

# 討22 水素雰囲気中加熱による鋼中窒素の状態別定量について

新日鉄(株) 製品技術研究所 川村和郎 ○大坪孝至  
森 隆

## 1 緒言

冷延鋼板の時効性はその固溶窒素量により大きく影響をうけることが知られており、アルミニウムキルド鋼中の窒化アルミニウム (AlN) はブロム-エステル法により、鋼中から分離できることと Beggly<sup>1)</sup> が見出して以来、鋼中全窒素定量値とブロム-エステル法による AlN (鋼中に Al のほかに Ti, B などの窒化物形成元素を含む場合には、それらの窒化物も含まれる) 定量値との差から鋼中固溶窒素量が求められている。

最近 Oelsen<sup>2)</sup> は Al, Ti, V, Cr, Ta, B などの窒化物を含む鋼を水素雰囲気中で加熱し、窒化物窒素と固溶窒素を分別定量する方法を報告したが、この方法はブロム-エステル法のように鋼試料の溶解化や叩過などの操作を必要とし、従来ブロム-エステル法について懸念されていた極微細窒化物の溶解や叩過も水などを回避できる有効な方法と考えられる。

しかしながらこの方法では、定量のための加熱温度が窒化物の析出温度に近いために、水素中加熱時に試料中にあらかじめ窒化物の析出 (さらに高温で加熱すると窒化物の固溶) が生じる可能性がある。

著者ら<sup>3)</sup> は、Fe-Al-N 三元系試料について、500°C 以上の温度で水素中加熱した場合の脱窒反応を速度論的に考察し、一般的に鋼中窒化物の分解反応の速度定数  $k_1$  および析出反応の速度定数  $k_2$  が  $\text{NH}_3$  生成の速度定数  $k_3$  に比べて無視できる程度に小さいときだけこの方法が有効であることを明らかにした。(図1参照) この場合 ( $k_1 + k_2 \ll k_3$ ) には、固溶窒素だけでなく  $\text{NH}_3$  として鋼から除去される。通常の

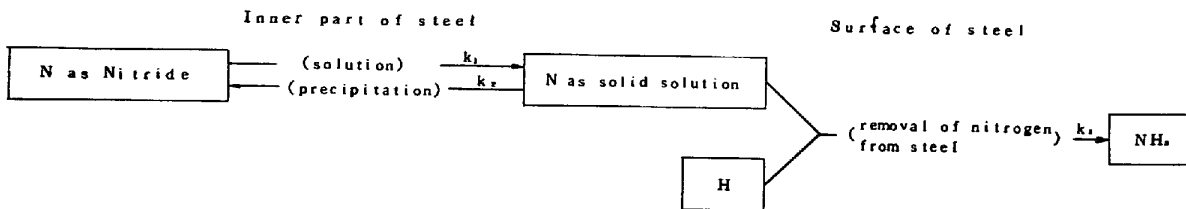


図1 窒化物を含む鋼の水素加熱時の反応プロセス

アルミニウムキルド鋼では上記の条件が成立せず、500°C 以上の温度での水素雰囲気中加熱法を適用できないことを報告した。

また Ti, V, Nb, B, Zr などの窒化物形成元素を含む Fe-Me-N 三元系試料についても、同様に 500°C 以上の水素加熱法を試み、Ti, Zr などの強い窒化物形成元素の窒化物が存在する場合には上記の条件に合致し、実験的にも良好な結果を得られることを報告<sup>4)</sup>した。

今回、Ti, Zr 以外の窒化物形成元素を含む鋼試料についても水素加熱法が適用できるように加熱温度を窒化物の析出温度以下 (500°C 以下) に設定することにより、固溶窒素 (鉄窒化物を含む) と窒化物窒素の分別定量が可能となったので以下に報告する。

## 2 実験装置および実験方法

供試材の化学組成を表1に示す。

実験装置の概略を図2に示す。石英ボートに切削した試料 (24メッシュ以下) 1~3g を入れて横型

表 1 供試材の化学組成

試料	化学組成 (%)											熱処理	
	C	Si	Mn	N	Ti	Zr	Al <sub>sol</sub>	Nb	V	B	析出N <sup>*</sup>		
1 (Fe-N系)	0.002	<0.001	<0.001	0.0116	—	—	—	—	—	—	—	—	鑄造のまま
2 (Fe-Ti-N系)	0.003	0.004	—	0.0110	0.102	—	—	—	—	—	0.0101	—	
3 (Fe-Zr-N系)	0.010	0.009	0.31	0.0059	—	0.077	0.044	—	—	—	0.0048	—	
4 (Fe-Al-N系)	0.005	0.19	0.58	0.0290	—	—	0.044	—	—	—	<0.0010	1,350°C, 1hr後 WA	
5 (Fe-Nb-N系)	0.003	0.006	<0.001	0.0222	—	—	0.002	0.106	—	—	0.0086	1,000°C 1hr, 625°C 1hr	
6 (Fe-Nb-V-N系)	0.16	0.04	1.09	0.0144	—	—	0.006	0.038	0.063	—	0.0105	890°C 20 min	
7 (Fe-B-N系)	0.004	0.003	<0.001	0.0067	—	—	—	—	—	0.0057	0.0064	鍛造のまま	

