

- p. 266~269
- 3) 成田貴一: 日本化学雑誌, 77 (1956), p. 1536~1539
 - 4) 成田貴一, 森 憲二: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1442~1446
 - 5) 足立 彰, 水川 清: 大阪大学工学報告, 11 (1961), p. 351~354
 - 6) D. DUWEZ, F. ODELL: J. Electrochem. Soc., 97 (1950), p. 299~304

1350°C で 20 min 間保定後水冷し, その後 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C および 1200°C で 1 hr および 5 hr 再加熱し水冷.

② 窒化アルミの析出速度調査用

1350°C で 20min 間保定後水冷し, その後 800°C で 10min, 30min, 1 hr, 5 hr 加熱し水冷.

2. 実験方法ならびに結果

(1) 窒化アルミの抽出分離法の検討

① 電解抽出法とヨウ素アルコール溶解法との比較

Table 1 の試料で, 熱処理の異なつた若干数の試料から, 電解抽出用試料およびヨウ素アルコール溶解用削り試料を採取し, おのおの方法で抽出残渣を採取し, その残渣より Al, N の分析をおこない窒化アルミの抽出分離法の検討をおこなつた. なお, その抽出方法はつぎのとおりである. 検討結果は Table 2 にしめす通りである.

電解条件

電 解 槽: Koch-Sundermann 式縦型電解槽

電 解 液: 5%Na-citrate+1.2%KBr で pH 7 のもの

電流密度: 5 mA/cm²

電解時間: 20 hr

ヨウ素アルコール溶解条件

溶 解 液: 12% ヨウ素アルコール溶液

溶解温度: 60±2°C

溶解時間: 4 hr

雰 囲 気: 気高純度アルゴンガス

Table 2 から明らかなように T1 を除いて一般に電解抽出残渣中の N 量の方がヨウ素アルコール溶解残渣中の N 量と比較して若干低目になつている. 参考までに T2 について -250 mV vs. 水素電極で定電位で電解した残渣中の N 量を調べたところ 0.012 (%) でやはりヨウ素アルコール溶解法に比較して低値になつていた.

② 窒化アルミ抽出分離時のヨウ素アルコール中の微量水分の影響

つぎに本検討のヨウ素アルコール溶解法ではメタノール中に若干水分が含まれている. この微量水分の有無による窒化アルミの抽出分離のされ方の違いを参考までに検討した. その結果を Table 3 にしめす.

Table 3 から明らかなように両者の間でほとんど差が

669/15/26-194:621785:546, 623/17/1

(161) 鋼中窒化アルミニウムの挙動に関する研究

八幡製鉄所, 技術研究所

工博 武井格道・工博 長島晋一

藤島敏行・島田春夫・横大路照男

Study on the Behavior of Aluminium Nitride in the Steel.

Dr. Tadamichi TAKEI, Dr. Shinichi NAGASHIMA

Toshiyuki FUJISHIMA, Haruo SHIMADA

and Teruo YOKOJI.

I. 緒 言

鋼中における窒化アルミの挙動についてはすでに数多く検討されているが, 焼き入れ焼き戻しにともなう析出速度やその化学組成に触れたものは比較的少ない¹⁾. また窒化アルミを抽出分離する方法として電解抽出法²⁾やヨウ素アルコール法³⁾などが報告されているが, その比較検討はおこなわれていない. したがつてこれら抽出分離法の比較検討をおこなうと同時に窒化アルミの析出挙動も検討することにした.

II. 実験経過ならびに結果

1. 試 料

a. 試料の化学組成

実験に供した試料の化学組成を Table 1 にしめす.

b. 試料の熱処理

Table 1 の化学組成をしめす熱延板について焼き入れ, 焼き戻し時の窒化アルミニウムの析出状態を調査するためにつぎのような熱処理をおこなつた.

① 焼き戻しにともなう窒化アルミの挙動調査用

Table 1. Chemical composition of samples.

