

© 1982 ISIJ

論 文

水素気流中加熱抽出法による鋼中窒素抽出カーブ の速度論的考察

大坪孝至*・宮坂明博*²

A Kinetic Discussion on Nitrogen Extraction Curve Obtained by Using Hydrogen Hot Extraction Technique

Takashi OHTSUBO and Akihiro MIYASAKA

Synopsis :

Nitrogen extraction curve obtained by the hydrogen hot extraction (HHE) technique was discussed from a view point of diffusion of nitrogen in steel.

By a numerical analysis, a theoretical temperature-extraction curve was obtained on the assumption that the rate-determining reaction was the diffusion of dissolved nitrogen in steel and by using the measured particle size of the test sample and the heating rate of the routine HHE analysis as a base of the calculation. And the time required for extraction of nitrogen at different temperature was calculated. The theoretical curve was very similar to the one obtained by the experiment.

It was proven that the particle size and the heating rate, which had been adopted for the routine HHE analysis, were satisfactory for the HHE differential determination between free nitrogen and precipitated nitrogen in steel.

1. 緒 言

鋼中の窒素を窒化物窒素とフリー窒素（固溶窒素+窒化鉄）とに分別して定量する方法として、水素気流中加熱抽出法（Hydrogen Hot Extraction, 以下 HHE と略記する）が有効であることを報告¹⁾した。

前報¹⁾において、HHE 法におけるフリー窒素の加熱抽出開始温度は試料表面の酸化物被膜が水素によつて還元され清浄な鉄表面が現れる温度に対応することを理論的考察により示した。また各窒化物の加熱抽出開始温度が鋼中各窒化物の窒素ポテンシャルによつて決定されることを理論的考察と実験によつて示した¹⁾。

ところで、反応の律速段階が鋼中フリー窒素定量的場合には窒素拡散過程であり、窒化物窒素定量的場合には窒化物の固溶反応であるので、フリー窒素を窒化物窒素と分離して定量するには窒化物の析出反応あるいは固溶反応が起こる温度以下で完全にフリー窒素を抽出除去できるように試料粒度および加熱炉昇温速度の条件を設定することが必要である。また窒化物窒素の相互分離定量のためには窒化物から固溶した窒素が試料中を表面まで拡散する過程が律速段階とならないように条件選定をする必要がある。前報¹⁾では、窒化アルミニウムを溶体化

（フリー窒素化）させる熱処理をおこなつた試料を用いて窒素抽出曲線が最適になるように試料粒度および昇温速度を決定した。

本報では切削された微細な試料粒内の固溶窒素が粒内から表面へ移動するのに要する時間を鉄中の窒素の拡散係数から計算し、フリー窒素定量のために最適条件として前報で実験的に決めた試料粒度と昇温速度の妥当性について検討する。

2. 水素雰囲気中において一定の温度で加熱抽出した場合の抽出所要時間についての考察

2.1 基本的な考え方

鋼中窒素の拡散係数は Fig. 1 に示すように温度と共に上昇することが知られている²⁾。したがつて、HHE 反応による窒素抽出が試料中の窒素拡散によつて律速されるとすれば、HHE カーブのうち最も低温側のピークすなわちフリー窒素の抽出カーブが昇温速度と試料粒度の影響をうける可能性が最も強い。

前報¹⁾に述べたように、本分析法では Fig. 2 に示すような連続昇温法をとつているが、本章ではまず近似的に試料を水素雰囲気中で一定温度に保持したと仮定し、鋼中窒素が試料内部から表面へ拡散移動するのに要する

昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 12 月 18 日受付 (Received Dec. 18, 1981)

* 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (現:新日本製鉄(株)基礎研究所) (Products R & D Laboratories, now Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (Products R & Laboratories, Nippon Steel Corp.)

