各温度まで焼鈍した鋼板の, そして B_R は 700°C, 1 h の完全再結晶焼鈍した鋼板の B の値であり, B_P は再結晶焼鈍前の, すなわち前焼鈍後の鋼板の B の値とした。

また電子顕微鏡による観察は試料を化学研磨および酢酸-過塩素酸混合液による電解研磨で薄膜にした後板面法線方向から行なった。

Fig. 2. Effect of nitrogen content before recrystallization annealing on the variations of recrystallized area, residual line broadening, R , and integrated diffraction intensity ratio with annealing temperature.

3. 実験結果

3.1 昇温過程の集合組織変化

窒素量の異なる2種の鋼板を $40^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の昇温速度で Ar 中にて焼鈍した時の X 線積分回折強度、残存幅拡がり率 R 、および再結晶面積率の変化を Fig. 2 に示す。

低窒素鋼（窒素量 2ppm 以下）では焼鈍温度が 500°C から光学顕微鏡でも再結晶粒が観察されるようになり、 560°C で再結晶はほぼ完了する。回折線の幅拡がり率でみても、 480°C 以上から各方位の幅拡がり率が低下し、 $540^{\circ}\text{C} \sim 580^{\circ}\text{C}$ でそれらの低下が終了している。この低下は $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{100\}$ 方位の順に速いが、その差は比較的小さい。

一方、高窒素鋼（窒素量 160ppm）の場合は再結晶温度が著しく高く、光学顕微鏡観察によると 580°C 以上で再結晶が進行している。回折線の幅拡がり率は、焼鈍温度 560°C まではほとんど変化せず、回復がかなり抑制されていることがわかる。また、 580°C 以上では、結晶方位により幅拡がり率の変化の進行速度がかなり異なり、とくに $\{100\}$ 方位の幅拡がり率が高温まで変化し

ない点が顕著である。

積分回折強度の変化をみると、両鋼とも再結晶により $\{100\}$ 成分が低下するが、再結晶により増加する結晶方位は異なっており、低窒素鋼では $\{111\}$ 成分が、高窒素鋼では $\{110\}$ 成分が増加している。このような再結晶による結晶成分の増減を上述の回折線の幅拡がり率の変化と比較すると、一般に幅拡がり率 R がもつとも速く 0 に達した方位の積分回折強度は再結晶により増加し、 R の低下の遅い方位の積分回折強度は再結晶により低下しており、方位別にみた回折線の幅拡がり率の変化と再結晶によるそれら成分の増減との間にはよい相関がみられる⁵⁾。

また、低窒素鋼の $\{111\}$ 成分の変化をよくみると、再結晶とともにいつたん僅かに増加し、その後再結晶面積率が 80% 近くになり、かつ他の方位の幅拡がり率が 0 に近くなった段階で再び大きく増加しているのに対し、高窒素鋼では、再結晶の開始にともなう $\{110\}$ 成分の増加が顕著であり、この段階では他方位の幅拡がり率はまだ大きい特徴がある。このような変化は、後述するように、低窒素鋼では方位変化を伴わない再結晶が、一方高窒素鋼では大きな方位変化を伴う再結晶が、再結晶初期

