

## 論 文

UDC 669.15'71'786-194 : 621.785.062.3 : 543.244.5 : 546.621'171.1

Al および N を含む鋼の水素雰囲気中加熱による窒化物窒素と  
固溶窒素の分別定量の可能性についての検討\*

川村 和郎\*\*・大坪 孝至\*\*・森 隆\*\*

A Study on the Possibility of Determination of Nitride and Dissolved  
Nitrogen in Steels Containing Al and N by Hydrogen Hot Extraction

Kazuo KAWAMURA, Takashi ŌTSUBO, and Takashi MORI

## Synopsis:

Hydrogen hot extraction for the determination of metallurgically dissolved nitrogen was investigated. Aluminium-killed steel with nitride-nitrogen and dissolved nitrogen was heated in hydrogen stream at 500-1 000°C, and after the extraction, total nitrogen retained in steel, nitride-nitrogen and nitrogen as  $\text{NH}_3$  in hydrogen collected in diluted sulfuric acid were determined.

A kinetic consideration shows that the technique is only successful when the rate of dissociation of nitride,  $k_1$  and that of precipitation,  $k_2$  are negligibly smaller than that of formation of  $\text{NH}_3$ ,  $k_3$ . In this case ( $k_1 + k_2 \ll k_3$ ), nitride-nitrogen remains unchanged in steel after hot extraction, while dissolved nitrogen is removed from steel as  $\text{NH}_3$ .

Experimental results of aluminium-killed steel showed that the relation ( $k_1 + k_2 \ll k_3$ ) was not valid and this technique was unsuccessful. In steel having dissolved nitrogen only, aluminium-nitride precipitated during hot extraction, while dissolving of the nitride and removal of nitrogen were observed in steel with nitride-nitrogen during hot extraction; this technique did not give the original contents of nitrogen of various states.

(Received Aug. 4, 1971)

## 1. 緒 言

冷延鋼板の時効性は固溶窒素量によつて大きく影響をうけることが知られている。一方、アルミキルド鋼中の窒化アルミニウム (AIN) はブロム-エステル法によつて鋼マトリックスから分離されることが BEEGLY<sup>1)</sup>によつて見出された。それ以来、鋼中全窒素とブロム-エステル法による AIN (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。)との差から鋼中固溶窒素量が求められている。しかしながらこの値と時効性や電子顕微鏡による析出物の観察結果および内部摩擦法による結果<sup>2), 3)</sup>はつねによく一致しているとはいえない。この不一致についてはいろいろと論議されているが、極微細粒 (<200 Å) の AIN が主として析出するような熱処理をした鋼でとくに顕著となるといわれている。極微粒の AIN がブロム-エステル溶液中に溶解したり、あるいはろ過のさいにろ過もれを生じることによると考えられている。

OELSEN<sup>4)</sup>は水素雰囲気中で Al, Ti, V, Cr, Ta, B な

どの窒化物を含む鋼を加熱し、窒化物窒素が鋼中にそのまま残留するのに対して、固溶窒素が水素と反応してアンモニアとなり雰囲気中に除去されることを利用して結合窒素とフリーな窒素を分別して定量する方法を報告した。この方法はブロム-エステル法のように鋼試料の溶液化やろ過などの操作をおこなわないため、極微粒析出物に対しても有効な定量法であるといわれている。しかしながら OELSEN らの加熱抽出温度 (750°C) が AIN の析出温度<sup>5)</sup>(700°~900°C) 範囲内にあるので、定量のための加熱抽出時にあらたに AIN の析出が (場合によつては固溶も) 生じる可能性がある。DULSKI<sup>6)</sup>は加熱抽出の温度を 550°~600°C に下げるとともに供試料の粒度を 80 mesh (<177 μ) 以下にすることによつてこの困難を克服できると報告している。

著者らもこの方法に多大な関心を持ち、Fe-Me-N 3 元系試料中の窒素の存在状態や Me と N の存在比率によ

\* 昭和44年3月本会講演大会にて発表

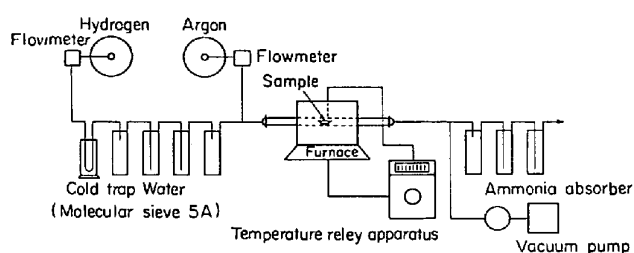
昭和46年8月4日受付

\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所

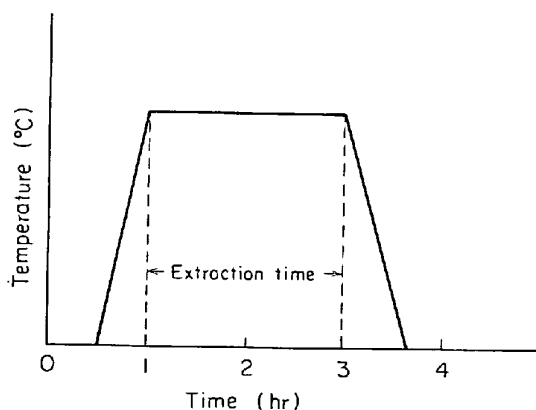
Table 1. Chemical composition of samples.

Sample	Chemical composition (%)							mole ratio [Al]/[N]	Heat treatment
	C	Si	Mn	A <sub>sol</sub>	Al <sub>insol</sub>	N	N <sub>as</sub> AlN		
A	0.005	0.19	0.58	0.044	0.009	0.029	<0.001	0.9	1 350°C, 1 hr, WQ
B	//	//	//	//	//	//	0.020	//	1 350°C, 1 hr, WQ and 650°C, 1 hr, WQ
C	0.001	0.004	0.001	0.062	—	0.016	0.014	1.9	1 300°C, 1 hr, WQ and 750°C, 1 hr, WQ
D	0.033	0.23	0.40	1.32	—	0.008	0.008	80	950°C, 25 min., WQ
E	0.009	0.20	0.38	4.55	—	0.005	0.005	440	950°C, 25 min., WQ
F	0.084	0.23	0.47	0.04	—	0.009	0.008	2.2	As rolled
G	//	//	//	//	—	//	<0.001	//	1 300°C, 1 hr, WQ
H	0.080	0.18	0.89	1.40	0.058	0.034	—	207	—

WQ: Water quenched



(a) Hydrogen hot extraction apparatus (I)



(b) Thermal cycle

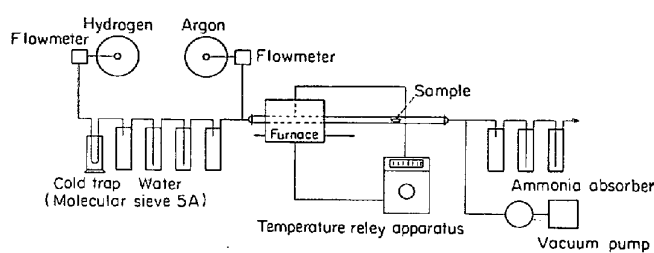
Fig. 1. Experimental apparatus (I) and thermal cycle of hydrogen hot extraction.