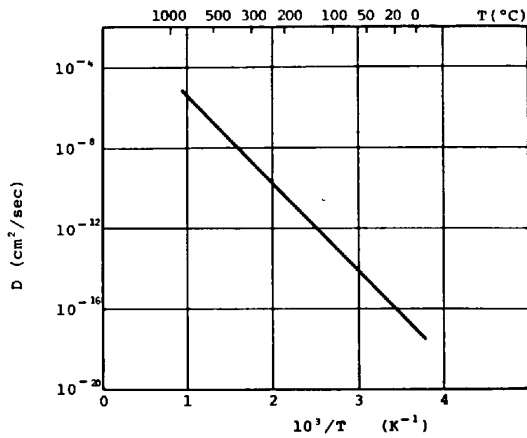


Fig. 1. Diffusion coefficient of nitrogen in steel²⁾.

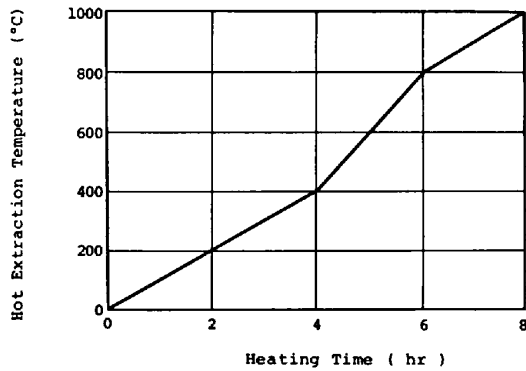


Fig. 2. Heating program.

時間を計算し、これを抽出カーブの横軸(温度)上で許容される誤差、例えば 10 deg に対応する時間誤差

$$\left[10 \text{ deg} \times \left(\frac{100}{60} \text{ deg/min} \right)^{-1} = 6 \text{ min} \right]$$

と比較して昇温速度と試料粒度の適否を論じることとする。

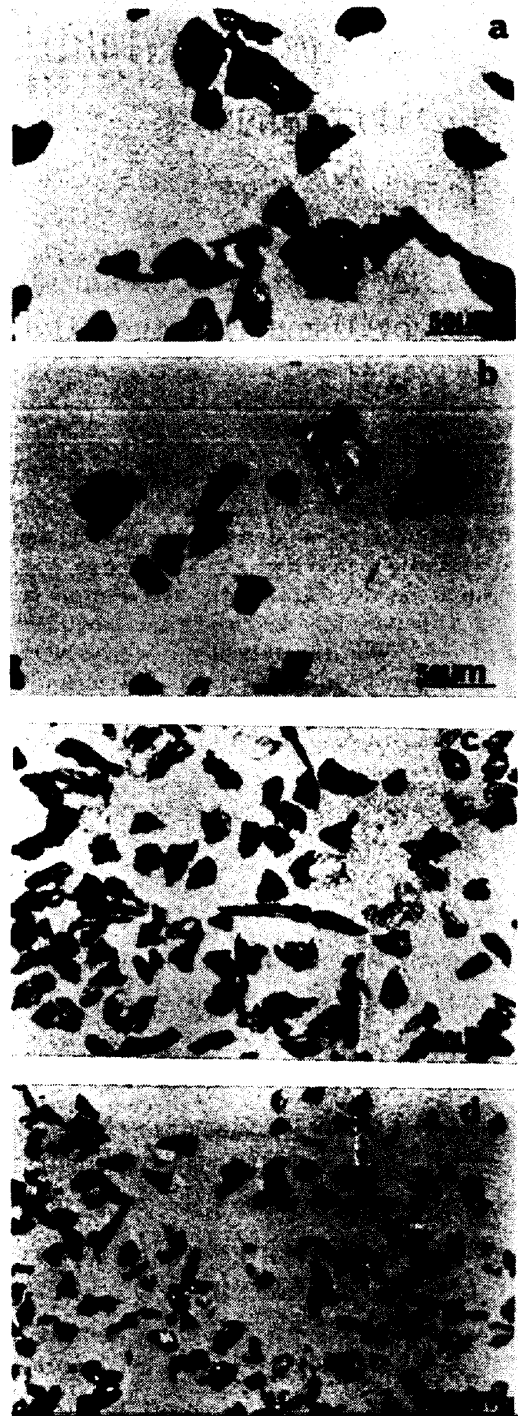
計算にあたって、試料形状を半径 20 μ、長さ 80 μ の円柱形と仮定した。これは、現在著者らが HHE 分析に供している試料のサイズ(ふるい目 25 μ~37 μ)とその形状(Photo. 1 参照)を考慮して、できるだけ実物に近くしかも計算が容易なように近似したものである。