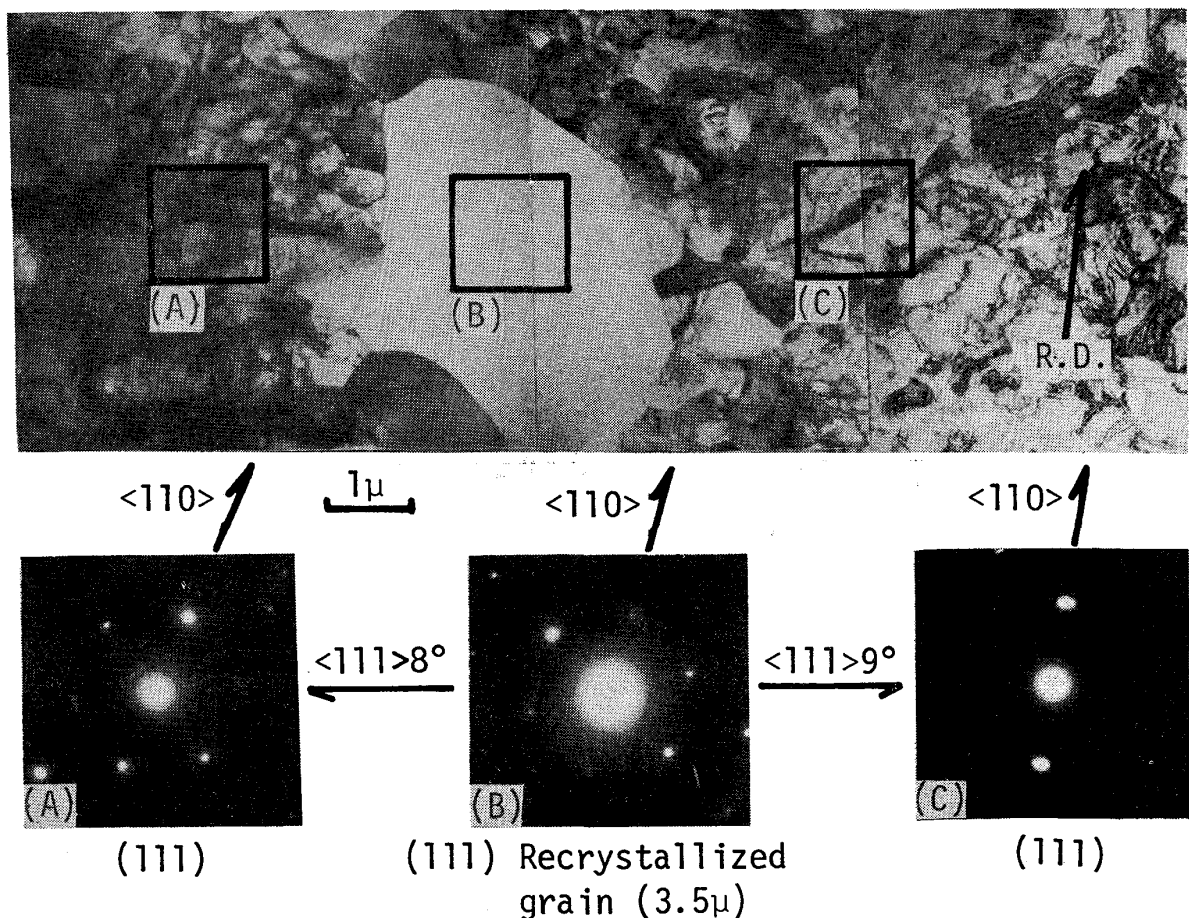


Photo. 1. Representative electron transmission micrograph, diffraction patterns and rotation angles for the steel containing $\leq 2\text{ppm}$ of nitrogen and annealed at 510°C .

に進行することを示唆しているものと思われる。

なお、本図 650°C における積分回折強度の値の窒素量による差は前報⁴⁾で得られた窒素量の増加による再結晶集合組織中の {111} 成分、および {100} 成分の低下と、{110} 成分の増加に、定性的にも定量的にもよく対応している。

3.2 再結晶初期の鋼板の電子顕微鏡観察

上記の実験の中、510°C まで焼鈍した低窒素鋼および 580°C まで焼鈍した高窒素鋼に関して透過電子顕微鏡観察を行ない、再結晶粒径の大きさおよび再結晶粒の結晶方位と隣接する未再結晶部の結晶方位の回転関係を調査した。これらの鋼板の再結晶面積率は光学顕微鏡観察によると、低窒素鋼では約 4%、高窒素鋼では約 2% であり両鋼とも再結晶のごく初期の状態である。結晶方位の調査によると、再結晶部および未再結晶部とも板面法

線方向に $\langle 111 \rangle$ 軸を有する {111} 成分が大部分であった。そこで本実験では、再結晶領域およびそれに隣接する未再結晶領域とも法線方向に $\langle 111 \rangle$ 軸を共有する場合に限り両領域の方位回転角を求めた。この場合には両領域の (222) 回折像上の [110] 斑点の角度差を測定することにより容易に方位回転関係を知ることができる。

測定例を Photo. 1 および Photo. 2 に示す。Photo. 1 は低窒素鋼を 510°C まで焼鈍した場合で、粒径 3.5μ の (111) [451] 方位の再結晶粒が左右の (111) マトリックスと N. D. // $\langle 111 \rangle$ 軸に関し 8° および 9° の回転角をもつて隣接している例で、その上下には小さな再結晶が観察される。

Photo. 2 は高窒素鋼を 580°C まで焼鈍した場合で、粒径 3.5μ の (111) [561] 方位の再結晶粒が周囲のマトリックスと N. D. // $\langle 111 \rangle$ 軸に関し 14° および 26° の