つてこれら試料の脱窒挙動や析出状態がどのような影響をうけるかを検討してきた。本報では Fe-Al-N 系試料についての検討結果を報告する。

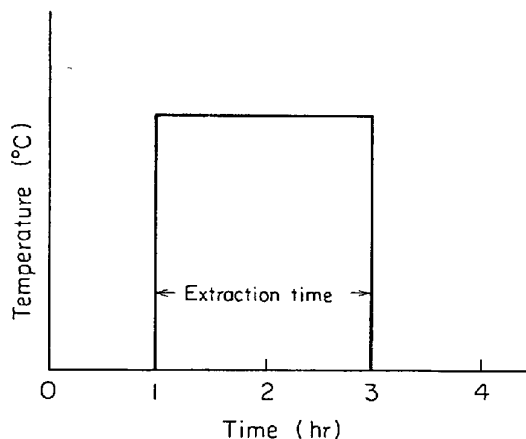
## 2. 実験方法

### 2.1 実験試料

Table 1 に示した化学組成と熱処理履歴をもつた 6 鋼種、8 種の鋼を実験にもちいた。試料 A~E は高周波炉で溶解し、鍛造後熱処理したもの、試料 F, G は電気炉で溶製した実用鋼の圧延材で、いずれもフライス盤で微細 (28~60 mesh) に切削した粉末をもちいた。試料 H は



(a) Hydrogen hot extraction apparatus (II)



(b) Thermal cycle

Fig. 2. Experimental apparatus (II) and thermal cycle of hydrogen hot extraction.

特殊鋼の溶接部の溶接金属をドリルで切削した切粉である。

### 2.2 実験装置および実験方法

実験装置 (I) の概略を Fig. 1 a に示す。石英ボートに切削した試料 1~2 g を入れて横型管状炉の石英管の中心部にセットして、装置を Ar でパージしたのち、コールドトラップで精製し 25°C に露点を調節した水素を 300 ml/min の流量で通しながら所定の温度まで昇温する。その温度に一定時間保持したのち割形炉の上半分を開いて放冷する。このときの試料の熱サイクルを Fig. 1 b に示す。石英管中の試料と反応したのち、水素はそれぞれ

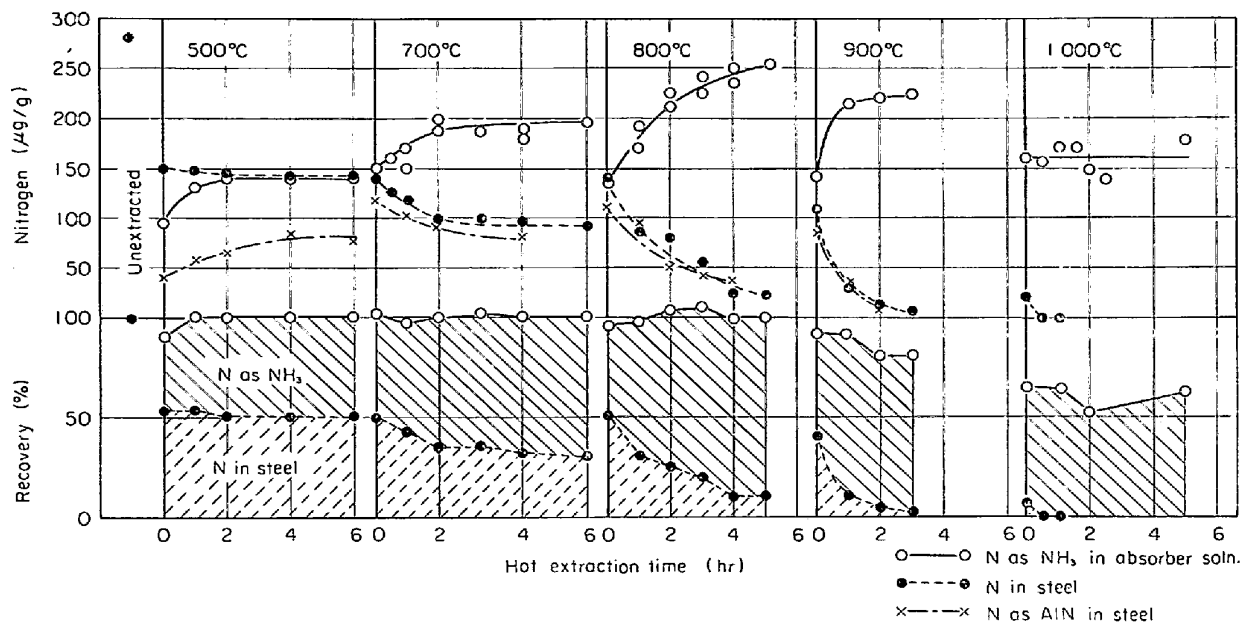


Fig. 3. Kinetic curves during hydrogen hot extraction for steel (A) with dissolved nitrogen (apparatus I).

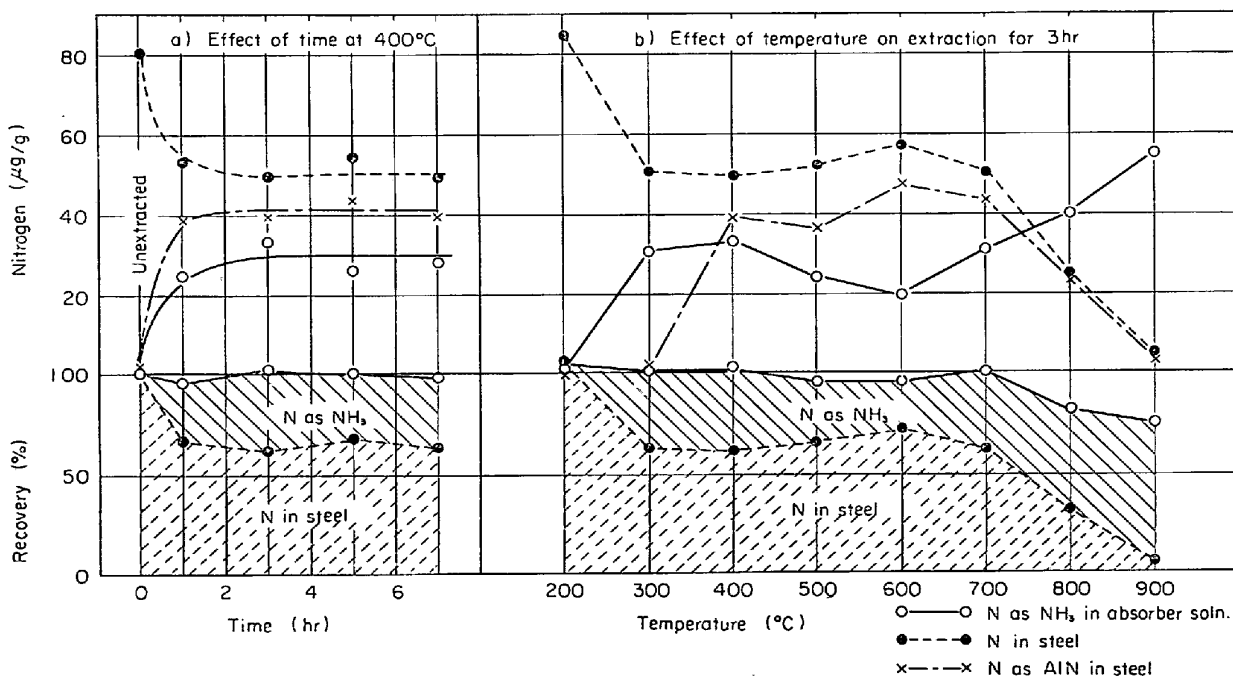


Fig. 4. Kinetic curves during hydrogen hot extraction for commercial steel (G) with dissolved nitrogen (apparatus II).