2.2 計算の手順

一般に半径 a、長さ h の円柱のなかで (Fig. 3 参照) 任意の一点 (r, φ, Z) において、任意の時間 t における着目元素の濃度 C [=c(r, φ, z, t)⋯(1)] に関する Fick の第二法則は、(この場合 C が φ によらないので) 次式で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right) \dots\dots\dots (2)$$

温度一定すなわち拡散係数 D が一定の条件下で、初期の



a 200 mesh (74 μ)~350 mesh (44 μ)
 b 350 mesh (44 μ)~400 mesh (37 μ)
 c 400 mesh (37 μ)~500 mesh (25 μ)
 d 500 mesh (25 μ)

Photo. 1. Milled and sieved sample.

内部濃度分布が一様 (C=C₀, t<0), HHE 反応により試料粒表面で固溶窒素はアンモニアとなり水素気流で持ち去られるので表面窒素濃度がゼロ (C(表面)=0, t>0) の初期条件, 境界条件のもとで(2)式をとく³⁾と

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{32}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_m^2} \exp\left(-D \frac{\beta_m^2}{a^2} t\right)$$

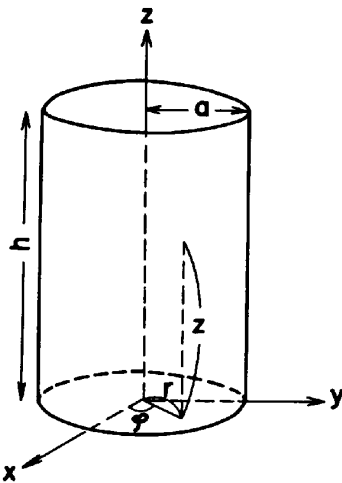


Fig. 3. Coordinates of cylinder calculation model.

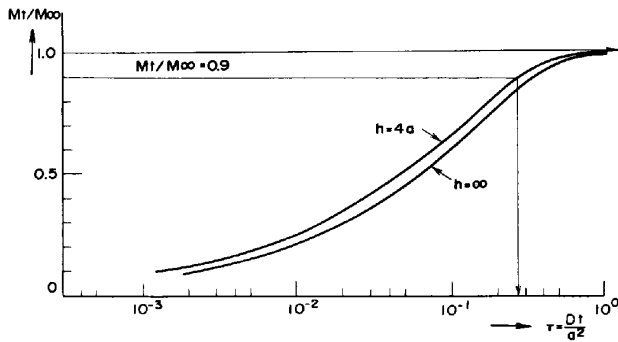


Fig. 4. Theoretical evolution curve (Cylindrical sample, a : radius, h : length).

$$\times \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-1)^2} \exp\left\{-D \frac{(2k-1)^2 \pi^2}{h^2} t\right\} \dots\dots (3)$$

ただし M_t ; 時刻 t までに円柱から抽出される元素の総量

M_{∞} ; 無限時間後までに抽出される元素の総量, すなわち初期に存在する総量に等しい.