C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	Al (%)	N (%)	Cu (%)
0.18	0.23	0.93	0.011	0.011	—	1.08	0.40	—	0.076	0.016	0.27

Table 2. Comparison between the method of electrolytic isolation and Alcoholic-J₂ method.

Mark	Heat treatment	N as AlN expressed as % of steel (Electrolytic isolation)	N as AlN expressed as % of steel (Alcoholic-J ₂ method)
T 1	700°C×5 hr→W.Q. after 1350°C×20 min→W.Q.	0.013	0.014
T 2	800°C×5 hr→W.Q.	0.014	0.017
T 3	900°C×5 hr→W.Q.	0.009	0.017
T 4	1000°C×1 hr→W.Q.	0.014	0.017
T 5	1000°C×5 hr→W.Q.	0.011	0.017

Table 3. The influence of micro amounts of water in Alcoholic-J₂-solution on determination of AlN.

Heat treatment	N as AlN expressed as % of steel	
	In the case of using normal methanol	In the case of using distilled methanol
500°C×5 hr→W. Q. after 1350°C×20 min→W. Q.	0.009	0.009
600°C×1 hr→W. Q. //	0.008	0.008
1200°C×1 hr→W. Q. //	0.010	0.011

Table 4. Decomposition of AlN during chlorination. (Al in the residues expressed as % of steel)

Marks	Heat treatment	Chlorinating temp.			
		No chlorination	200°C	300°C	400°C
C 1	900°C×1 hr→W. Q. after 1350°C×20 min→W. Q.	0.032	0.008	0.006	0.002
C 2	900°C×5 hr→W. Q. after 1350°C×20 min→W. Q.	0.037	0.009	0.007	0.004

認められない。したがって窒化アルミの抽出分離にあたっては微量水分はほとんど影響しないのが認められる。これらの検討結果から窒化アルミを抽出分離する方法として通常のメタノールを使用したヨウ素アルコール溶解法が有効なことがわかった。

③ 塩素処理にともなう窒化アルミの挙動

ヨウ素アルコール溶解法では窒化アルミ以外にアルミ系酸化物も同時に抽出分離されてくる。この酸化物としての Al 量は以上の実験からでは判然としない。報文⁵⁾によればアルミ系酸化物は塩素化時、400°C の高温でも分解しないと報告されている。他方窒化アルミも Al 量が 0.12~0.20%, N 量が 0.01~0.02% の場合、塩素化で分解しにくいと報告されている⁶⁾。しかし今回のように Al 量 0.05~0.10%, N 量 0.01~0.02% のものについては、いまだ報告されていない。したがってこの場合窒化アルミがどの程度の塩素化温度で分解するかを検討し、あわせて酸化物としての Al 量を求めることにした。このため Table 1 の試料のヨウ素アルコール溶解残渣を 200°C, 300°C, 400°C の各温度で 3 hr 塩素化処理後、800°C で 2 hr 昇華し、その残渣中の Al 量を定量し、塩素処理にともなう窒化アルミの挙動を調査した。その結果を Table 4 にしめす。

Table 4 より塩素処理温度の上昇につれて Al 量が減少しているのが認められる。前記のようにアルミ系酸化物は 400°C の塩素化でも分解しない。したがって 200°C から 400°C まで温度を上昇させたさいに分解したものは窒化アルミと考えられる。なお 400°C の場合について C1 と C2 を比較すると C2 の場合の方が Al 量が多い。塩素処理していない場合も C2 の方が多いのでこの 400°C では窒化アルミの一部が分解せずに残っていることが考えられる。この点を検討するために熱処理が異なり窒化アルミ量の少ないものについて 400°C で塩素化した残渣中の Al 量を求めたところすべて 0.002% であった。したがって Table 4 の C2 の 400°C 塩素化の場合の Al 量には本分解の窒化アルミも含まれているように思われる。また以上の検討結果から 0.002% の Al は酸素と結合していることが推定される。