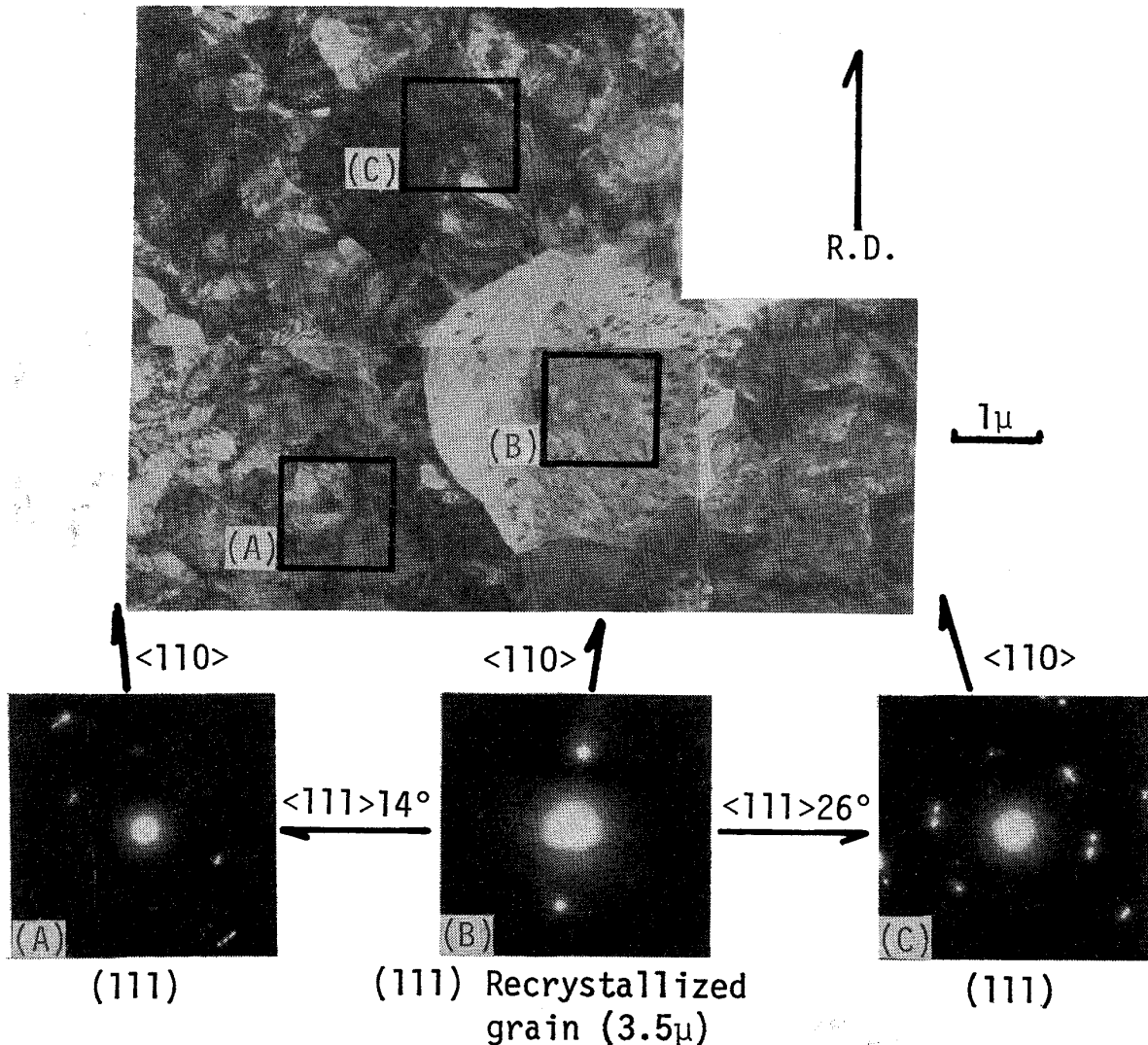


Photo. 2. Representative electron transmission micrograph, diffraction patterns and rotation angles for the steel containing 160ppm of nitrogen and annealed at 580°C.

回転角をもつて隣接している例である。この再結晶粒中に多数観察される析出物は Fe_4N および Fe_{16}N_2 であることが制限視野回折像および晶癖面から確認された。これらの窒化物は再結晶時には固溶しており、室温に冷却し観察試料を作製する過程で析出したものと思われる。この場合、マトリックスの転位密度は高く、かつ転位線上にも多数の析出物が観察される。これらも鉄窒化物と思われる。

以上のような電顕観察を 510°C まで焼鈍した低窒素鋼および 580°C まで焼鈍した高窒素鋼に対しそれぞれ 14~16 個の再結晶粒に関して行なった。なお、全再結晶粒の中で、隣接する未再結晶領域と N. D.// $\langle 111 \rangle$ 軸を共有する頻度は $1/3 \sim 1/5$ であり比較的高かった。ま

た一つの再結晶粒に関しては 1 または 2 カ所の隣接する未再結晶領域との回転角を測定した。

Fig. 3 にはこのようにして再結晶粒径と N. D.// $\langle 111 \rangle$ 軸に関する再結晶粒と未結晶部の回転角の関係を調査した結果を示す。再結晶粒は冷延組織の方位分散の一部より発生すると考えると、再結晶の初期には再結晶粒と周囲のマトリックスとの方位差は小さく、再結晶が進行し再結晶粒径が増大するにしたがつて方位差が増すと思われる。低窒素鋼の場合には多少その傾向も認められるが、粒径が 6μ 以上になつても回転角の小さな場合が多い。一方、高窒素鋼の場合には再結晶粒径が小さい場合からすでに回転角が大きい特徴がみられる。Fig. 4 は、この結果を度数分布で示したものである。再結晶粒と未再結晶領域の間には、低窒素鋼では 10° 以下の回転関係が、高窒素鋼では 20° 以上の回転関係が多いことがわかる。

以上の結果より、すくなくとも $\{111\}$ 冷延マトリックスにおいては、低窒素鋼では結晶方位差の小さな領域からの再結晶が、また高窒素鋼では結晶方位が大きく変化する領域からの再結晶が起こりやすいものと推測される。

3.3 再結晶温度

上述の実験と同じく冷延後再結晶前に窒素量を $\leq 2 \sim 67\text{ppm}$ に変えた鋼を $40^\circ\text{C}/\text{h}$ の昇温速度で加熱し、各温度から空冷し、光学顕微鏡により再結晶の開始温度と完了温度を調査した。

結果を Fig. 5 に示す。再結晶集合組織中の $\{100\}$ 成分、主方位、あるいは焼鈍板の r 値は窒素量により必ずしも単調に変化しないことを前報⁴⁾で述べたが、再結晶の開始および完了温度は窒素量の増加により単調に上昇することがわかる。

4. 考 察

4.1 転位と窒素原子との相互作用

鉄中の炭素原子や窒素原子のような侵入型固溶原子は、そのまわりの大きな正方歪のために置換型固溶原子に比べて、転位との相互作用がきわめて強いと考えられている。炭素原子と転位との相互作用エネルギーについては COTTRELL⁷⁾ や COCHARDT⁸⁾ により理論的に求められており、非等方的歪を考慮した COCHARDT らの計算によると、らせん転位に関し最大 0.75eV が得られている。また実験的にも内部摩擦の冷間加工ピークやスネークピークの解析から転位と侵入型固溶原子との相互作用エネルギーが求められており⁹⁾¹⁰⁾、炭素原子に関しては約 0.5eV 、窒素原子に関しては約 0.8eV が得