β_m ; $J_0(x)$ の正の零点 ($J_0(x)$; 第1種0次の Bessel 関数)

a ; 円柱の半径

h ; 円柱の長さ

(3)式において, $h=4a$ あるいは $h=\infty$ と仮定すると Fig. 4 が得られる. 本図と各温度における鋼 (Fe (α)) 中空素拡散係数を与える式²⁾

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \dots\dots (4)$$

ただし $D_0 = 0.0066 \text{ cm}^2/\text{s}$

$$Q = 18.6 \text{ kcal/mol}$$

から, HHE 反応前に試料中に存在していた空素量の大部分 (例えば 90% あるいは 99%) を抽出するのに必要とされる時間を算出することができる. Fig. 4 において, たとえば, 直線 $M_t/M_{\infty} = 0.90$ と $h=4a$ の円柱

Table 1. Time required for diffusion and evolution of nitrogen. (Sample size : $a=20 \mu$, $h=4a$) (s)

Temperature (°C)	D (cm ² /s)	t_1 (s) ($M_t/M_{\infty}=0.99$)	t_2 (s) ($M_t/M_{\infty}=0.9$)
250	1.12×10^{-10}	21 065	9 640
300	5.34×10^{-10}	4 424	2 024
400	6.04×10^{-9}	391	179
500	3.65×10^{-8}	65	30
600	1.46×10^{-7}	16.2	7.4
800	1.08×10^{-6}	2.2	1.0

についてのカーブとの交点の X 座標 τ を読みとる. 一方, 着目する温度における D の値を (4) 式から求め, τ , a と共に次式に代入すれば 90% 抽出するのに必要な時間が求められる.

$$t = \frac{a^2}{D} \cdot \tau \dots\dots (5)$$

Fig. 4 から, $h=4a$ のとき $M_t/M_{\infty}=0.9$ を与える τ は 0.27, また $M_t/M_{\infty}=0.99$ を与える τ は 0.59 と求められるから, (4), (5) 両式により, $M_t/M_{\infty}=0.90$ の場合の抽出所要時間 t_1 , および $M_t/M_{\infty}=0.99$ の場合の抽出所要時間 t_2 はそれぞれ (6) 式および (7) 式で求められる.

$$t_1 = \frac{a^2}{D} \cdot 0.27$$

$$= a^2 \times 4.09 \times 10 \exp\left(\frac{9361}{T}\right) \dots\dots (6)$$

$$t_2 = \frac{a^2}{D} \cdot 0.59$$

$$= a^2 \times 8.94 \times 10 \exp\left(\frac{9361}{T}\right) \dots\dots (7)$$

同様にして, $h=\infty$ の場合に, $M_t/M_{\infty}=0.90$ と $M_t/M_{\infty}=0.99$ に対応する抽出所要時間 t_3, t_4 はそれぞれ (8) 式および (9) 式で求められる.

$$t_3 = \frac{a^2}{D} \cdot 0.37$$

$$= a^2 \times 5.60 \times 10 \times \exp\left(\frac{9361}{T}\right) \dots\dots (8)$$

$$t_4 = \frac{a^2}{D} \cdot 0.74$$

$$= a^2 \times 1.27 \times 10^2 \times \exp\left(\frac{9361}{T}\right) \dots\dots (9)$$

2.3 計算結果とその考察

$a=20 \mu$, $h=4a$ の円柱状試料に対して, $M_t/M_{\infty}=0.99$ および $M_t/M_{\infty}=0.9$ の場合の t の計算値を Table 1 に示す.

2.1 で述べたように, HHE 抽出カーブの横軸上で仮に 10 deg の誤差を許容するとすれば, 抽出のおくれすなわち試料中の拡散時間として 6 min (400~800°C では昇温速度が大きいため 3 min) を許容できるが, Table

