

© 1984 ISIJ

定温加熱・鋼中フリー窒素定量法における 微粉試料の時効と影響

技術報告

滝沢 佳郎*・畑 俊彦*・遠藤 芳秀*²

Aging of Powdered Sample and Its Influence on Free Nitrogen Analysis by Constant Temperature-Hydrogen Hot Extraction Method

Yoshiro TAKIZAWA, Toshihiko HATA and Yoshihide ENDO

Synopsis:

Determination of free nitrogen in steel by constant temperature-hydrogen hot extraction method was studied and optimum analytical conditions were established.

1) Lower measured values were obtained with samples that had passed for long time after powdering. 2) The result of 1) was considered to come from the fact that dissolved nitrogen in steel was locked to dislocations and/or formed cluster gradually, thus becoming difficult to be extracted. 3) Higher temperature of environment around samples accelerated these effects, so it must be avoided to heat powdered samples for washing and drying. 4) It is necessary to analyse samples of finer powders soon after powdering. 5) When the sample was analysed under these analytical conditions, free nitrogen could be fully extracted at 400°C.

1. 緒 言

最近、鋼中フリー窒素の分析法として湿式法にかわり直接加熱抽出法が用いられるようになった。これは試料を粉体化して水素気流中で加熱し、フリー窒素をアンモニアとして抽出し定量する方法である。この方法は試料の溶液化等を行わずに直接フリー窒素を抽出できるため操作が簡潔であり、湿式法に比較して誤差要因が少ない。試料の加熱方法として等時昇温法と定温加熱法があり、前者はフリー窒素だけでなく窒化物の分別定量も可能なすぐれた方法である¹⁾²⁾。後者は抽出温度が一定のため分別定量は不可能であるがフリー窒素分析法としては操作性のよい実用的な方法である。筆者らはさきに HEADRIDGE らによつて提案された定温加熱法³⁾の検討結果を報告したが⁴⁾、その後定温加熱法を用いた報文もみられるようになった。例えば横井らは定温加熱法を用いて窒化物とクリープ性質との関連を研究している⁵⁾。しかしながら定温加熱法はすでに筆者らが指摘したように試料粉体化後の経時変化により分析値が低値を示す傾向があり、正確さの点で若干の問題を含む方法であった。本報告ではこの問題を解決するための検討考察を行い、定温加熱法の適切な分析条件を確立した。

2. 実 験

2.1 装 置

英国 Polaron 社製フリー窒素定量装置 CA-700 を用いた。Fig. 1 に概要を示す。

2.2 用いた試薬

使用した溶液類は以下の要領で作成した。

- (1) 標準溶液：塩化アンモニウム 3.821 g を 140°C で乾燥し水で 1000 ml に希釈する。
- (2) 緩衝溶液：トリエタノールアミン 162.5 g を純

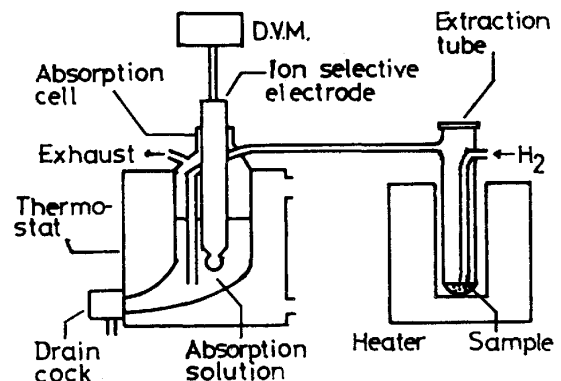


Fig. 1. Schematic diagram of free nitrogen determiner.

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 8 月 31 日受付 (Received Aug. 31, 1984)

- * 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (現: 川鉄テクノリサーチ(株)総合検査・分析センター水島事業所 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp., Now Mizushima Branch, Chemical Analysis and Physical Testing Center, Kawasaki Steel Techno-Research Corp., 1 Mizushimakawasakidori Kurashiki 712))
- *² 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (現: 川鉄テクノリサーチ(株)総合検査・分析センター) 工博 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp., Now Chemical Analysis and Physical Testing Center., Kawasaki Steel Techno-Research Corp.)