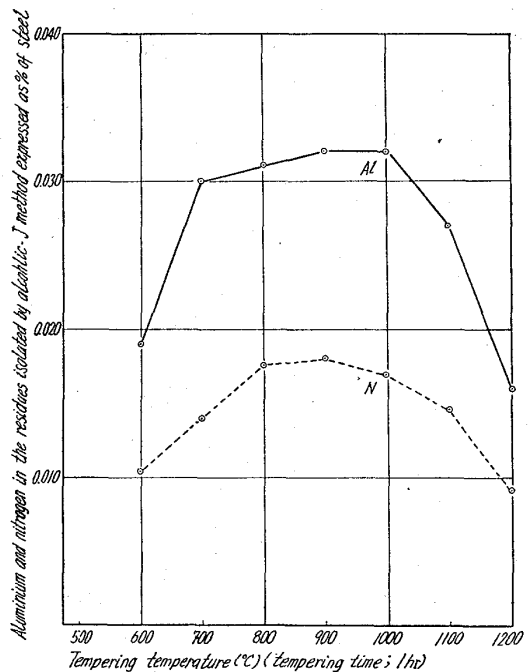


Fig. 1. Relation between precipitation of aluminium nitride and tempering temperature.

(2) 熱処理にともなう窒化アルミの挙動

以上の検討結果から窒化アルミは電解抽出法よりもヨウ素アルコール法の方が多く抽出分離されることがわかった。したがって今回その挙動をヨウ素アルコール溶解法で調査した。すなわち Table 1 の試料から既述の熱履歴を得たものをヨウ素アルコール溶解法で溶解し、その残渣中の Al, N を分析し、熱処理にともなう窒化アルミの挙動、および窒化アルミの析出速度を調査した。これらの調査結果を Fig. 1~Fig. 3 にしめす。

Fig. 1, 2 から明らかなように 1350°C で 20min 溶体化処理して水冷後焼き戻した場合、500°C~1200°C の間のすべての実験温度範囲で窒化アルミが析出し 800°C~1000°C の間にゆるやかな極大のあるのが認められる。Fig. 3 より 800°C に焼き戻した場合は 10min 保定で

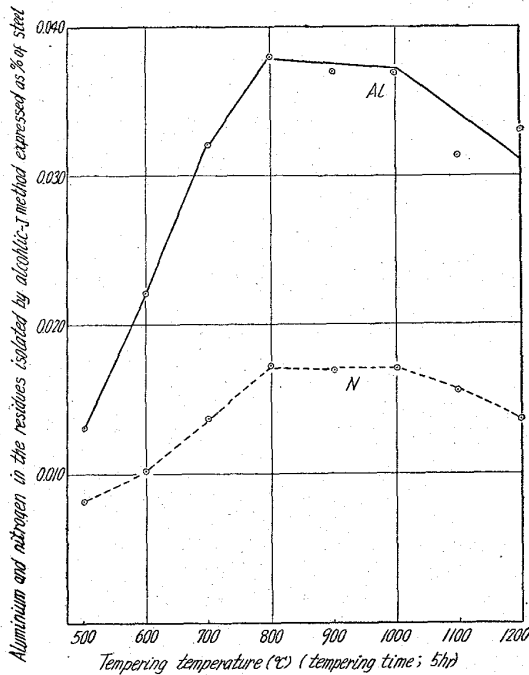


Fig. 2. Relation between precipitation of aluminium nitride and tempering temperature.