れ 1/1 000N 硫酸 200 ml を満たした 2 本の吸収器を通過したのち排出される。放冷後 Ar パージしたのち試料を取り出し 6N 硫酸で溶解し、試料中に残留した全窒素量を求めた。試料 D, E, F, G, H では 6N 硫酸に不溶の残渣が認められたので、硫酸-硫酸カリウム 白煙処理をおこない硫酸可溶性および不溶性の窒素を求めた。また別に試料をブロム-エステル溶液に溶解して試料中の AlN としての窒素量を求めた。さらに吸収液の窒素分析

によつて、アンモニアとして試料から雰囲気中に除去された窒素を求めた。アンモニアの捕集を完全にするために吸収管を 2 本直列につけそれぞれの吸収液を分析したがほとんどの実験で第 2 の吸収液からはアンモニアは検出されず第 1 の吸収管で 99% 以上捕集されている。窒素定量はすべて水蒸気蒸溜-ネスラー吸光度法で行なつたが、この定量法の精度は  $\pm 2\mu\text{g N}$  程度である。実験の一部は Fig. 2 a に示すような装置 (II) で所定温度に

昇温後炉を試料の位置に移動する方式をとった。このときの試料の熱サイクルを Fig. 2 b に示す。

### 3. 結 果

#### 3.1 AIN を溶体化処理した試料の加熱抽出挙動

試料Aを各温度で水素加熱抽出した結果を Fig. 3 に示す。また溶体化処理をした実用鋼 G の結果を Fig. 4 に示す。OELSEN ら<sup>6)</sup>は 750°C, 30 min でまた DULSKI ら<sup>7)</sup>は 550°C, 10 min で固溶窒素をすべてアンモニアとして回収したとしているが、Fig. 3 および Fig. 4 に示した著者らの結果から明らかなように

(i) これらの試料ではすべての窒素が固溶していたにもかかわらず、800°C以下の温度では 3 hr 加熱後でもかなりの窒素が試料中に残留している。

(ii) 一定時間抽出加熱後、試料中に残留している窒素の 80% 以上は AIN として析出している。すなわち抽出加熱時に AIN の析出反応が進行しており、この AIN の析出は 400°~500°C から認められる。

(iii) 抽出加熱時にいったん AIN として析出した窒素は、加熱時間の増加(Fig. 3)あるいは加熱温度の上昇(Fig. 4)とともにふたたび鋼中に固溶し、表面からアンモニアとして除去され鋼中窒素は漸減する。

(iv) 試料Aでは 500°C、試料Gでは 400°Cにおいて一定時間後に試料中残留窒素、AINとしての窒素および雰囲気中にアンモニアとして除去される窒素がそれぞれ一定になるが、これは試料中の窒素の最初の存在状態を示すものではない。

#### 3.2 AIN を析出させた試料の加熱抽出挙動

前の実験にもちいた試料AおよびGと同じ鋼でAINを析出させた試料B、FおよびNに対する Al のモル比を約 2 にして AIN を析出させた試料Cの加熱抽出挙動を Fig. 5, Fig. 6 および Fig. 7 に示す。これらの結果から明らかなことは、

(i) AIN として析出している窒素も 600°C では徐々に、700°C 以上では急激に分解して雰囲気中にアンモニアとして逸散している。

(ii) 同一の鋼で熱処理によつて窒素の析出状態を変えた試料ペアAとBおよびGとFの窒素の挙動は、試料AおよびGの加熱抽出時に AIN の析出が起こることから当然予測されることであるが、それぞれ同じ温度および時間において同じ経過を示している。

(iii) Nに対する Al のモル比を約 2 まで上げても加熱抽出挙動はこのモル比が 1 のものとほとんど変わらない。

#### 3.3 AIN の析出した Al 含有量のとくに高い試料の加熱抽出挙動

Al の含有量が 1% をこえ [Al]/[N] が 20 以上の試料D、EおよびHの加熱抽出挙動を Fig. 8 に示す。これら 3 試料の結果についていえることは

(i) 鋼中に残留する窒素は 700°~800°C を越えてもほとんど変化せず、3.1 および 3.2 の試料中の窒素析出物よりも非常に安定であることを示している。

(ii) 3.1 および 3.2 の試料の結果と異なつて、900°~1000°C においても窒素回収率が低下せず逆に 100% をこえるものがいくつか認められているが、これらにつ

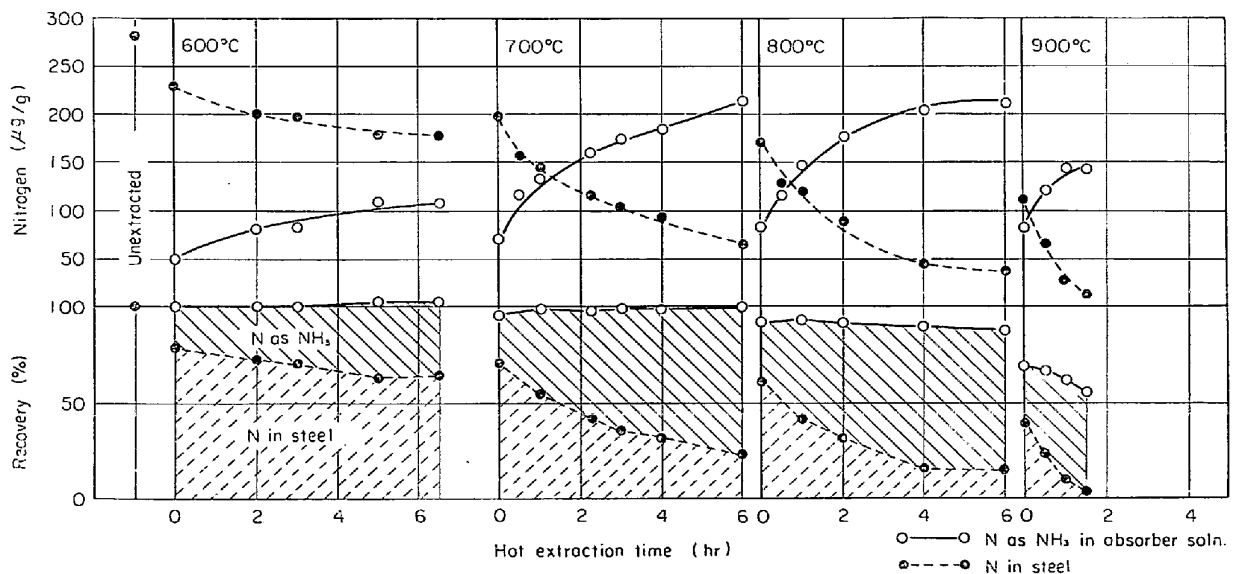


Fig. 5. Kinetic curves during hydrogen hot extraction for steel (B) with precipitated nitrogen (apparatus I).