水 800 ml に溶解し、塩酸 100 ml を加えた後、水で 2000 ml に希釈する。

(3) 吸収溶液：100 ml のメスフラスコに緩衝溶液 50 ml 及び標準溶液の 100 倍の希釈溶液 5 ml を加え、水で希釈する。

2.3 分析方法

試料 0.5~1.0 g を計り取り抽出管に入れアルゴンガスで 1~2 min 間パーズする。水素ガスに切換え、抽出管をあらかじめ昇温した加熱器に装入する。フリー窒素はアンモニアとして吸収槽に導かれ吸収溶液に吸収される。イオン電極で電位を測定し検量線を用いて窒素量に換算し、ブランク値を補正してフリー窒素量を算出する。抽出時間は 1~2 h である。アルゴン及び水素ガス流量は 140 ml/min とした。

2.4 供試料

試料は板材、丸棒などを金鋸を用いて粉体化し、30、60 及び 80 メッシュの篩を用いて分級し、通常は 80 メッシュ (177 μm) 以下の試料を実験に供した。実験用試料の化学組成を Table 1 に示す。

3. 結果及び考察

3.1 試料粒度の影響

Fig. 2 に示すように試料調製後長時間経過した試料はフリー窒素抽出時に低値を示す傾向がある。実験条件としては試料調製後の経過時間が異なるだけであるから、何らかの時効が生じて低値の原因になったと考えられる。この現象が実際作業においてどのような影響を与えるか確認するため、まず試料粒度との関係を調べた。試料重量が同じであれば試料粒度が小さいほど反応表面積は大きくなるのでフリー窒素は抽出されやすくなる。しかし試料調製時の作業性を考えると、現場分析では 80 メッシュ (177 μm) 以下が限界であろう。ここでは実用的な粒度レベルでの時効の影響を調べるため、250~590 μm, 177~250 μm 及び 177 μm 以下の試料を用いて試料調製後の経過時間と抽出量との関係を求めた。その結果、Fig. 3 で明らかのように 1 日経過後の試料、25 日経過後の試料とも抽出量は粒度に依存し、粒度が大きいほど抽出量が少ない。また、25 日経過した試料は 177

Table 1. Chemical composition of samples.

Sample No.	Component (%)							
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	N as AlN
72A	0.39	0.25	0.69	0.020	0.029	0.007	0.0054	0.0006
200A	0.35	0.21	0.71	0.019	0.016	0.020	0.0068	0.0023
No.3	0.38	0.22	0.72	0.020	0.016	0.019	0.0073	0.0022
No.17	0.04	0.02	0.59	0.073	0.005	0.019	0.0139	0.0017
No.20	0.04	0.01	0.60	0.015	0.005	0.018	0.0120	0.0018

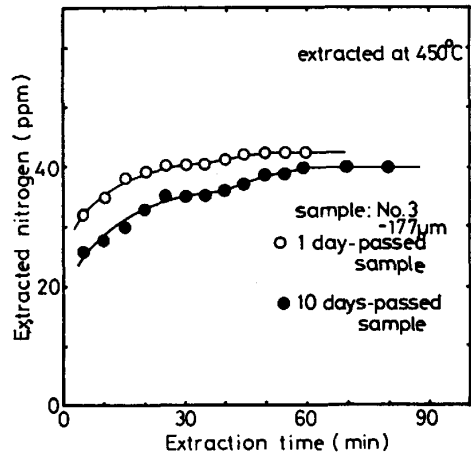


Fig. 2. Effect of passed-time after sample preparation on free nitrogen extraction.

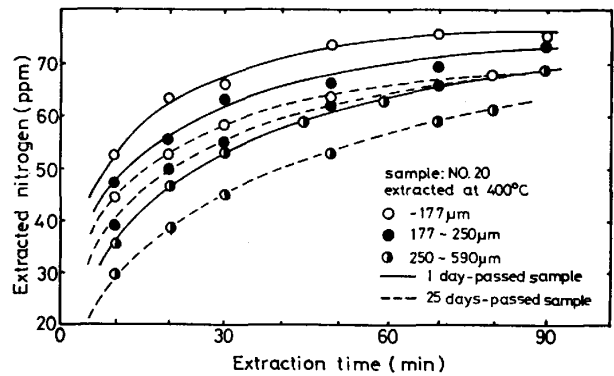


Fig. 3. Effect of passed-time after sample preparation and particle size of sample on free nitrogen extraction.

μm 以下の試料では 1 日経過した試料より抽出時間 70 min の時点で約 10 ppm 低く、これは 1 日後の 177~250 μm の試料よりも抽出量が少ない。他の 2 粒度についても 25 日経過した試料は低値を示した。このように低値を示す原因は粒度のほかに時効の影響が強く現れており、分析に際しては粉体化後直ちに加熱抽出する必要がある。

3.2 環境の温度の影響

このように粉体化試料が時効を示す原因の一つとして薄板材の歪み時効と同様に固溶窒素の転位への固着が考えられる。これによれば試料調製後の経過時間だけでなく、試料の置かれた環境の温度も影響する。実作業では試料の洗浄、乾燥の後分析に供するので、乾燥器あるいはブロワーによる温風乾燥を行つた場合、熱の影響を受ける可能性がある。そこで約 100°C で 20 min 間程度の加熱を行い影響を調べた。結果を Fig. 4 に示す。試料調製後直ちに 400°C で抽出した試料と、調製後 105°C で 30 min 間加熱した後に 450°C で抽出した試料

