

研究 速 報

鋼中のオキシ窒化アルミニウムについて*

成田 貴一** 牧野 武久***

On Aluminum Oxy-nitride in Aluminum Treated Steel

Kiichi NARITA and Takehisa MAKINO

Synopsis;

Chemical analysis and X-ray diffraction were carried out for residues which were isolated by hydrochloric acid (1+1) from steel specimens killed with aluminum. The results are as follows;

All of the residues isolated from the present specimens are shown to be mixtures of α -alumina and aluminum oxy-nitride which is in tetragonal structure of δ -alumina type from the analysis of their X-ray diffraction patterns. Aluminum oxy-nitride, like alumina, is so stable to mineral acid that the existence of this kind of oxy-nitride causes lower analytical results of nitrogen by rapid Kjeldahl, s method. In some other studies on aluminum nitride in steel, it has been reported that the nitride seems occasionally to be undissoluble in mineral acids. The authors concluded from this study, however, that the compound containing nitrogen in the residue isolated by mineral acids is aluminum oxy-nitride and not nitride.

(Received Feb. 16, 1971)

1. 緒 言

溶鋼中にはつねに少量の窒素が存在しており、Al, Ti, Zr, Cr, V などのように窒化物をつくりやすい元素が共存している場合には、窒素の一部は凝固過程あるいは熱処理過程においてこれらの元素と結合して窒化物を生成し、鋼の性質に大きな影響を与えることが知られている。またこれらの窒化物を化学的に抽出する方法として、従来より臭素またはヨウ素エステル溶液法^{1)~3)}、ヨウ素アルコール溶液法^{4)~6)}、あるいは鉍酸法⁷⁾⁸⁾などが検討され、鋼中窒素の態別定量法として使用されている。

著者らは転炉製鋼過程における吹止時の炉内あるいは出鋼後の鍋下注入流中などより採取したリムド鋼溶鋼の Al 鎮静試料を用い、窒素の定量分析をおこなった。これらの試料を塩酸 (1+1) によつて分解した場合にえられる残留物中につねに窒素が含まれていることをみとめ、この窒素の存在形態について検討をおこなった。一般に転炉溶製リムド鋼においては、窒化物をつくりやすい元素は吹錬過程においてほとんど酸化除去されるため、Al 鎮静試料中の窒化物はそのほとんどが窒化アルミニウム AlN であると考えられる。従来よりこの窒化物は鉍酸によつて容易に分解するといわれており、した

が、鉍酸に不溶性の残留物中に存在する窒化物は AlN とは異なる形態のものであると考えられる。また鋼を鉍酸によつて分解し、その溶液中より定量した窒素量が真空融解法または不活性雰囲気中融解法などによつて定量した窒素量と比較して低値を示す傾向があり、これについては鋼中で析出した AlN が鉍酸に難溶性であることによるともいわれている。

著者らはこのような鉍酸によつて試料中より抽出した残留物について X 線回折をおこない、Al によつて鎮静した凝固試料中にオキシ窒化アルミニウムが析出することを確認したので以下にその概要を述べ斯界の参考に供したい。

2. 実験方法

実験に供した試料は転炉で溶製したリムド鋼溶鋼を吹止時あるいは鍋下でスプーンに汲みとり、Al で鎮静したのちカントバック用鑄型に鑄込んだもので、その化学成分組成を示すと Table 1 のとおりである。これらの試料を塩酸 (1+1) で分解したのち、その残留物を化学

* 昭和46年2月16日受付

** (株)神戸製鋼所中央研究所 理博工博

*** (株)神戸製鋼所中央研究所

Table 1. Chemical compositions of steel specimens.

No	C	Si	Mn	P	S	Total O	Total N
1	0.066	<0.05	0.30	0.012	0.016	0.045	0.0028
2	0.047	<0.05	0.14	0.016	0.017	0.081	0.0068
3	0.047	<0.05	0.28	0.014	0.016	—	0.0058
4	0.047	<0.05	0.16	0.013	0.015	0.071	0.0047
5	0.044	<0.05	0.33	0.010	0.014	—	0.0055

Table 2. Chemical compositions of residues isolated from steel specimens.