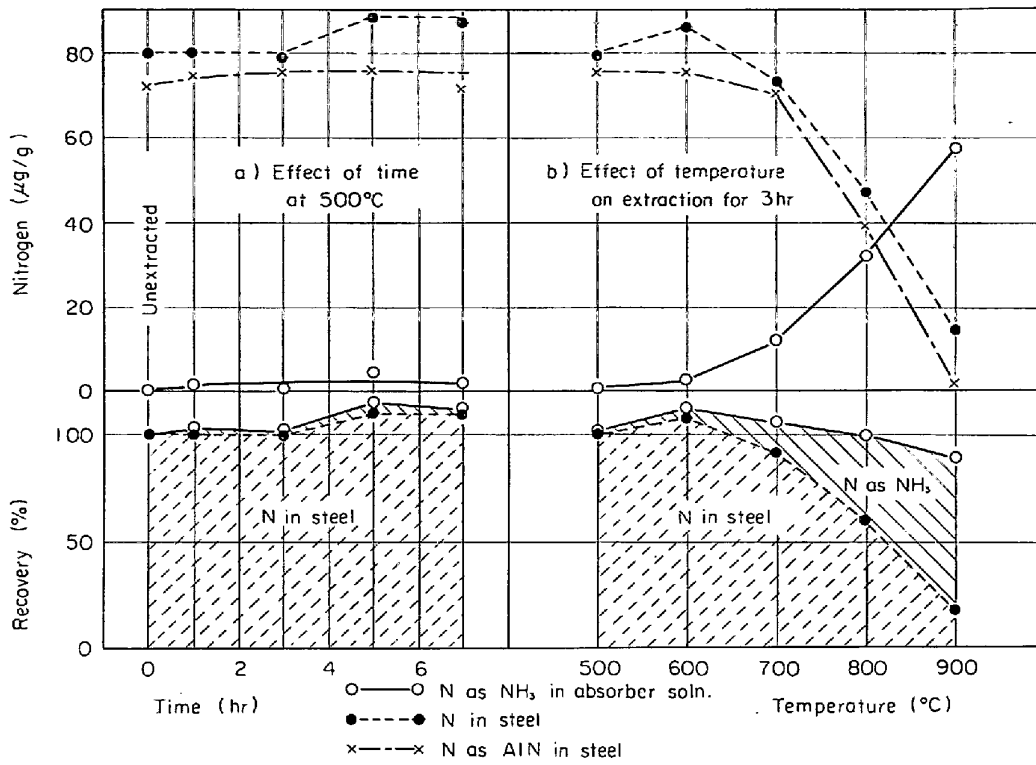


Fig. 6. Kinetic curves during hydrogen hot extraction for commercial steel (F) with precipitated nitrogen (apparatus II).

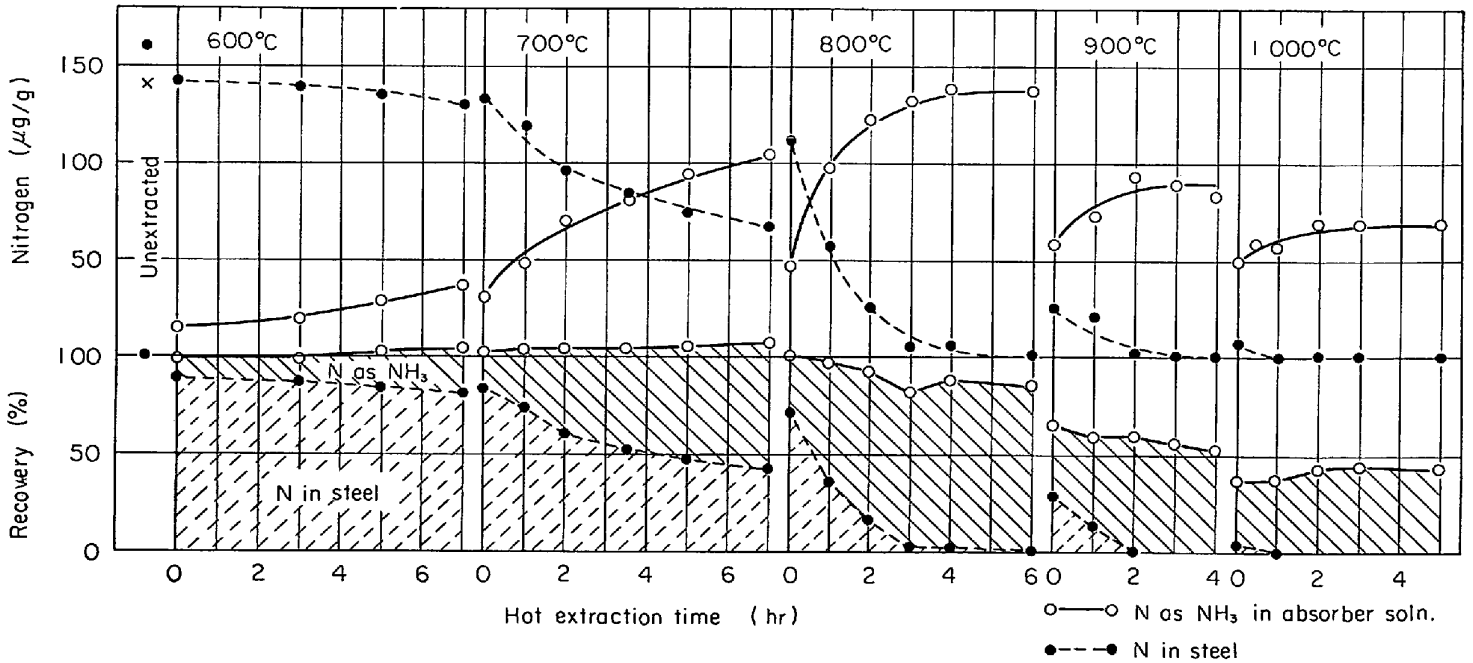


Fig. 7. Kinetic curves during hydrogen hot extraction for steel (C) with precipitated nitrogen (apparatus I).