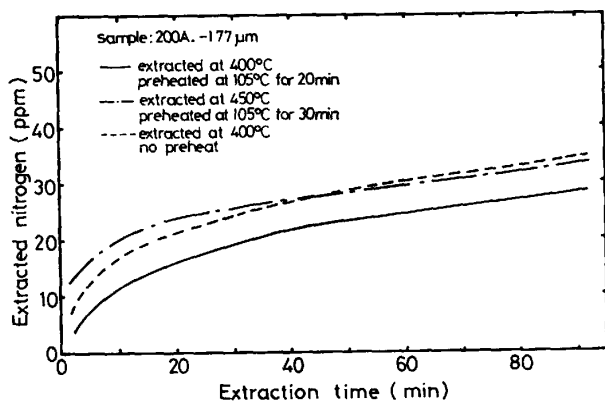


Fig. 4. Effect of extraction temperature and preheat temperature on free nitrogen extraction.

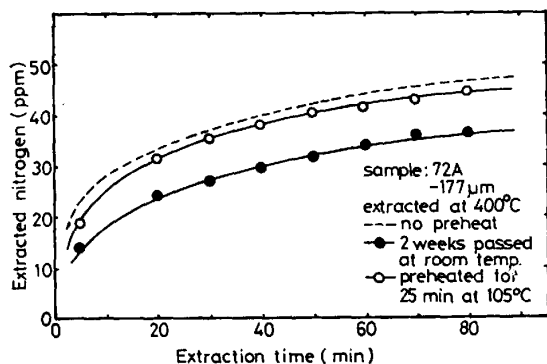


Fig. 5. Effect of passed-time after sample preparation and preheat temperature on free nitrogen extraction.

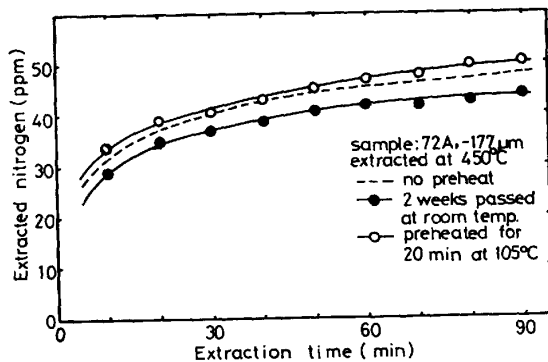


Fig. 6. Effect of passed-time after sample preparation and preheat temperature on free nitrogen extraction.

はほぼ同じ抽出曲線を示した。しかし、調製後 105°C で 20 min 間加熱した後に 400°C で抽出した試料は抽出時間 60 min の時点で前二者に比較して 5 ppm 程度低値を示した。この結果から、分析前の加熱は低値の原因となりうることを、抽出温度によつては加熱の影響が現れないことが明らかとなった。

Fig. 5 及び Fig. 6 は別試料で同様の実験を行った結果であるが、ここでは歪み時効についての HUNDY の

式⁶⁾

$$\log(t_r/t) = 4000(1/T_r - 1/T) - \log(T/T_r)$$

T_r : 室温, T : 高温, t_r : T_r での放置時間, t : T での放置時間

から 100°C で 20 min 間経過するのと同じ時効を与えるとされた 21°C で 2 週間経過した試料を、約 100°C で約 20 min 間加熱した試料と同時に分析して比較を行った。Fig. 5 は粉体化直後の試料、試料調製後室温(21°C)で 2 週間経過した試料及び調製後 105°C で 25 min 間加熱した試料を抽出温度 400°C で分析し、抽出曲線を比較したものである。粉体化後直ちに分析した試料に対し、加熱した試料は若干の低値を示したが、室温で 2 週間経過した試料は 10 ppm 程度低値を示し、より強く時効の影響を受けた。Fig. 6 は抽出温度を 450°C とし、同じ実験を行った結果である。105°C で 20 min 間加熱した試料は時効の影響が現れていないが、室温で 2 週間経過した試料は粉体化後直ちに分析した試料に対して 5 ppm 程度低値を示した。以上の結果から明らかなように、分析前に加熱した試料については、抽出温度 400°C、450°C と同じ結果を示した。また、これら試料の加熱条件は 100°C、20 min 間よりも少し強いものであり、HUNDY の式によれば 21°C で 2 週間経過した試料よりも強く時効の影響が現れるはずであるが、実際には後者に強く時効の影響が現れている。従つて時効の原因としては固溶窒素の転位への固着以外の要因も関係していると思われる。