1 から許容温度誤差範囲内で $M_t/M_\infty=0.99$ を期待できるのは 400°C 以上の温度の場合である。しかし、温度誤差に見合つて $M_t/M_\infty=0.9$ とすれば、 300°C と 400°C の中間 (約 360°C) 以上の加熱温度で十分となる。このことは、鋼中のフリー窒素は 400°C までに、その 90% 以上が抽出されることを示唆している。また、 500°C 以上での拡散時間が非常に短く、許容温度誤差に見合う許容拡散時間 (360s または 180s) に対して十分に短いことから、窒化物窒素を抽出する温度範囲 (500°C 以上) においては拡散反応が律速段階ではないといえよう。以上の計算は、 $a=20\mu$ と仮定しておこなつたが、一般に $a\mu$ の場合には、 t は (5) 式から

$$t = t_{20} \cdot \left(\frac{a}{20}\right)^2 \dots\dots\dots (10)$$

で与えられる。ただし t_{20} は 20μ での拡散時間。

3. 等時昇温 HHE 反応の場合の抽出カーブについての考察

3.1 基本的な考え方

前章では試料を一定温度で加熱すると近似して初期窒素量の大部分 (90% または 99%) が抽出されるに要する時間を考察した。本章では、前報¹⁾の実験方法に合わせて等時昇温加熱した場合に、試料中での窒素拡散が律速段階であると仮定して得られる理論抽出カーブを実験的に得られたカーブと対比して考察する。ただし、試料をいきなり高温で加熱すると試料中のフリー窒素が窒化物として析出する反応の影響が無視できなくなる。また試料中に析出物窒素を含む場合には、窒化物の固溶反応が律速段階となる。したがつて、この考察の対象は、試料中のフリー窒素が室温から約 400°C までの温度範囲で抽出される HHE カーブに限定される。

3.2 計算の手順

計算の手順を、一次元 (平板) の試料を例として以下に述べる。

本章の考え方では、時間とともに温度したがつて拡散係数が変化するため拡散方程式を解析的に解くことができない。したがつて差分法によつて数値的に解く。

一次元の拡散方程式は次式で与えられる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots\dots\dots (11)$$

これを Fig. 5 に示すような、要素 i における差分方程式に書き換えると、次式が得られる。

$$\frac{C_i^* - C_i}{\Delta t} = D(t) \frac{C_{i+1} + C_{i-1} - 2C_i}{\Delta x^2} \dots\dots\dots (12)$$

$$C_i^* = C_i + \frac{D(t) \Delta t}{\Delta x^2} (C_{i+1} + C_{i-1} - 2C_i) \dots\dots (13)$$

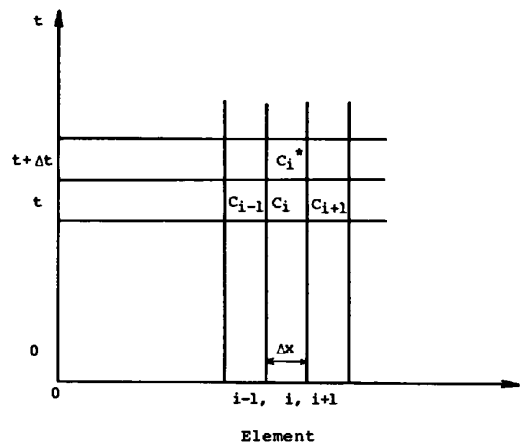


Fig. 5. Element map of one-dimensional diffusion.

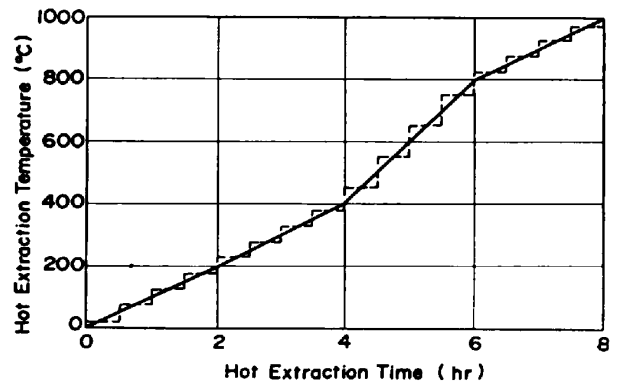


Fig. 6. Example of stepwise heating program.