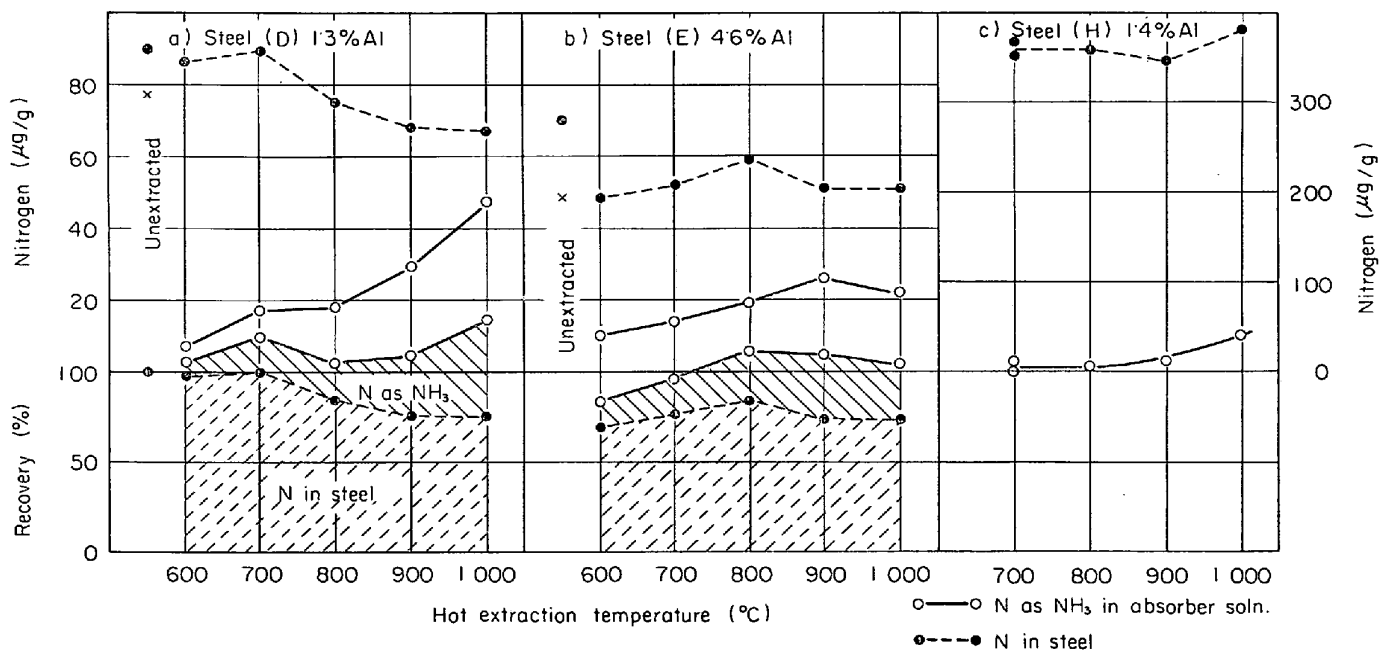


Fig. 8. Kinetic curves after 5hr hydrogen hot extraction for steels (D), (E) and (H) with high Al contents (by apparatus I).

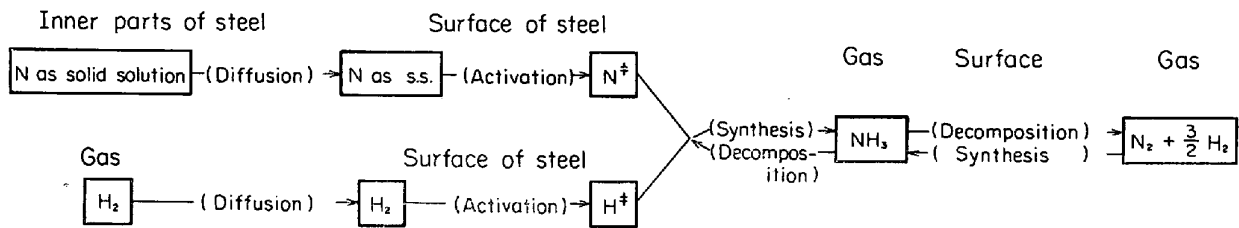


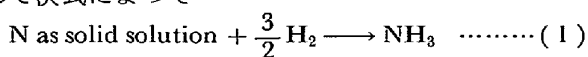
Fig. 9. Scheme of reaction process of hydrogen hot extraction.

いてはあとで考察したい。

#### 4. 考 察

水素加熱抽出時の脱窒反応は Fig. 9 に示すようないくつかの段階にわけられる。

窒化物を含まない鋼の水素による脱窒機構については従来多くの研究<sup>8)~13)</sup>があり、それらは鋼中窒素が結果として次式によつて

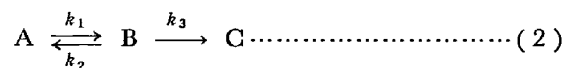


アンモニアとして除去されるという点では一致している。しかしこの総括反応速度の律速段階に対しては2つの見解にわかれている。

一つは試料表面での反応は迅速に進行するが試料内部から表面への窒素の拡散が律速段階であるとしている<sup>8)~10)</sup>。

他方、気相での水素および生成物の移動と鋼内部から表面への窒素の移動は迅速に進行するが試料表面でのアンモニア生成の反応が律速しているともいわれている

11)12)。これらの研究に用いられた試料はすべて窒化物形成元素を含まないが、著者らの試料は AlN を形成する Al を含んでおり上述の二つの律速段階のほかに窒化物が鋼中に固溶する過程も考慮に入れなければならない。鋼中の窒化物窒素と固溶窒素の分別定量の見地からみると、Fig. 9 は Fig. 10 のように修正される。一般に (2) 式



において A, B および C の濃度の (A + B + C) に対する比をそれぞれ x, y および z とし、それぞれの反応が 1 次反応であると仮定すれば

$$x + y + z = 1 \quad \dots\dots (3)$$

$$\frac{dx}{dt} = -k_1x + k_2y \quad \dots\dots (4)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1x - k_2y - k_3y \quad \dots\dots (5)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_3y \quad \dots\dots (6)$$

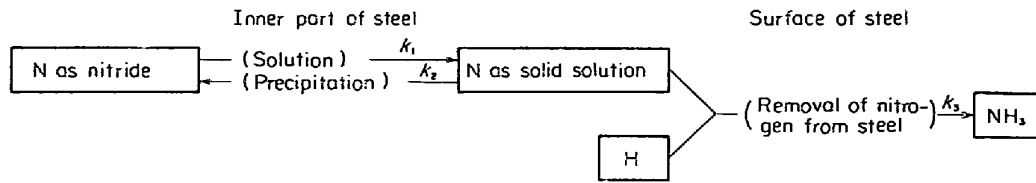


Fig. 10. Scheme of reaction process of hydrogen hot extraction from steel with precipitated nitrogen.

Table 2. Relation of  $x, y, z$  v.s. time,  $t$  and rate constants,  $k_1, k_2, k_3$ .

Initial conditions	$x=1$ $y=0$ $z=0$	$x=0$ $y=1$ $z=0$
Rate constants $k_1 + k_2 \gg k_3$ ..... (9)	$x = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \exp\left(\frac{-k_1 k_3}{k_1 + k_2} t\right) + \frac{k_1}{k_1 + k_2} \exp[-(k_1 + k_2)t] \dots (12)$ $y = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \exp\left(\frac{-k_1 k_3}{k_1 + k_2} t\right) - \frac{k_1}{k_1 + k_2} \exp[-(k_1 + k_2)t] \dots (13)$ $z = 1 - \exp\left(\frac{-k_1 k_2}{k_1 + k_2} t\right) \dots (14)$ $x + y = \exp\left(\frac{-k_1 k_3}{k_1 + k_2} t\right) \dots (15)$	$x = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \exp\left(\frac{-k_1 k_3}{k_1 + k_2} t\right) - \frac{k_2}{k_1 + k_2} \exp[-(k_1 + k_2)t] \dots (12)'$ $y = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \exp\left(\frac{-k_1 k_3}{k_1 + k_2} t\right) + \frac{k_2}{k_1 + k_2} \exp[-(k_1 + k_2)t] \dots (13)'$
$k_1 + k_2 \ll k_3$ ..... (10)	$x = \exp(-k_1 t) \dots (16)$ $y = \frac{k_1}{k_3} \exp(-k_1 t) \dots (17)$ $z = 1 - \exp(-k_1 t) \dots (18)$ $x + y \simeq \exp(-k_1 t) \dots (19)$	$x = \frac{k_2}{k_3} \exp(-k_1 t) \dots (16)'$ $y = \exp[-(k_2 + k_3)t] \dots (17)'$ $z = 1 - \frac{k_2}{k_3} \exp(-k_1 t) \dots (18)'$ $x + y \simeq \frac{k_2}{k_3} \exp(-k_1 t) \dots (19)'$
$k_1 \ll k_2 + k_3$ ..... (11)	$x = \exp\left(\frac{-k_1 k_3}{k_2 + k_3} t\right) \dots (20)$ $y = \frac{k_1}{k_2 + k_3} \exp\left(\frac{-k_1 k_3}{k_2 + k_3} t\right) \dots (21)$ $z = 1 - \exp\left(\frac{-k_1 k_3}{k_2 + k_3} t\right) \dots (22)$ $x + y \simeq \exp\left(\frac{-k_1 k_3}{k_2 + k_3} t\right) \dots (23)$	$x = \frac{k_2}{k_2 + k_3} \exp\left(\frac{-k_1 k_3}{k_2 + k_3} t\right) \dots (20)'$ $y = \exp[-(k_2 + k_3)t] \dots (21)'$ $z = 1 - \frac{k_2}{k_2 + k_3} \exp\left(\frac{-k_1 k_3}{k_2 + k_3} t\right) \dots (22)'$ $x + y \simeq \frac{k_2}{k_2 + k_3} \exp\left(\frac{-k_1 k_3}{k_2 + k_3} t\right) \dots (23)'$