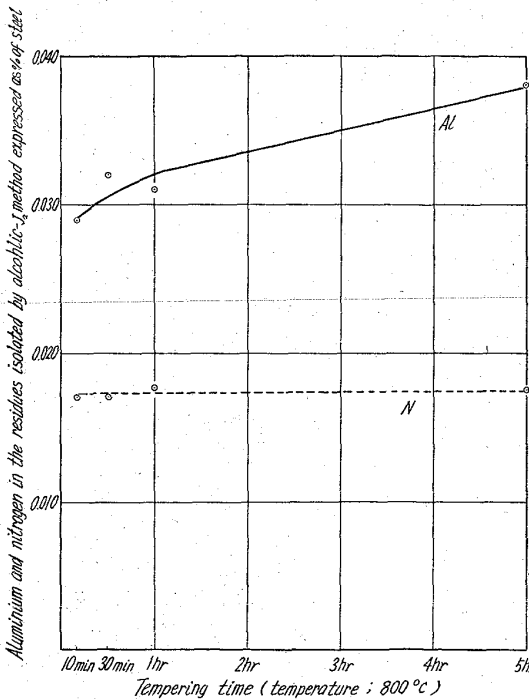


Fig. 3. Relation between precipitation of aluminium nitride and tempering time.

鋼中のNがすべて残渣中に認められており保定時間が長くなつても変化していないが Al 量は保定時間とともにゆるやかに増大しているのが認められる。この結果から 800°C で焼き戻した場合には 10min 以内で窒化アルミの析出はほとんど完了し、それ以上長く保定した場合には析出した窒化アルミに Al が拡散してくるものと推定

される。つぎに Fig. 1, 3 から明らかなように酸化アルミとしての Al 量 0.002% を差し引くと、N と Al との比率が化学量論的な AlN の比率と異なっているが認められ、一般には Al の方が N に比較して AlN の比よりも小さくなっている。これに対して Fig. 2 から明らかなように 800°C~1000°C で 5 hr 焼き戻した場合には Al と N との比率が AlN の化学量論的な比に近くなっている。また Fig. 3, 4 より一般に析出開始の初期では Al と N の比が AlN に相当するものより低目になっているようなものも認められている。

III. 結 言

窒素の高い鋼の中の窒化アルミを地鉄から抽出分離する方法ならびに熱処理にともなう窒化アルミの挙動を検討した結果つぎのことがわかった。

- (1) ヨウ素アルコール法と電解抽出法で窒化アルミの抽出分離法を検討した結果、ヨウ素アルコール法の方が窒化アルミを多量に抽出分離できることがわかった。
- (2) 1350°C で 20min 溶体化処理して水冷後焼き戻した場合、500°C~1200°C の間のすべての実験温度範囲で窒化アルミが析出し 800°C~1000°C の間にゆるやかな極大がある。
- (3) 800°C に焼き戻した場合の窒化アルミの析出速度を検討した。その結果、鋼中Nは 10min 以内ではほぼ100% 窒化アルミとして析出していた。
- (4) 抽出分離した窒化アルミの化学組成を調査した結果、焼き戻し時間の長くなるにつれて AlN の化学量論的な比に近くなっているのが認められた。

文 献

- 1) P. KÖNIG, W. SCHOLZ, H. ULMER: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), S. 541~546
- 2) 前川, 中川, 岩田, 藤森: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 634~636
- 3) E. ZIMMERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), S. 587
- 4) 瀬川他: 八幡技研研究報告 (1962)
- 5) W. KOCH, O. GAUTSCH: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), S. 724
- 6) E. PIPER, H. HAGEDORN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), S. 355

669.15.24.28.29.2-194: 621.285
620.192.45.54.2.21

(162) 鋼中硫化物の組成におよぼす熱処理の影響

北海道大学工学部

No. 64324

工博 松原 嘉市・〇笠松 紀男

The Influence of Heat-Treatment on the Composition of Sulfide Inclusions in Steel.

Dr. Kaichi MATSUBARA and Norio KASAMATSU.

I. 結 言

先にわれわれは鋼中硫化物の研究の一環として大型鋼塊中の硫化物を調査分類してその同定を行なつたさい、硫化物周囲約 20μ がマンガン不足の状態にあることを観察して、比較的マンガン含量の少ない硫化物中の鉄が鋼中のマンガンと置換して、マンガンの多い硫化物に変化することを明らかにしたり。本報告は以上に関連して