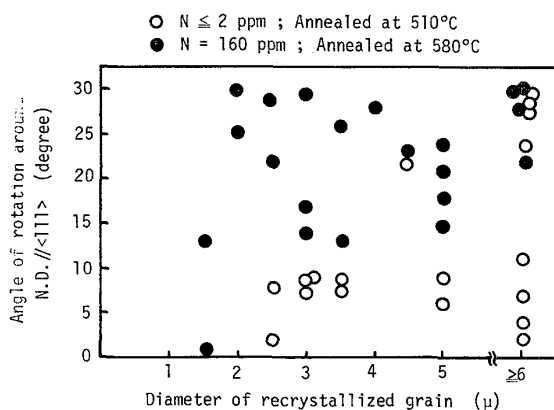


Fig. 3. Effect of nitrogen content on the angle of rotation between recrystallized grain and adjacent recovered matrix for steels in the early stage of recrystallization.

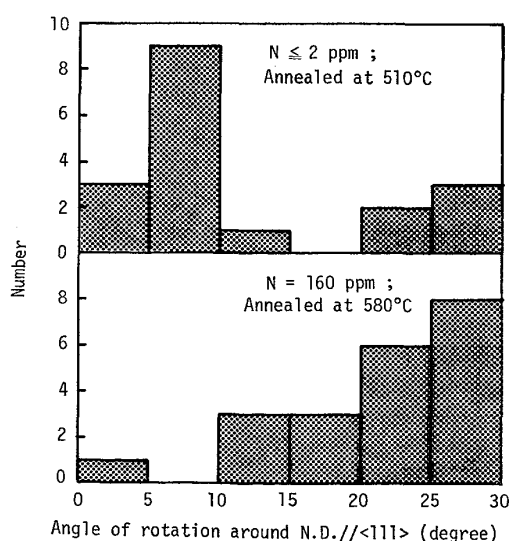


Fig. 4. Histograms of the angle of rotation between recrystallized grain and adjacent recovered matrix for steels in the early stage of recrystallization.

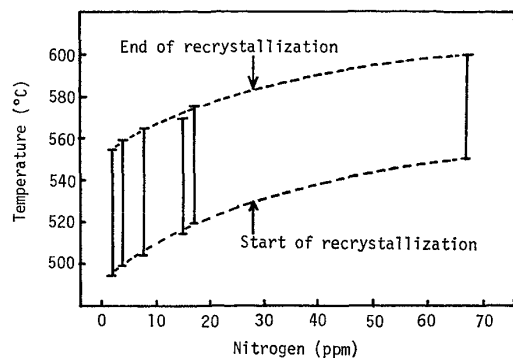


Fig. 5. Effect of nitrogen content on the recrystallization temperature.

られている¹⁰⁾.

転位線に偏析する不純物原子の数 n_d と歪の小さい格子中に存在する不純物原子の数 n_l との間には一般に次の関係がある⁹⁾.

$$\frac{n_d}{n_l} = A \left(\frac{n - n_d}{N} \right) \exp \left(\frac{E_b}{kT} \right)$$

ここで、 n は転位線上の歪んだ格子点の数、 N は歪の小さい格子点の数、 A は定数、 E_b は不純物原子と転位との相互作用エネルギーである。

転位密度を 10^{11} lines/cm² とし、1 原子面当り 1 個の格子点に窒素原子が存在し得るとし ($n = 4 \times 10^{18}$ /cm³), 100ppm の窒素を含有する ($n_d + n_l = 2.5 \times 10^{19}$ /cm³) 500°C の鋼板中における転位線への窒素原子の偏析量を求めると、 $A=1$ とし、また転位と窒素原子の相互作用エネルギーを $E_b = 0.6$ eV と低目に仮定しても、転位線上には約 10ppm の窒素原子が 2 原子面に 1 個の割合で偏析することになり、500°C 付近では転位は相当強く窒素原子により安定化されていると思われる。後述するように、初期の再結晶機構の素過程として転位のすべりと上昇運動による転位密度の減少を考えれば、上記のように転位線上に窒素原子が多数偏析している場合には、転位同士の合体消滅により窒素原子を歪のない格子中に放出することになり、それだけ転位密度減少の駆動力が低下するものと予想される。Fig. 2 で高窒素鋼の X 線回折線の幅広がりが高温度まで減少しないのは、このように窒素原子が転位を安定化させ、それらの合体消滅を抑制しているからと考えられる。また、Fig. 5 に示した窒素量の増加による再結晶温度の上昇も、同様に転位線への窒素原子の偏析量の増大に原因していると思われる。