- ただし、 C_i : 時刻 t における要素 i の窒素濃度
- $C_{i\pm 1}$: 時刻 t における要素 $i\pm 1$ の窒素濃度
- C_i^* : 時刻 $t + \Delta t$ における要素 i の窒素濃度

連続的な等時昇温 (Fig. 2) に代えて、Fig. 6 に示すような階段状昇温を仮定し、初期条件 (内部の濃度分布は一様、 $C=C_0$) と自由表面での境界条件 ($C=0$) を与えることにより、各要素の差分方程式を用いて、時刻 t までの (いかえるとある一定温度 $T^\circ\text{C}$ まで加熱したときまでの) 抽出窒素量の全窒素量に対する割合は次式で求められる。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N \Delta x \cdot C_i(t)}{N \cdot C_0} \dots\dots\dots (14)$$

ただし、 N ; 分割する要素の数

3.3 計算結果とその考察

半径 $a=20\mu$ 、長さ $l=80\mu$ の円柱形試料と仮定し、抽出開始温度を 0°C 、 100°C 、 200°C 、 250°C 、 300°C とそれぞれ仮定して計算を行つた。半径方向の分割数 $N_1=20^\dagger$ 、軸方向の分割数 $N_2=80$ の場合の計算結果を

[†] 分割数を $N=10, 20, 40, 80$ と変化させてそれぞれの抽出開始温度について計算した結果、 $N=20$ 以上では抽出カーブの N による変化は 1 deg 以下で無視できる。

Table 2. Chemical composition (%).

Sample	C	Si	Mn	Al	N	Heat treatment
Fe-N	0.0024	<0.001	<0.001	—	0.0116	As cast
Fe-Al-N	0.0054	0.19	0.59	0.053	0.0117	1350°C, water quenched milled, sieved (200~300 mesh), → 1350°C, 2 hr, water quenched

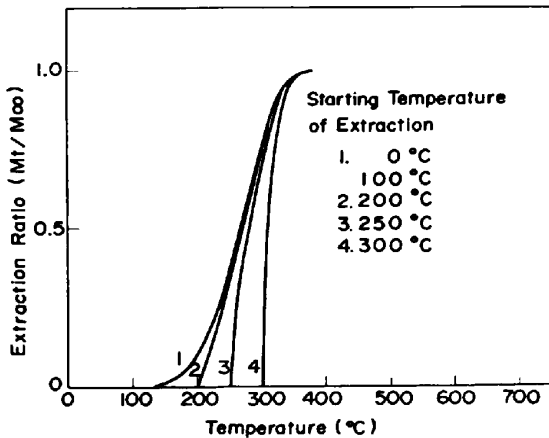


Fig. 7. Theoretical extraction curve for cylindrical sample (radius : 20 μm, length : 80 μm).

Fig. 7 に示す

本図から

1) 抽出開始温度を 0°C と仮定した場合の抽出カーブは 100°C から抽出が開始されると仮定した場合の抽出カーブと変わらない。

2) 試料中窒素がほぼ全量 (99%) 抽出される温度は抽出開始温度によらず、ほぼ一定値 (350°C) である。

また、本図において抽出開始温度を 100~300°C の間でかえると抽出カーブ (計算値) の形状が変化するが、実験で得られるカーブはすべて抽出開始が約 250°C となつて¹⁾いる。これは、試料表面の酸化物被膜が約 250°C で水素によって還元されて、アンモニア生成反応の触媒として必要な清浄鉄表面が現出する反応によつて窒素 (アンモニア) 抽出開始温度が決定されることで説明される¹⁾。