No	Al	Si	Fe	Mn	Cr	O	N
1	38.9	0.20	0.24	0.66	0.29	41.7	0.158
2	39.8	0.49	0.15	2.07	0.22	42.5	0.180
3	41.4	0.55	0.49	0.86	0.33	51.2	0.272
4	36.4	0.22	0.56	1.39	0.37	43.2	0.091
5	39.3	0.24	0.62	1.75	0.40	41.0	0.260

分析およびX線回折によつてしらべた。

3. 実験結果

残留物の化学分析結果を示すとTable 2のとおりである。酸素の定量はアルゴン雰囲気融解—電気伝導度法によつておこない、窒素は濃硫酸、硫酸カリウムおよび硫酸銅によつて加熱分解して Kjeldahl 法によつて定量し、その他の成分は残留物を炭酸ナトリウムならびにピロ硫酸カリウムで融解し、化学分析法によつて定量した。Table 2からあきらかなように残留物の主成分はAlの酸化物であり、窒素が0.09~0.27%含まれていることがわかる。また残留物のX線回折結果を示すとFig. 1のとおりであり、 α - Al_2O_3 およびオキシ窒化アルミニウム(正方晶)の回折線とよく一致している。このオキシ窒化アルミニウムに関しては LONG, LEJUS ら¹⁰⁻¹³⁾による研究があり、いずれも α - Al_2O_3 とAlNとを用いてオキシ窒化物をつくり、その結晶構造や性質について検討をおこなっている。またこれらの研究においてはオキシ窒化物は窒素量によつて相変化することが知られており、窒素量が比較的少ない領域においては、 δ - Al_2O_3 とよく似た正方格子の化合物が安定であり、コランダム構造とスピネル構造との中間的な構造を示すといわれている。

いつぼう δ - Al_2O_3 は不安定な中間相であり、通常 α - Al_2O_3 に遷移する過程において生成するといわれている。また鋼中にみとめられる酸化物はたいていの場合 α - Al_2O_3 であり、 δ - Al_2O_3 はほとんどみとめられない。本実験に用いた試料の塩酸処理残留物中の窒素量は比較的少なく、正方格子(δ - Al_2O_3 型)のオキシ窒化アルミニウムの安定な存在領域($\text{Al}_{(8+x)/8}\text{O}_{4-x}\text{N}_x$;

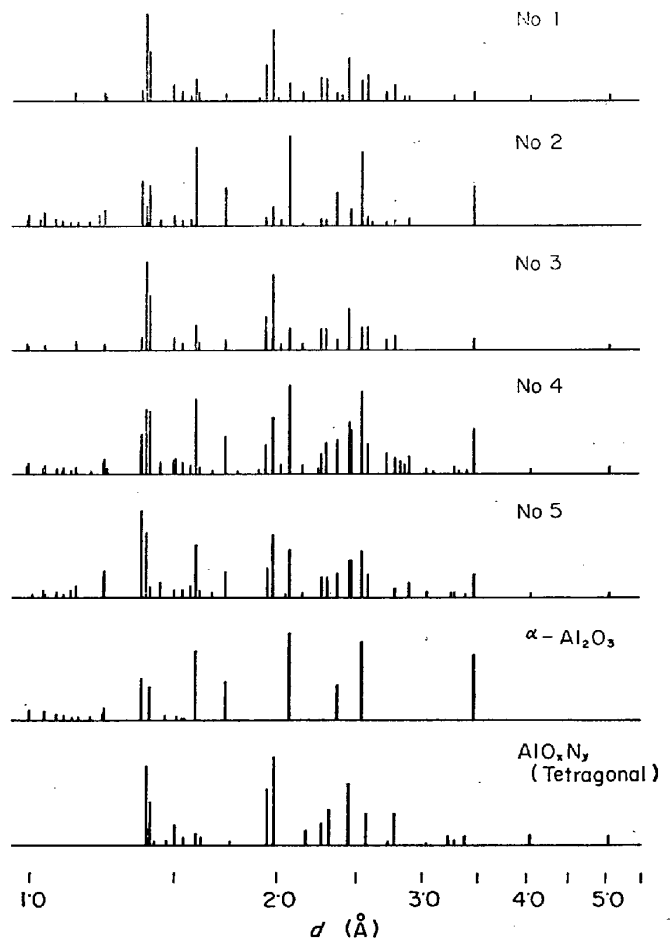


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of residues isolated from steel specimens.