4.2 再結晶集合組織の形成機構と窒素

一般に冷延鋼板の再結晶集合組織は大傾角粒界の移動により形成されと考えられている。しかし、このような大傾角粒界が再結晶の初期から存在することはまれ

で、通常は冷延組織の方位分散の一部の領域が転位の合体消滅などにより転位密度を減少させ小傾角のサブグレイン粒界を形成し、これが移動または消滅することにより歪の少ない領域を徐々に拡大するとともに周囲との方位差を増し、成長可能な大傾角粒界を形成していくと考えられている¹¹⁾¹²⁾。このようにして数 μ 前後の成長可能な再結晶粒を形成する過程を一般には再結晶核形成過程と呼んでいる¹¹⁾¹²⁾。この機構にはサブグレイン粒界の移動を強調する立場¹³⁾¹⁴⁾とサブグレイン粒界の消滅を強調する立場¹¹⁾¹⁵⁾があるが、いずれにせよ転位模型で表現できるような小傾角粒界の移動や消滅には転位の上昇運動が重要となる¹⁶⁾¹⁷⁾。最近 SANDSTRÖM¹⁷⁾はこの転位の上昇運動により律速されるサブグレインの成長速度におよぼす溶質原子の影響に関し理論的に検討し、転位と溶質原子との相互作用エネルギー E_b が十分大きい場合には、サブグレイン粒界の移動度は $\exp(E_b/kT)$ に逆比例して低下すると報告している。前述のように、窒素原子と転位との相互作用エネルギーは約 0.8 eV と大きいので、サブグレイン粒界のような小傾角粒界の移動または消滅による再結晶の過程は窒素原子の有無により著しく影響を受けるものと思われる。

これに対し、大傾角粒界の移動は主に鉄原子が短距離拡散し格子の再配列を行なうことにより進行する。この場合、窒素原子は空孔と結合し鉄原子の自己拡散を遅らせる可能性と、粒界に偏析し LÜCKE-DETER¹⁸⁾の Impurity drag を起こす可能性があるが、いずれも窒素原子の影響は上述の転位との相互作用に比べて小さいものと思われる。むしろ、大傾角粒界移動の駆動力は歪のない再結晶領域と歪のある未再結晶領域との自由エネルギー差 ΔG であるので、鋼中窒素量が増すと未再結晶領域の転位密度が高く、 ΔG は大きくなり、大傾角粒界の移動速度は増加する傾向にある。

したがって、再結晶集合組織は小傾角粒界の移動あるいは消滅によるサブグレインの成長の過程と、それに続く大傾角粒界の移動による過程により形成されと考えられる。低窒素鋼では前者の寄与が大きく、一方、高窒素鋼では一般の低炭素冷延鋼板の場合と同様、後者の大傾角粒界の移動の寄与が大きいと予想される。すなわち、これを集合組織的にみると、低窒素鋼では大きな方位回転を伴わない in situ 再結晶が起こりやすく、再結晶集合組織中に冷延集合組織が残るやすいが、高窒素鋼では小傾角粒界の移動や消滅の過程をほとんど経ることなく容易に大傾角粒界を形成し得るような領域、たとえば変形帯や粒界近傍のように局所的に方位変化の勾配の大きな領域からの再結晶¹⁹⁾²⁰⁾が主に起こり、再結晶集合組織

は大傾角粒界の移動により形成されるため、冷延集合組織とはかなり異なったものになると考えられる。前報⁴⁾では以上のような考え方で極低炭素鋼の冷延集合組織と再結晶集合組織の関係をうまく説明できた。すなわち、低窒素鋼では冷延集合組織の主方位である $\{111\}$ $\langle 112 \rangle$ 方位や $\{100\}$ $\langle 011 \rangle$ 方位などの *in situ* 再結晶が、高窒素鋼では冷延マトリックスの局所的に曲った領域に存在するといわれている¹⁹⁾²⁰⁾ $\{110\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位や $\{111\}$ $\langle 011 \rangle$ 方位粒の大傾角粒界移動による成長が、それぞれの再結晶集合組織の形成上重要な役割を果たすと考えられた。

本実験では、再結晶初期の鋼板にて、再結晶粒とそれに隣接する未再結晶領域の方位差を $N. D. // \langle 111 \rangle$ 軸回転のみに関し調査したところ、その回転角は、低窒素鋼では一般に小さく 10° 以下であり、かなり成長した再結晶粒でのみ大きいのに対し、高窒素鋼では小さな再結晶粒でさえ回転角が大きくなっていた。この結果は低窒素鋼では方位勾配の小さな冷延マトリックスから、高窒素鋼では方位勾配の大きな領域、いわゆる異常組織部²¹⁾からの再結晶が起こりやすいことを示唆している。

同様な考え方は、Fig. 2 に示した再結晶過程での集合組織の変化にもあらわれている。低窒素鋼では再結晶の開始とともに $\{111\}$ 成分がわずかに増加するが、その後再結晶面積率が 80% 近くになるまでほとんど変化しない。このように再結晶面積率が増しても集合組織が変化しない現象は、松藤ら³⁾も脱炭リムド鋼板の再結晶初期過程に認めている。これは、Fig. 4 の電顕観察結果からみると、 $N. D. // \langle 111 \rangle$ 軸に関する大きな回転が起きていると考えるよりも、*in situ* 再結晶が起きていると考えた方がよいであろう。その後再結晶面積率が 80% 近くになり、かつ他の方位の幅拡がり率が 0 に近くなる段階で $\{111\}$ 成分が増加し、 $\{110\}$ 成分がわずかに低下するのは、サブグレイン成長により大きくなった $\{111\}$ 成分の再結晶粒が $\{110\}$ 方位などの弱成分の小さな再結晶粒を粒成長²²⁾により吸収するためと思われる。なぜならば、 $\{110\}$ 成分など冷延マトリックスの弱成分は同一方位の領域が小さいため、サブグレイン成長によつては大きな再結晶粒を形成し得ないと考えられるからである。また、 $\{100\}$ 成分の減少が再結晶面積率の増加にくらべて遅れており、かつその低下量が少ないのも $\{100\}$ 方位粒の *in situ* 再結晶を考えれば理解できる。