\*注 析出Nは ブロム-エステル法で窒化物を分離回収後、硫酸白煙処理して窒素量を定量した値。

管状炉の石英管の中心部にセットして、装置をArでバージしたのち、MS 5Aとコールドトラップで精製し露点を25°Cに調節した水素を300 ml/minの流量で通しながら、所定の温度プログラムで加熱する。加熱中に試料と反応したのち水素は1/1,000

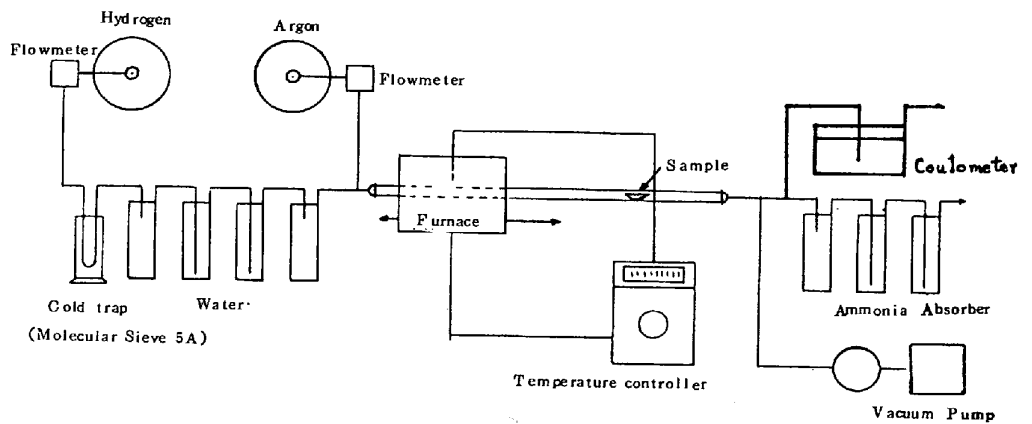


図2 実験装置の概略

N硫酸を満した2本の吸収ビン(実験方法I)またはクーロメーター(実験方法II)を通過したのち系外へ排出される。実験方法Iの場合は、加熱冷却後吸収ビン中の吸収液に捕集されたアンモニアを水蒸気蒸留してネスラー吸光光度法により、窒素量を求めた。実験方法IIの場合は、硫酸ナトリウム溶液を満した吸収セル中に反応ガスが導かれると炉内で生成したアンモニアにより、吸収液はあらかじめ設定された基準pH値から塩基性側へずれる。パルス状の電解電流を流すことにより、これを補償して液のpHを基準値に復帰させ、これに要した電解パルスを計数してアンモニアとして導入された窒素を定量する。2パルスの電解が1μgのアンモニアに相当するよう設定し、一定時間ごとのアンモニア量を積算値でプリントアウトした。石英管内の試料は、放冷しArバージしたのち取り出し6N硫酸に溶解し不溶解残渣は硫酸-硫酸カルシウム白煙処理とよこない硫酸可溶性および不溶性の窒素量を求めた。

### 3 実験結果

実験方法Iにより、各試料を水素加熱分析した結果を図3に示す。同図a), b)に見られるようにTiおよびZrの窒化物は非常に安定で700°C~900°Cにおいて約7時間の水素加熱後も安定に存在しており、鋼中の固溶窒素と窒化物窒素の分別定量が可能である。(この場合、鋼中に残留した窒素はさらに酸可溶性と酸不溶性にわけられる。) AlおよびNを含む試料4では加熱抽出温度とAlNの析出温度が近接しているため、あらかじめ溶体化処理した試料でも500°C加熱抽出後、相当量の窒素がAlNとして析出して

'72-A150

より、700°Cまでは加熱抽出温度の上昇と共に析出量が増加するが、800°C以上に至るといったん析出したAlNが再び溶体化してアンモニアとして除去される。

また900°C以上ではアンモニアが窒素と水素に分解される割合が増加し、窒素が検出系にかからないため見かけ上回収率が低下する。NbおよびNを含む試料5では(2)参照)700°C以上で連続的に窒化物の分解が進行している。BおよびNEを含む試料7でも(e)参照)600°C以上で