$0.06 < x < 0.22$)にある。このようなオキシ窒化物が鋼中において析出するには、窒素とともにかなり多くのAlの存在が必要であると考えられるが、この点については今後の検討にゆずりたい。なお参考までにオキシ窒化アルミニウムの電子顕微鏡写真とその制限視野電子線

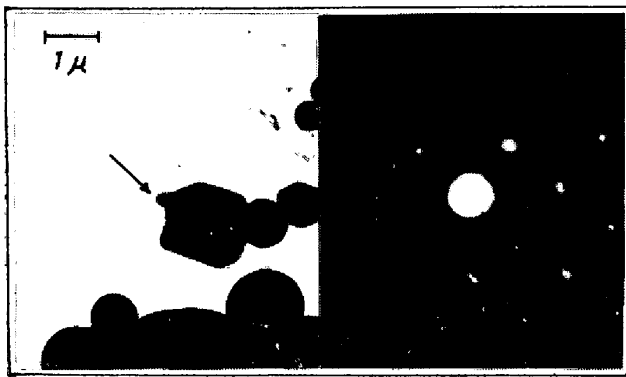


Photo. 1. Electron diffraction pattern of aluminum oxy-nitride in residue isolated from steel specimen.

回折像を示すとPhoto. 1のとおりである。

4. 結 言

転炉製鋼過程における吹止時および鍋下で採取したリムド鋼溶鋼の Al 鎮静試料を塩酸 (1 + 1) で分解し、その残留物について化学分析およびX線回折をおこなった結果、 α - Al_2O_3 のほかにオキシ窒化アルミニウムが存在することをみとめた。このオキシ窒化アルミニウムは δ - Al_2O_3 型の正方構造をもつた化合物であり、化学的にひじょうに安定でうすい鉱酸にはほとんど分解しない。したがって塩酸を用いる窒素の迅速定量分析法において、低い定量値をあたえる一つの原因はこの種のオキシ窒化物の存在によるものであると考えられる。また Al を含む鋼中には鉄鉱酸に難溶性の AlN が析出するといわれているが、これはおそらくオキシ窒化アルミニウムの存在による誤りゆうであると考えられる。

文 献

- 1) H. F. BEEGLY: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14 (1942), p. 137, Anal. Chem., 21 (1949), p. 1513
- 2) W.C. LESLIE, K.G. CAROLL, and R. M. FISHER: J. Metals, 4 (1952) p. 204
- 3) 成田貴一: 日本化学雑誌, 75 (1954), p. 1037, 1041
- 4) T. E. ROONEY: JISI, 143 (1941) 1, p. 344, Fourth Rept., Oxygen Sub-Comm., comm. on Heterogeneity of Steel Ingots, Sect. II, Part E, (1943) p. 18
- 5) W. W. STEVENSON and G. E. SPEIGHT: JISI, 143 (1941) 1, p. 352
- 6) E. TAYLOR-AUSTIN: Second Rept., Oxygen Sub-Comm., comm. on Heterogeneity of Steel Ingots, Sect. VI, Part 6B, (1939), p. 159
- 7) N. LEVE and S. GUREVICH: Zavodskaya Lab., 9 (1940), p. 957
- 8) 成田貴一: 日本化学雑誌, 77 (1956), p. 1536, 78 (1957), p. 704, 神戸製鋼, 7 (1957) 2, p. 56
- 9) 川村和郎, 大坪考至, 後藤俊助, 宿谷巖: 鉄と鋼, 56 (1970) 11, S 541
- 10) G. LONG and L. M. FOSTER: J. Amer. Ceram. Soc., 44 (1961) 6, p. 255
- 11) R. COLLONGUES, J. C. GILLES, A. M. LEJUS, M. PEREZ Y JORBA, and D. MICHEL: Mater. Res. Bull, (1967), p. 837
- 12) R. COLLONGUES, F. COLLIN, J. THERY, D. MICHEL, and M. PEREZ Y JORBA: Bull. Soc. Fr. Ceram., (1967), p. 51
- 13) A. M. LEJUS: Bull. Soc. Chim., (1962), p. 2123