一方、高窒素鋼では、まず再結晶面積率の増加により $\{110\}$ 成分が著しく増加し、 $\{111\}$ 成分はわずかに減少する。これは、 $\{111\}$ $\langle 112 \rangle$ 冷延マトリックスが再結晶の初期から $\{110\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位などの再結晶粒により蚕食され減少する一方で、 $N. D. // \langle 111 \rangle$ 軸回転により $\{111\}$

$\langle 011 \rangle$ 方位の再結晶粒にも蚕食され、 $N. D. // \langle 111 \rangle$ 軸密度の低下を抑えているためと思われる。また、 $\{100\}$ 冷延マトリックスはそれ自体再結晶することなく他方位の再結晶粒にほとんど蚕食されて回転してしまうので再結晶集合組織中の $\{100\}$ 成分は著しく低くなる。このような結晶方位の回転は、低窒素鋼の場合のように粒成長の過程で起きるのではなく、主に再結晶粒が大傾角粒界の移動により歪の大きい未再結晶領域を蚕食することにより起きることは、再結晶開始時の回折線幅拡がり率の結晶方位による差や Photo. 2 に示した電顕写真から推測される。

なお、以上のように窒素量による再結晶集合組織の差異が再結晶初期のいわゆる再結晶核形成の仕方の差異に起因していることは、本実験の予備実験として Fig. 1 の前焼鈍温度の再結晶集合組織におよぼす影響を調査した時得られた結果²³⁾とも一致している。

このように、窒素量による再結晶挙動の差異をみると、高窒素鋼の場合はほぼ一般の冷延鋼板の再結晶挙動に近く、これに関する多くの報告例があるが、低窒素鋼の再結晶挙動に関してはあまり報告された例がないと思われるのでこれに関してもう少し詳しく考察する。

4.3 *in situ* 再結晶の機構

一般に、冷延集合組織が再結晶後も多量に残存する場合 *in situ* 再結晶が起こつたとみなされる場合が多いが、その *in situ* 再結晶の機構についてはあまり議論されていない。

従来から知られている *in situ* 再結晶の原因は二つある。一つは $\{100\}$ $\langle 011 \rangle$ 方位の単結晶¹¹⁾²¹⁾²⁴⁾のように冷延-焼鈍により大傾角粒界を形成し得ない場合¹¹⁾²⁴⁾であり、もう一つは低炭素 Ti 添加鋼²⁵⁾や MgO 粒子を含む銀²⁶⁾などのように大傾角粒界の移動を阻止する析出物を多数含む場合²⁷⁾²⁸⁾であり、両者とも再結晶温度が著しく高い特徴がある。

本実験の極低炭素極低窒素鋼の場合はこれらとは異なりサブグレインの成長があまりにも容易で大傾角粒界の移動を待たずして歪の大部分が解放される場合に相当すると思われる、この場合は再結晶温度は低い特徴がある。なお、このように *in situ* 再結晶はサブグレインの成長速度と大傾角粒界の移動速度との相対的な関係できまるものであるから、本実験鋼の場合のように、リムド鋼並の硫化物や酸化物を含んでいる場合には、これらの析出物による大傾角粒界移動抑止効果²⁷⁾も無視はできないであろう。したがって、侵入型原子のみならず置換型原子や析出物も含まない純鉄においても、本結果と同様な *in situ* 再結晶が起きるかは今後検討を要する。

本報告で述べた in situ 再結晶による再結晶集合組織の形成機構は次の二つの段階で特徴づけられる。第一は、サブグレインが容易に成長し大きなサブグレインあるいは再結晶粒を形成する段階で、第二は、それら大きく成長した再結晶粒が他方位の小さな粒を吸収しながら成長する段階である。集合組織は第一段階ではあまり変化せず、第二段階で大きく変化する。

第一段階のサブグレインの成長機構に関し、Hu¹¹⁾ は subgrain coalescence モデルを提案している。これは、サブグレイン粒界を構成している転位が抜け出して隣りの粒界に入ることにより、サブグレイン粒界を消滅させる一方で隣接粒との方位差を増し、大傾角粒界を形成するというモデルであり、このモデルは Al の再結晶過程を電子顕微鏡で直接観察した藤田¹⁵⁾の結果とも一致するが、Hu 自身も認めているように¹¹⁾、抜け出た転位が隣接粒界の転位と合体消滅すれば粒間の方位差を下げることになり大傾角粒界を形成せず、むしろ in situ 再結晶を起すことになる。

{111} <112> 方位や {100} <011> 方位は冷間圧延の安定方位であり、これらの方位の単結晶を冷間圧延すると2つ以上のすべり系が働き、冷間圧延後もこれらの方位が維持されることが知られている¹¹⁾¹²⁾²⁹⁾³⁰⁾。冷間圧延された多結晶鉄中にも、これら冷延安定方位のマトリックスは多量に存在し、かつ、これら方位の回復組織は、異常組織部近傍を除いて小さな方位差を有する数多くのサブグレイン粒界により分割されている。また、これら方位においては、個々のサブグレイン粒界の方位差の総和に比してマトリックス全体の方位変化は小さいので、個々のサブグレイン粒界は数種の同符号の転位より構成されていても、回復組織全体にはほぼ同数の逆符号の転位が存在していると思われる。このような場合、subgrain coalescence の考え方でも、合体しようとしているサブグレイン間の粒界から抜け出した転位が隣接粒界の転位と合体消滅し、粒界の方位差を下げる可能性が強くなると思われる。たとえば、湯浅ら³¹⁾は、真空溶解した多結晶純鉄の再結晶挙動に関し調査した結果、再結晶の初期には、一般的なサブグレイン組織中にサブグレインの合体により形成されたと思われる N.D.//<111> 方位や {100} <011> 方位の再結晶粒がマトリックスと小さな方位差をもつて発生している場合が多く、変形帯からの再結晶粒の発生はあまり認められなかつたとし、Hu の subgrain coalescence モデルによる再結晶粒の発生機構を支持しつつも、これによる結晶方位の回転には否定的な報告をしている。