ここで初期条件が

$$x=1, y=0, z=0 \dots (7)$$

および

$$x=0, y=1, z=0 \dots (8)$$

の場合について,  $k_1, k_2, k_3$  がつぎの(9)または(10)または(11)式の

$$(k_1 + k_2) \gg k_3 \dots (9)$$

$$(k_1 + k_2) \ll k_3 \dots (10)$$

$$k_1 \ll (k_2 + k_3) \dots (11)$$

典型的な場合について  $x, y, z$  を求めると Table 2 の関係<sup>13)</sup>が得られる (いずれも反応のきわめて早期の部分を除いた近似的取り扱いをした)。

著者らの実験結果について, 析出した AlN の窒素を A, 固溶した窒素を B, アンモニアとして雰囲気中に除去された窒素を C と考えれば, (2)式と全く同様に考察することが可能である. なお脱窒反応の速度定数  $k_3$  については前述したように鋼中窒素の拡散または試料表面でのアンモニア生成反応, あるいはこの両者からなるこ

とも考慮しなければならず  $k_1, k_2$  と同様な均一系反応の取り扱いができないが、ここでは試料粒度を一定とし表面反応律速と仮定しこれを  $k_3$  とする。初期条件(7)は鋼中窒素をすべて窒化物として析出させた試料に相当し、また初期条件(8)は鋼中窒素をすべて固溶させた試料に相当する。

(10)式の条件が満足される場合、(18)', (19)' 式からさらに近似的に(反応のごく早期を除いて) (24)式が導かれ、これは

$$\left. \begin{aligned} z &\approx 1 \\ x+y &\approx 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (24)$$

固溶窒素がすべて雰囲気中に除去され残留窒素が0となることを示している。 $k_1$  が十分に小さく  $k_1 t \approx 0$  が成り立つ範囲では(18), (19)式から同様にして(25)式が導かれる。これは析出している窒化物がすべて鋼中に残留することを示している。

$$\left. \begin{aligned} z &\approx 0 \\ x+y &\approx 1 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (25)$$

一方、(9)式あるいは(11)式の条件の場合、(24), (25)式のように初期条件の違いが結果に明確に反映されるような関係式を導くことはできない。以上のことから、鋼中窒化物の溶体化反応の速度定数  $k_1$  および鋼中固溶窒素の析出反応の速度定数  $k_2$  が脱窒反応の速度定数  $k_3$  に比較して非常に小さいとき、すなわち(10)を満足するときはじめて窒化物窒素と固溶窒素を分別定量する試みが期待しうるものになる。一方、(9)式あるいは(11)式が成り立つ場合はこれらの分別定量は期待できない。 $k_1, k_2$  および  $k_3$  がほぼ同じ大きさの場合は、DULSKI らの試料粒度を小さくして脱窒反応の速度定数  $k_3$  を見かけ上、大きくする試みが有意義となる。

このような観点から著者らの実験結果をつぎに考察する。Fig. 3 および Fig. 5 に示した同じ鋼で窒化物を溶体化させた試料Aと析出させた試料Bの加熱抽出後の残留窒素量は、Fig. 11 に示すように各温度においてつぎの関係が認められる。

$$\log C(t)/C(0) = -kt \dots\dots\dots (26)$$

したがって一次反応の速度式(27)式が成り立つ。

$$\frac{dC}{dt} = kC \dots\dots\dots (27)$$

ここで  $C$  は鋼中窒素量、 $C(0)$  は加熱前の窒素量、 $C(t)$  は  $t$  時間一定の温度で加熱抽出後の窒素量、 $k$  は脱窒反応の見かけの速度定数である。(26)式の  $C(t)/C(0)$  は(15), (19), (19)', (23), (23)' 式の  $(x+y)$  と同じ物理量を表わしており、これらの式は(26)' 式と同様に1次反応式であり、(2)式において  $k_1, k_2, k_3$  が1次反応

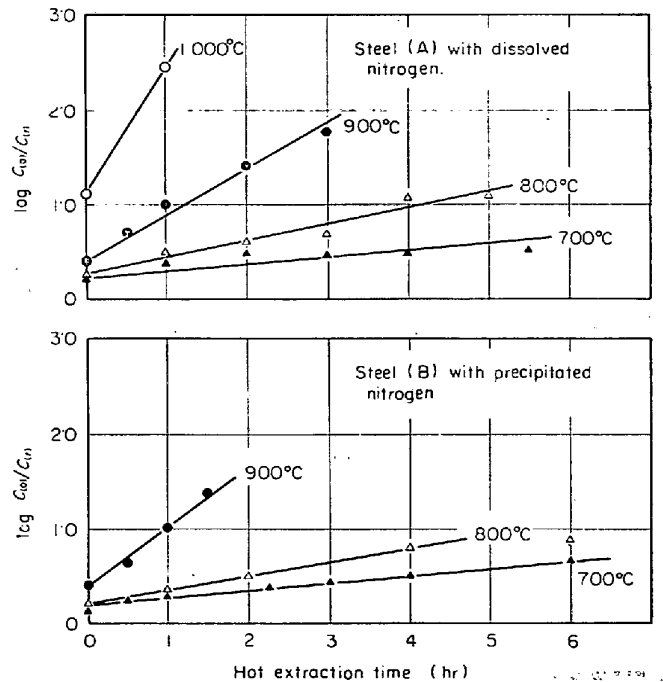


Fig. 11. Hydrogen hot extraction of nitrogen from steels with dissolved and precipitated nitrogen as a function of time and temperature.