加熱抽出温度の上昇とともに連続的に窒化物(BN)の分解が進行している。

実験方法IIによって各試料と水素加熱分析した結果を図4に示す。a), b), c)に見られるようにFe-N系試料1, Fe-Al-N系試料4, およびFe-Nb-N系試料5の固溶窒素が明確に分別定量されており、これから三試料の抽出される窒素のピークに対応する加熱抽出温度は完全に一致している。

一方、Fe-Nb-V-N系試料6およびFe-B-N系試料7 (d)および(e)参照)では固溶窒素のピーク

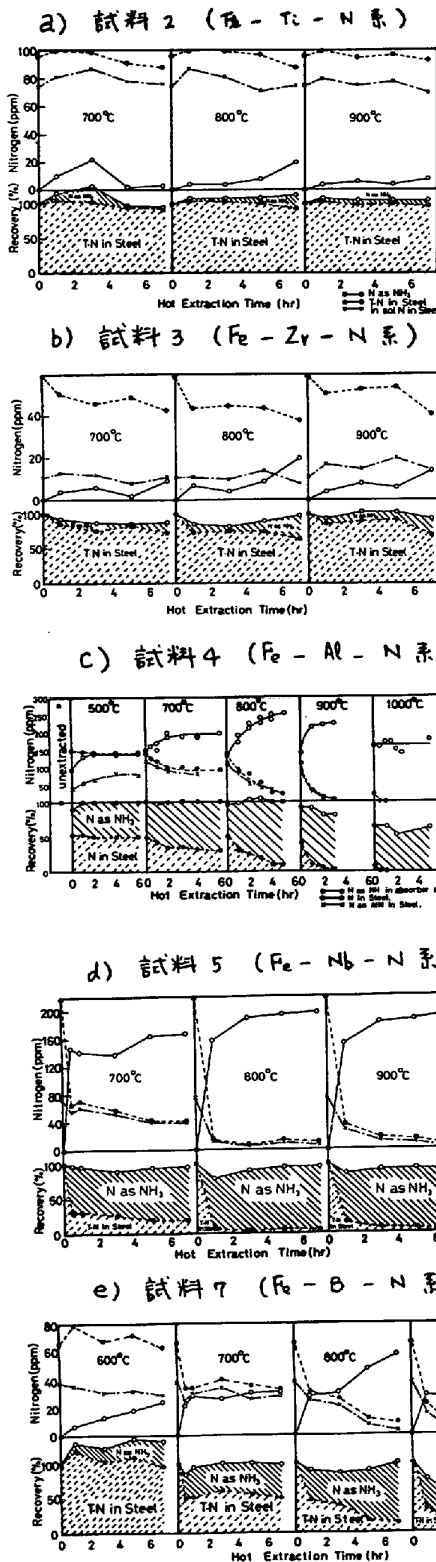


図3 各試料の水素加熱抽出分析の結果 (実験方法I)