このような in situ 再結晶の機構は熱力学的にも確め

られる。Li¹⁶⁾によると、subgrain coalescence モデルによるサブグレインの回転は次式を満足する必要がある。

$$\sum \ln(\theta_{\alpha m}/\theta_{\alpha}) \cdot d\theta_{\alpha} < 0$$

ここで θ_{α} は α 番目の粒界の角度、 $\theta_{\alpha m}$ は粒界エネルギーが最大となる α 番目のタイプの粒界の角度である。 $\theta_{\alpha m}$ は、一般に $25 \sim 30^{\circ}$ と考えられており¹⁶⁾、一方 θ_{α} は {111} <112> 方位など冷延の安定方位の回復組織では 10° 以下³²⁾³³⁾と考えられるから、 $\ln(\theta_{\alpha m}/\theta_{\alpha})$ はほとんどすべての粒界で正となる。したがって、サブグレイン粒界の角度 θ がたえず減少するようにサブグレインは回転することになる。このように、侵入型固溶原子量が著しく少なく転位の移動や合体消滅が容易な場合には、冷延安定方位のマトリックスにおいては、大傾角粒界を形成するより in situ 再結晶が起きやすくなると考えられる。

このようにして形成された大きなサブグレインあるいは再結晶粒は同一マトリックスの小さなサブグレインを吸収し大きくなる¹²⁾。これが Fig. 2 の低窒素鋼の $510^{\circ}\text{C} \sim 540^{\circ}\text{C}$ 間の過程と考えられ、集合組織はあまり変化していない。冷間圧延組織の観察によると、{111} 冷延マトリックス中には微細なセルが形成されるが、{100} 冷延マトリックス中にはセルは発達しにくい³⁴⁾。したがって焼鈍時のサブグレインの大きさは {111} マトリックスでは小さく、{100} マトリックスでは大きいまたは形成されにくいので、形成された大きなサブグレインが小さなサブグレインを粒界エネルギーを駆動力にして吸収し成長する場合には、当然ながら {111} マトリックス中ではサブグレインの成長は容易であり、{100} マトリックス中では困難と思われる。これが、同じ in situ 再結晶を行なつても、{111} 成分は冷延集合組織のレベルを維持し得るのに対し、{100} 成分は冷延状態より低下する理由と思われる。また前報⁹⁾で、窒素量による再結晶集合組織の X 線積分回折強度の変化から {100} 方位の in situ 再結晶は {111} 方位よりも少ない窒素量で抑制されると考えられたが、これも上記のような冷延状態の差異に原因していると思われる。

低窒素鋼の再結晶集合組織は以上の in situ 再結晶だけでは決まらない。再結晶の末期に相当する第二段階では、すでに再結晶した粒同士間で食い合いが起り、大きな {111} 方位の再結晶粒は小さな他方位の再結晶粒を吸収する。この過程は大傾角粒界の移動を伴うので集合組織は変化する。これが Fig. 2 の低窒素鋼の $540^{\circ}\text{C} \sim 580^{\circ}\text{C}$ での {111} 成分の増加に対応すると思われる。

以上のように極低炭素極低窒素鋼では、転位の消滅が容易なため in situ 再結晶が起りやすく、これにより

形成された大きな $\{111\}$ 再結晶粒が、粒成長により他方位の再結晶粒を吸収することにより $\{111\}$ $\langle 112 \rangle$ 方位への集積の強い再結晶集合組織を形成すると考えられる。

5. 結 言

リムド鋼を素材とした極低炭素 極低窒素鋼板を 75% の圧下率で冷延後、前報⁴⁾と同じ方法で窒素量を $\leq 2\text{ppm}$ と 160ppm に変え、それらの再結晶挙動を調査した。次のような結果を得た。

1) 窒素量が増すと再結晶の開始温度、完了温度ともに上昇する。これは、焼鈍時窒素原子が転位線上に偏析し、転位の合体消滅を抑えるためと考えられた。

2) 再結晶初期の鋼板の電子顕微鏡観察を行ない、再結晶粒の方位とそれに隣接する未再結晶領域の方位との N. D. $\parallel \langle 111 \rangle$ 軸に関する回転角を調査した。その結果、低窒素鋼では 10° 以下の回転関係、高窒素鋼では 20° 以上の回転関係が多く観察され、これより、低窒素鋼では冷延マトリックス中で方位変化の勾配の小さな領域からの再結晶が、一方高窒素鋼では方位変化の勾配の大きな領域からの再結晶が主に起こるものと考えられた。

3) 再結晶過程の集合組織の変化を調査したところ、低窒素鋼では再結晶初期には集合組織の変化は少なく、再結晶の末期に各方位の回折線幅拡がり率がかなり低下してから $\{111\}$ 成分が増加し $\{110\}$ 成分が低下していたのに対し、高窒素鋼では再結晶の開始温度が上昇し、かつ再結晶の開始とともに $\{110\}$ 成分が急増し、 $\{111\}$ 成分が微減しており、またその時の回折線幅拡がり率の結晶方位による差も大きかった。