と仮定して導いたこれらの式と実験式(26)が一致することから、この仮定は妥当であるといえよう。つぎに実験結果と Table 2 との対比から水素加熱抽出反応が(9) (10)あるいは(11)式のいずれであるかを検討してみる。

Table 2 において(9)式の条件の場合、(12)'式、(13)'式から反応のきわめて初期を除けば  $x$  と  $y$  の間に一定の関係式(28)が成り立ちこの比  $k_2/k_1$  が0に近い値でない

$$\frac{x}{y} = \frac{k_2}{k_1} \dots\dots\dots (28)$$

ことが特徴的である。Fig. 3 の 500°C, Fig. 4 の 400°C における鋼中窒素の挙動がこれに該当しており、また(9)式の範囲内で  $k_1$  と比べて  $k_2$  が非常に大きい、すなわち(29)式が成り立つ場合に、(13)式から(30)式が導

$$k_2 \gg k_1 + k_3 \dots\dots\dots (29)$$

$$\left. \begin{aligned} y &\approx 0 \\ x+y &\approx x \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (30)$$

かれ、これは  $[Al]/[N]$  の非常に大きい試料D, E およびHの 800°C 以下で 5hr 加熱後の結果(Fig. 8)とよく一致している。しかし通常の Al 含有量の試料の 500°C 以上での結果については前述のことが認められないので(10)または(11)式のいずれかが成り立っていると考えべきであろう。

(10)式の条件の場合、それぞれの初期条件の試料の  $x+y$  の比は(19)式と(19)' 式から(31)式が導かれる。



$$\frac{[x+y]_{t=0;x=0,y=1,z=0}}{[x+y]_{t=0;x=1,y=0,z=0}} = \frac{k_2}{k_3} \dots\dots\dots (31)$$

(10)式から  $\approx 0$

(11)式の場合も(23), (23)'式から同様に(32)式が導かれる.

$$\frac{[x+y]_{t=0;x=0,y=1,z=0}}{[x+y]_{t=0;x=1,y=0,z=0}} = \frac{k_2}{k_2+k_3} \dots\dots\dots (32)$$

同じ鋼で初期条件をかえた試料A (Fig. 3) と試料B (Fig. 5) および試料G (Fig. 4) と試料F (Fig. 6) の同じ温度での実験結果をそれぞれ対比してみると, (31)式ではなく(32)式とほぼ同じ結果が得られる. したがって通常の Al 含有量の試料の水素加熱時の反応の各速度定数  $k_1, k_2$  および  $k_3$  は(11)の関係にあり, Fe-Al-N 3 元系ではこの方法を用いて窒化物窒素と固溶窒素を分別定量することは不可能と結論される. また試料AおよびBを, 8~14, 14~24, 24~28, 28~60, 60mesh 以下の各粒度にふるい分けして各粒度で実験したが, この範囲では粒度の影響は認められなかつた.

Fig. 11 で求めた速度定数  $k$  の対数を絶対温度  $T(^{\circ}K)$  の逆数に対してプロットすると Fig. 12 のように試料A と試料B はほとんど同じ線上にのっている. この直線の勾配から(33)式を用いて

$$\log k = -\frac{E_a}{2 \cdot 303RT} + \text{const.} \dots\dots\dots (33)$$

脱窒反応の見かけの活性化エネルギー  $E_a$  は 26 kcal/mol と求められる. しかし厳密に考察すれば装置(I)では Fig. 1b に示したように昇温および冷却過程の熱履歴によつて脱窒反応と析出反応が起こり, とくに加熱温度に到達後ただちに炉冷した加熱時間 0 hr の場合に影響が大きく, 供試料の窒素分析値と異なっているのは

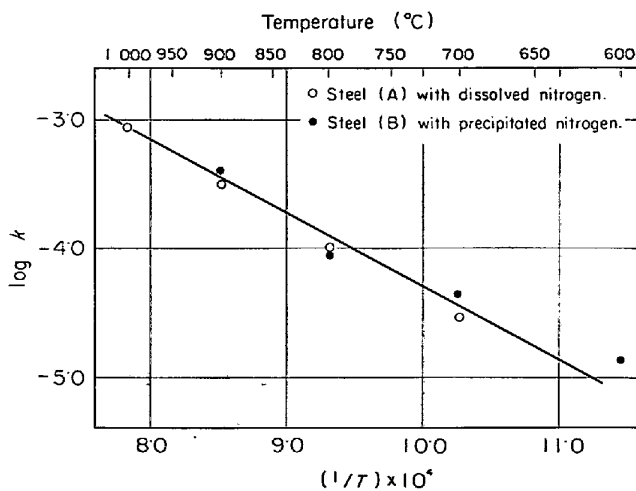


Fig. 12. Arrhenius plot of rate constant,  $k$  of hydrogen hot extraction from steels (A) and (B) (apparatus I)

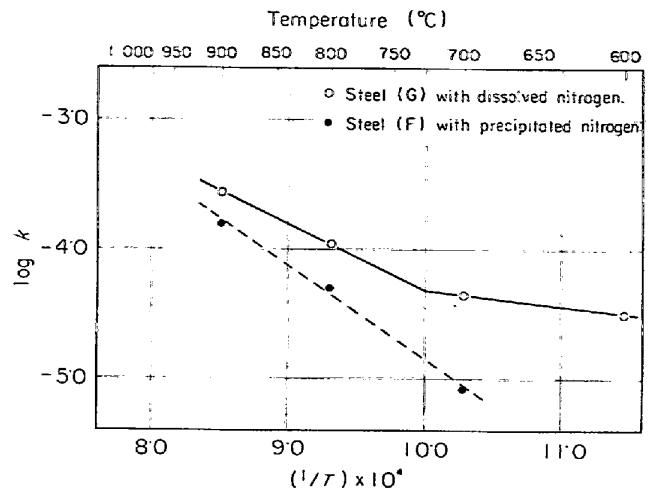


Fig. 13. Arrhenius plot of rate constant,  $k$ , of hydrogen hot extraction from steels (F) and (G) (apparatus I).

これによるが, 結果として装置 (I) で求めた Fig. 12 の結果は, 窒素を固溶させた試料Aに昇温および加熱抽出時に窒化物の析出が起こり窒化物をあらかじめ析出させた試料Bとの相違が減殺され, また見かけの脱窒反応速度定数  $k$  の決定においても誤差要因となつている. このような誤差要因を除くために Fig. 2 b のような熱履歴のえられる装置 (II) での実用鋼 F および G の結果 (Fig. 4 および Fig. 6) から同様に Fig. 13 がえられる. Fig. 11 と異なつてこの図では窒化物窒素と固溶窒素の間には総括脱窒反応の速度定数  $k$  に差が認められ, また  $700^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$  の温度範囲での見かけの活性化エネルギーは, それぞれ 33 kcal/mol, 24 kcal/mol と求められる. すでに指摘したように窒素を固溶させた試料 A, G でも脱窒反応とともに窒化物の析出も生じており, 平衡論的に析出物窒素と固溶窒素を分別定量することは不可能であるが, 両者の脱窒反応の見かけの速度定数および見かけの活性化エネルギーの違いは, 実験結果の速度論的取り扱いでこの両者を分別定量の可能性を示唆している. M. HUDSON<sup>11)</sup>の結果では  $1300^{\circ}\text{F} (705^{\circ}\text{C})$  で  $k$  がもつとも大きく  $1200^{\circ}\text{F} (649^{\circ}\text{C})$  および  $1400^{\circ}\text{F} (760^{\circ}\text{C})$  では, これより低い値が得られており, これについて彼は表面反応律速としながらも窒素の拡散速度がオーステナイト中よりもフェライト中のほうが速いことによると説明しているが, 著者らの結果では  $1/T$  に対してほぼ直線的に推移している. 一方, 鋼中の窒素量に対して Al 量が非常に多い試料 D, E および H では通常の Al 含有量の試料の脱窒挙動と異なつており, 脱窒反応の見かけの速度定数  $k$  を試料中の Al と N のモル比  $[Al]/[N]$  に対してプロットすると Fig. 14 がえら