3.3 最適条件における分析

以上の結果から、定温加熱法によるフリー窒素抽出の最適条件は、試料を粉体化後直ちに、できるだけ粒度の小さい試料を分析することになる。このとき試料の洗浄、乾燥には熱を加えないようにする。この条件下での抽出温度の影響を Fig. 7 に示す。試料粒度は 177 μm 以下とし、抽出温度は 400、450、500、及び 550°C とした。図から明らかなように抽出温度にかかわらずすべて 60 min でほぼ抽出が終了し、分析値に差は生じなかつた。このように分析条件を整えることで 400°C 程度でも時効の影響を受けずに分析可能なことが明らかとなった。

ちなみに、フリー窒素抽出後の試料についてブロム・エステル法により AIN を分析した結果を Table 2 に示す。フリー窒素抽出条件は異なるが同一母材からサンプリングした試料間では差のない値が得られた。Table 1 の値と比較しても差がない。これは試料が微細なためフリー窒素の抽出速度が十分に早く、300°C で析出する AIN の生成が無視できる程度になつて

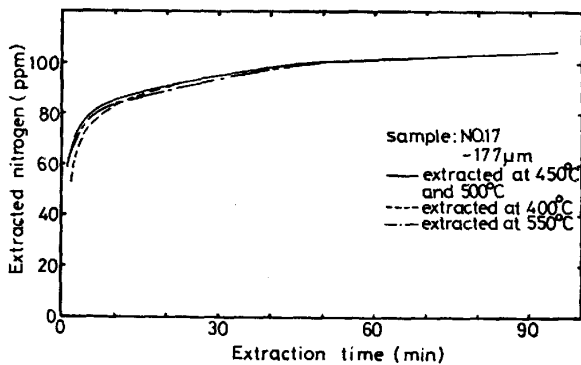


Fig. 7. Effect of extraction temperature on free nitrogen extraction of fresh samples.

Table 2. Analytical results of N as AlN in samples after free nitrogen extraction.

Sample	Extract. temp. (°C)	Preheat	N as AlN (ppm)
No.17	400	none	18
No.17	450	none	14
No.17	500	none	14
No.17	550	none	16
72A	400	2 weeks, room temp.	6
72A	400	105°C, 25 min	4
72A	450	none	6
72A	450	2 weeks, room temp.	6
72A	450	105°C, 20 min	8
200 A	400	105°C, 20 min	22
200 A	450	105°C, 30 min	21
200 A	400	none	24

いることを示すと考えられる。

3.4 時効の原因について

本分析方法の原理から、時効の原因として試料表面の汚染と、固溶窒素の拡散が抑制されることの二点が考えられる。前者は反応表面積の減少を意味する⁸⁾ので直接抽出速度の低下に結びつく。しかし、時間の経過によって増加する表面汚染は表面酸化以外になく、これは水素気流中での加熱で還元除去される。従って表面汚染が時効を与えることは考え難い。固溶窒素の拡散を抑制する

要因としては、コッレル効果、スネーク効果等の固溶窒素の転位への固着及びクラスターの生成が考えられる。塑性変形により多数の転位が試料中に生じていることから、固溶窒素は拡散して転位の周辺に集まりこれを安定化すると同時に自らも固定される。従って加熱抽出時に拡散が抑制されると思われる。しかしながら、3.2で述べたように転位への固溶窒素の固着だけでは説明できない実験結果があり、この点にクラスターの生成が関係しているのではないと思われる。

4. 結 言

定温加熱・鋼中フリー窒素定量方法における粉体試料の時効の影響について検討を行い、適切な分析条件を確立した。すなわち、試料粉体化後直ちにできるだけ粒度の小さい試料を分析に供する、試料の洗浄、乾燥に際しては熱を加えない。この条件に欠ける場合、分析値が低値を示す可能性がある。

文 献

- 1) 川村和郎, 大坪孝至, 森 隆: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1134
- 2) 川村和郎, 大坪孝至, 森 隆: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 108
- 3) J. B. HEADRIDGE and G. D. LONG: *Analyst*, 101 (1976), p. 103
- 4) 遠藤芳秀, 滝沢佳郎: 鉄と鋼, 67 (1981), S 1100
- 5) 横井 信, 新谷紀雄, 九島秀昭, 田中秀雄: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 982
- 6) 鋼材の性質と試験 (日本鉄鋼協会編) (1977), p. 282 [地人書館]
- 7) 大坪孝至, 宮坂明博: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 163
- 8) E. T. TURKDOGAN and P. GRIEVESON: *Electrochem. Science*, 114 (1967), p. 59