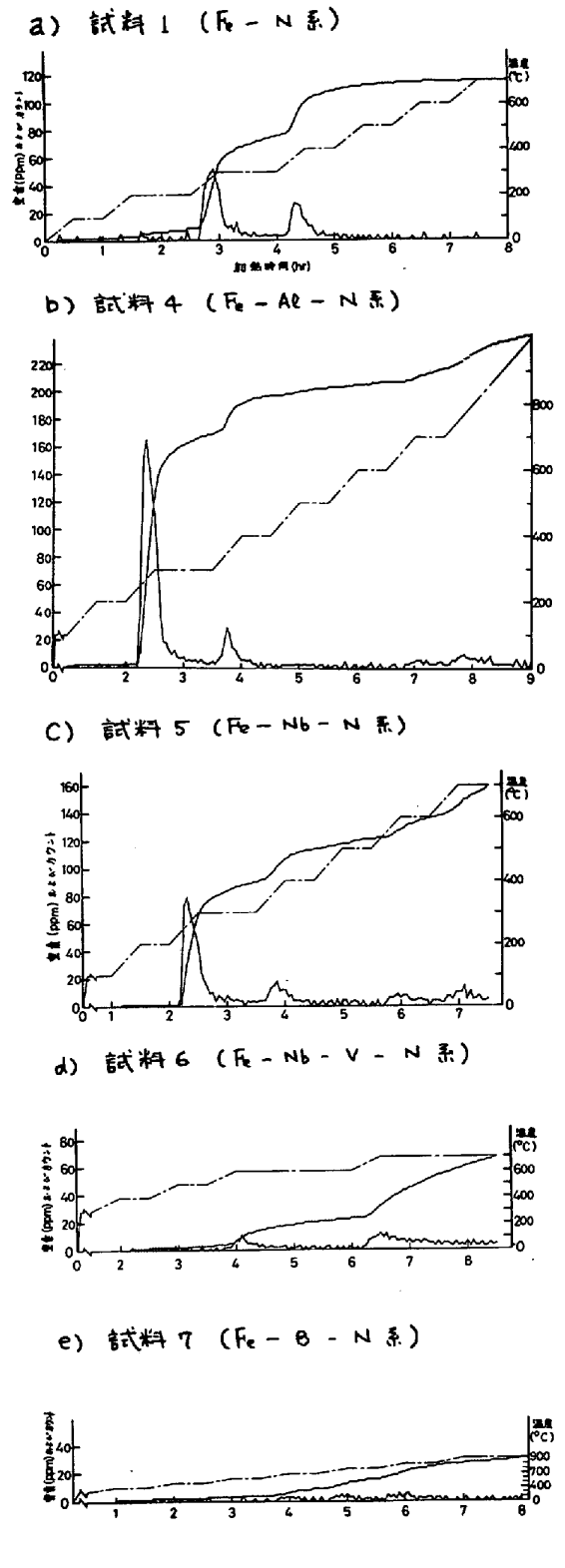


図4 各試料の水素加熱抽出分析の結果 (実験方法II)

は認められず、両者とも700°C以上で窒化物の緩慢な分解が起っている。

#### 4 実験結果の考察

鋼中窒素の状態分析の新しい方法として水素加熱抽出法が注目される各国で試みられているが、その評価は現段階では必ずしも確立されていない。これは Oelsen<sup>2)</sup> がその基礎実験の試料に窒化物を含む鋼の代りに化学的に合成した窒化物を用いたことと、鋼中での窒化物の析出温度と定量のための加熱抽出温度が比較的近いためにまたらえれ混乱にもとづくものである。

これに対して Dulski<sup>5)</sup> は加熱抽出温度を約600°Cに下げた析出の影響を避け、試料の粒度を177 μm以下にするこによ、て反応速度を高めて上記の問題を克服したとしているが、遠試の結果は必ずしも良好ではない。

著者らは鋼中の窒化物の析出温度と比較して非常に低い温度で水素加熱抽出することによ、て鋼中窒素がアンモニアとして迅速に除去されることを見出した。抽出されるアンモニアを時々刻々に把握することの可能なクローメトリ-方式の定量系をもつ水素雰囲気中加熱抽出装置を試作し、200°C付近から試料を徐々に加熱し、時間をいしは温度の関数としてアンモニアの抽出曲線を得た(図4)。本装置の特徴として抽出積算量とともに微分カーブが得られることがあげられ、a) 試料1 (Fe-N系)、b) 試料4 (Fe-Al-N系)、c) 試料5 (Fe-Nb-N系) の各試料で300°C付近にそれぞれピークが認められそのピーク位置はよく一致しており、しかもその抽出量は表1から計算される固溶窒素量とよく一致している。一方、図4において d) 試料6 (Fe-V-Nb-N系) や e) 試料7 (Fe-B-N系) では300°C付近にピークは認められず700°C以上で窒化物の緩慢な分解が起ることを示している。図によればこれらの試料に固溶窒素が存在しないことを示し表1の結果と矛盾しているが、この原因としては Beeghly法で捕集できない極微細窒化物の存在があげられ、遂に本法と Beeghly法の結果の比較から微細窒化物の定量、さらに鋼中窒化物の粒度別定量の可能性を示唆するものである。

次に本法による窒化物相互の分離定量の可能性については、現段階では実験例がまだ不十分であるが Ti, Zr などの安定窒化物とその他の AlN などの分別定量は充分可能であると考えられる。しかし加熱抽出温度の比較的近い AlN, VN, Nb(CN), BN などを相互に分離定量することは困難と考えられる。

#### 引用文献

- 1) Beeghly, H. F. : *Analyt. Chem.* 21 (1949) p1513
- 2) Oelsen, W. und Sauer K. H. : *Arch. Eisenhüttenw.* 32 (1967) p141
- 3) 川村, 大坪, 森 : 鉄と鋼 58 No.8 (1972)
- 4) 川村, 大坪, 森 : 鉄と鋼 57 No.4 5180 (1971)
- 5) Dulski, J. R. and Raybeck R. M. : *Analyt. Chem.* 41 (1969) p1025