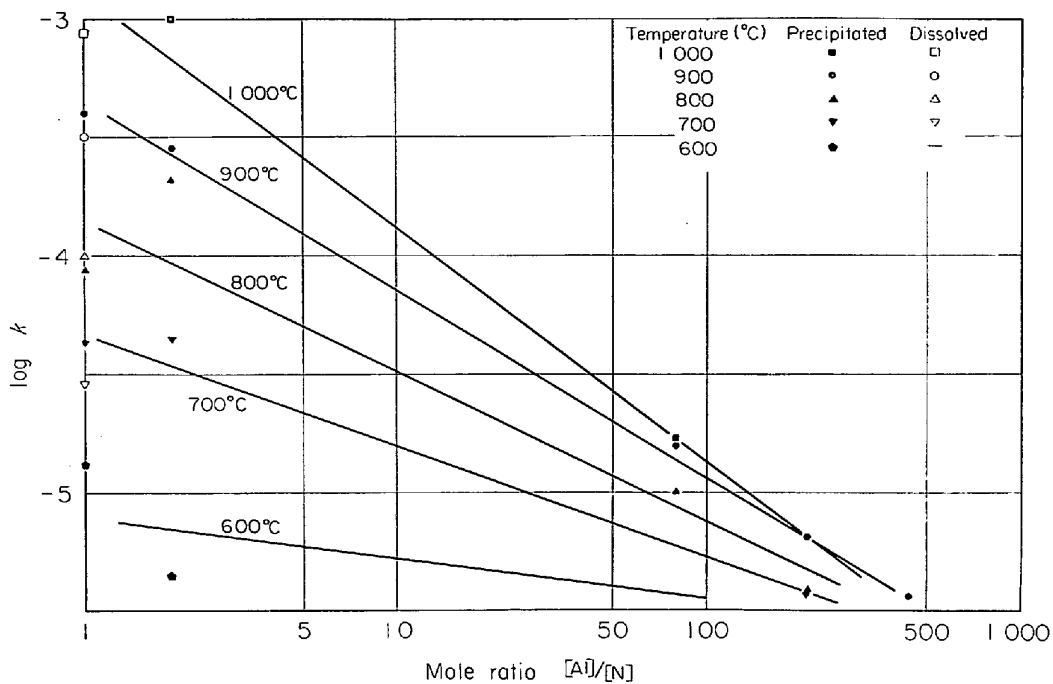
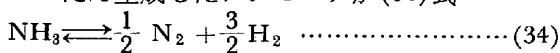


Fig. 14. Logarithm of rate constant of hydrogen hot extraction as a function of mole ratio [Al]/[N] in steels.

れる。この  $k$  は  $k_1$ ,  $k_2$  および  $k_3$  の相対的な大きさによつてその実質的な内容が異なり、(9)式の場合に  $k_1 k_3 / (k_1 + k_2)$ , (10)式の場合に  $k_1$ , そして(11)式の場合に、 $k_1 k_3 / (k_2 + k_3)$  および  $k_1 k_2 / (k_2 + k_3)$  である。 $k_3$  は同一粒度では一定と考えてよいのでモル比 [Al]/[N] によつて  $k_1$  と  $k_2$  が大幅に変化し鋼中 AlN が安定化しているといえよう。最近の研究<sup>14)15)</sup>で鋼中の [Al]/[N] が非常に大きい場合に化学的に安定な Al の窒化物および酸窒化物ができることが見い出されており、著者らの結果と一致している。試料 D, E および H の実験結果 (Fig. 8) で窒素の回収率が 100% を大幅に上回る結果がえられたが、これは化学的な分析法で回収できない酸窒化アルミニウムの窒素が水素還元で回収されたものと推測される。

Fig. 3~7 で加熱抽出温度が高くなり加熱時間が長くなると窒素の回収率が急激に低下するのが認められるがこれはいつたん生成したアンモニアが(34)式



によつて分解し、生成した  $\text{N}_2$  が著者らの装置では回収されないことによる。

以上のように鋼中の窒化物窒素と固溶窒素の水素加熱時の挙動について著者らの結果は OELSEN<sup>6)</sup>や DULSKI<sup>7)</sup>のえた結果と全く異なつていますが、この原因については明確でないが、彼らが鋼中から抽出分離した窒化物を水素中で加熱し 800°C 以上でもほとんど分解しない

ことにこの方法の基礎を見い出していること——著者らも化学的に合成した AlN は 900°C の水素加熱でも安定なことを確認している。——および彼らの AlN を含む鋼についての分別定量値が供試料中の窒素の最初の存在状態と水素加熱抽出時の熱履歴の影響を受けた準平衡的な値を示しているのではないかということが指摘されよう。

### 5. 結 言

Al および窒素を含む鋼試料を水素雰囲気中で加熱し雰囲気中にアンモニアとして除去される窒素および鋼中に残留する窒素を定量し、つぎの結果を得た。

(1) あらかじめ溶体化処理した試料では窒素の一部はアンモニアとして雰囲気中に逸散するが、800°C 以下の温度では 3 hr 加熱後でもかなりの窒素が試料中に残留している。

(2) (1)の試料を一定時間抽出加熱後、試料中に残留している窒素の 80% 以上は AlN として析出している。すなわち抽出加熱時に AlN の析出反応が進行しており、この AlN の析出は 400°~500°C から認められる。

(3) 最初から鋼中に AlN として析出している窒素も 600°C 以上の加熱抽出で固溶拡散し試料表面でアンモニアとなる

(4) [Al]/[N] の非常に大きな試料では Al の窒化物は非常に安定である。

(5) 以上の挙動は反応速度論的考察から説明される。

(6) したがって Al および窒素を含む鋼試料を水素雰囲気中加熱によつて窒化物窒素と固溶窒素に分別することは不可能である。

(7) 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にはこの方法は有効である。Ti や Zr の窒化物などがこれに該当すると考えられ、引き続き検討の予定である。

#### 文 献

- 1) H. F. BEEGLY: Anal. Chem., 21(1949), p. 1513~1519
- 2) W. C. LESLIE, R. L. RICKETT, C. L. DOTSON, and C. S. WALTON: Trans. Amer. Soc. Metals, 46(1954), p. 1470
- 3) R. H. GOODENOW: Trans. Amer. Soc. Metals, 59(1966), p. 804
- 4) 市山, 小泉, 吉田, 渡辺, 西海: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1229
- 5) 花井, 竹本, 水山, 佐直: 鉄と鋼, 57(1971), p. 386
- 6) W. OELSEN and K. H. SAUER: Arch. Eisenhüttenw., 38(1967), p. 141
- 7) T. R. DULSKI and R. M. RAYBECK: Anal. Chem., 41(1969), p. 1025
- 8) J. D. FAST and M. B. VERRIJP: JISI, 176 (1954), p. 24
- 9) P. GRIEVESON and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 604
- 10) G. J. W. KOR and J. F. van RUMPT: JISI., (1969), p. 1377
- 11) R. M. HUDSON: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 1138
- 12) P. M. STROCCHI, A. MELANDRI and A. TAMBA: Arch. Eisenhüttenw., 38(1967), p. 135
- 13) 大岩正芳: 反応速度計算法 (1964), p. 136 [朝倉書店]
- 14) 川村, 大坪, 後藤, 宿谷: 鉄と鋼, 56(1970), S 541
- 15) 成田, 牧野: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1006