以上の結果および前報⁴⁾の結果より次のような再結晶集合組織の形成機構が考えられた。

4) 低窒素鋼では転位の移動や消滅が容易なため、冷延集合組織の主方位である $\{111\}$ $\langle 112 \rangle$ 方位の冷延マトリックス中において同一方位のサブグレインの成長が主に起こり、その結果大きくなった $\{111\}$ $\langle 112 \rangle$ 方位の再結晶粒が、再結晶の末期に、他方位の小さな再結晶粒を粒成長により吸収することにより、 $\{111\}$ $\langle 112 \rangle$ 方位への集積の強い再結晶集合組織を形成すると考えられる。ここで $\{100\}$ $\langle 011 \rangle$ 冷延マトリックスは冷間圧延によりセル組織を形成しにくいため、一部で in situ 再結晶を起こしても大半は他方位粒に蚕食され減少し、また $\{110\}$ 方位は再結晶してもその大きさが小さいため、粒成長過程で $\{111\}$ 方位粒に吸収されると思われる。

5) 高窒素鋼では、転位の移動や消滅が抑制されるため、ほとんどサブグレインの成長の過程を終ることなく容易に大傾角粒界を形成し得るような方位勾配の大きな

領域からの再結晶が起こり、これらの再結晶粒が未再結晶領域を大傾角粒界移動により大きな方位回転を伴いながら蚕食することにより再結晶集合組織を形成するものと考えられる。この場合には、 $\{110\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位や $\{111\}$ $\langle 011 \rangle$ 方位が再結晶により発達し、 $\{100\}$ $\langle 011 \rangle$ 方位は再結晶し難く減少すると思われる。

おわりに本研究に関し、有益な御助言を戴いた住友金属第二技術開発部主任部員松岡孝博士に感謝致します。また、数多くの電子顕微鏡写真を撮影していただいた住友金属中央技術研究所沖野吉輝氏および西岡義之氏に感謝致します。

文 献

- 1) C. ANTONIONE, G. DELLA GATTA, and G. VENTURELLO: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 700
- 2) 高橋政司, 岡本篤樹, 猪野信吾, 中田忠昭: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 52
- 3) 松藤和雄, 小野 賢: 鉄と鋼, 62 (1976), S. 594
- 4) 高橋政司, 岡本篤樹: 鉄と鋼, 64(1978), p. 2158
- 5) 高橋政司, 岡本篤樹: 鉄と鋼, 61(1975), p. 2246
- 6) W. A. RACHINGER: J. Sci. Instr., 25 (1948), p. 254
- 7) A. H. COTTRELL and B. A. BILBY: Proc. Phys. Soc. A, 62 (1949), p. 49
- 8) A. W. COCHARDT, G. SHOEK, and H. WIEDERSICH: Acta Met., 3 (1955), p. 533
- 9) K. KAMBER, D. KEEFER, and C. WEST: Acta Met., 9 (1961), p. 403
- 10) 古沢浩一, 田中一英: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 985
- 11) H. HU: Recovery and Recrystallization of Metals, Ed. by L. HIMMEL, [John Wiley Sons, Inc.] New York, (1963), p. 311
- 12) E. FURUBAYASHI: Trans. ISIJ, 9 (1969), p. 222
- 13) J. P. NIELSEN: Trans. Met. Soc. AIME, 200 (1954), p. 1084
- 14) J. L. WALTER and E. F. KOCH: Acta Met., 10 (1962), p. 1059
- 15) H. FUJITA: J. Phys. Soc. Japan, 26 (1969), p. 1437
- 16) J. C. M. LI: J. Appl. Phys., 33 (1962), p. 2958
- 17) R. SANDSTRÖM: Acta Met., 25 (1977), p. 897 and p. 905
- 18) K. LÜCKE and K. DETERT: Acta Met., 5 (1967), p. 628
- 19) M. MATSUO, T. HAYAMI, and S. NAGASHIMA: Proc. ICSTIS (1970, Tokyo), Suppl. Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 867
- 20) 稲垣裕輔: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1000
- 21) 橋本 修, 大橋延夫, 藤元克己: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1155, p. 1167

-
- 22) 寺崎富久長, 金子輝雄: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1674
- 23) 高橋政司, 岡本篤樹: 鉄と鋼, 62 (1976), S.184
- 24) 和田敏哉, 松本文夫, 黒木克郎: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 767
- 25) 松岡 孝, 高橋政司: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2350
- 26) J. L. BRIMHALL, M. J. KLEIN, and R. A. HUGGINS: Acta Met., 14 (1966), p. 459
- 27) 久保寺治朗, 稲垣裕輔: 日本金属学会報, 7 (1968), p. 383
- 28) 久保寺治朗, 中岡一秀, 荒木健治: 日本金属学会, 昭和 42 年度秋期大会シンポジウム講演予稿, (1967), p. 61
- 29) C. G. DUNN and P. K. KOH: Trans. Met. Soc. AIME, 206 (1956), p. 1017
- 30) 田岡忠美, 古林英一, 竹内 伸: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 162
- 31) 湯浅紘二, 幸田成康: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 646
- 32) R. D. DOHERTY: Metal Sci., 8 (1974), p. 132
- 33) C. J. E. SMITH and I. L. DILLAMORE: Metal Sci. J., 4 (1970), p. 161
- 34) 寺崎富久長, 高橋政司, 金子輝雄: 住友金属, 24 (1972), p. 230
-