つぎに、抽出開始温度を 250°C と仮定し、試料を半径が 20 μm, 50 μm あるいは 100 μm の円柱形と仮定して得られる抽出カーブの計算値を Fig. 8 に示す (半径方向分割数 $N_1=20$, 軸方向の分割数 $N_2=80$, $\Delta t=1$ s)。Fig. 8 には、計算による抽出カーブと共に、Table 2 に組成等を示す Fe-N 系試料および Fe-Al-N 系試料 (切削加工後再び焼鈍し加工の影響を除去したもの) についての実験で得られた抽出カーブ²⁾も図示した。本図から明らかのように

1) Fe-N 系試料 (試料粒度 74 μm 以下) の実験カーブが、半径 50 μm 長さ 200 μm の円柱形試料と仮定して

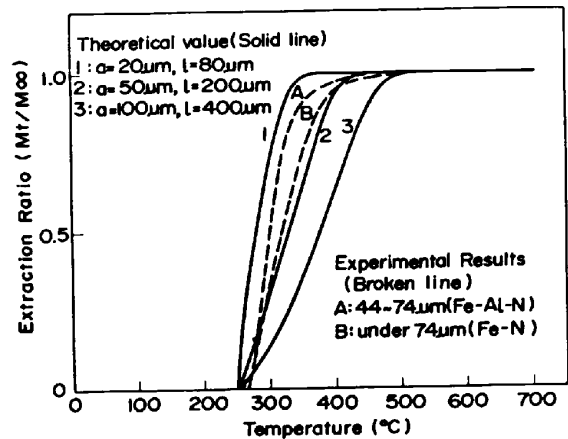


Fig. 8. Comparison of experimental evolution curve and theoretical curve.

得られる計算カーブと非常によく一致しており、また 2) Fe-Al-N 系試料 (試料粒度 44~74 μm) の実験カーブが、半径 20 μm と 50 μm の両円柱形試料の計算カーブの中間に位置しており、カーブの全体的形状も計算値とよく合致している。

以上のことは、鋼中フリー窒素の抽出カーブ形状が試料中窒素の拡散移動のための時間によつて決定されるとする前提が正しいことを証明するものである。またフリー窒素の抽出反応が、窒化物析出反応あるいは窒化物固溶反応による妨害を受ける温度以下で完了されることが必要であるが、両試料とも 90% 抽出完了温度が計算値とよく一致して 400°C 以下にあることは、鋼中 Ti, Nb, B 等の窒化物が 500°C 以上の温度ではじめて HHE 反応するという実験結果⁴⁾を考慮すると本 HHE 法の試料粒度と昇温プログラムとが目的にそつて適切に選択されていることを示している。

4. 結 言

水素気流中加熱抽出法による鋼中窒素状態別分析法で得られる抽出カーブに関して、試料中の窒素拡散速度から考察を加え次の知見を得た。

1) 現在実験に供している試料の粒度によれば、一定温度で HHE 反応をおこなわせる場合フリー窒素が試料表面へ拡散移動するのに要する時間は、400°C 以上では十分に短くなる。したがつて、現行の試料形状によれば、フリー窒素の抽出カーブの形状は試料中の拡散反応

律速できまるが、析出反応や固溶反応が起こる温度に到達する以前にフリー窒素の抽出を完了することが可能である。

2) 試料中フリー窒素が拡散律速で抽出されるという前提で、現行の試料粒度と昇温プログラムのもとで抽出カーブを計算によつて描いた。計算によるカーブと実験カーブとは非常によく合致し前提が正しいことを示している。

3) 現行の試料粒度と昇温プログラムは、鋼中フリー

窒素を析出物窒素と分別して定量するのに必要な物理化学的条件をそなえている。

文 献

- 1) 川村和郎, 大坪孝至, 森 隆: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 108
- 2) A. E. LORD and D. N. BESHES: Acta Metall., 4 (1966) 1659
- 3) E. W. JOHNSON and M. L. HILL: Acta Metall., 2 (1955) 99
- 4) 大坪孝至, 宮坂明博, 安田 浩: 鉄と鋼, 69 (1983) 1, p. 153