

熔融純鉄中の窒素の活量*

笠松 裕**・的場 幸雄***

Activity of Nitrogen in Liquid Pure Iron

Yutaka Kasamatsu and Sachio Matoba

Synopsis:

An experimental study was made on the equilibrium of liquid pure iron and the controlled atmosphere of N₂-A mixture or N₂ only in the range of nitrogen pressure up to 2.3 atm., in the temperature range of 1566°C to 1740°C, and the following results were obtained:

(1) The solubility of nitrogen in liquid pure iron does not obey the Sieverts' law, and the nitrogen-solubility deviates positively from this law.

(2) The equilibrium constant and the free energy change in the reaction which nitrogen dissolves in liquid iron are represented by the following equations:

$$\log K_N = -815/T - 0.819$$

$$\Delta F^\circ = 3,730 + 3.75T$$

(3) The activity coefficient of nitrogen in liquid pure iron is represented by the following equation:

$$\log f_N^N = 1.97\%N$$

This equation is believed to be independent of temperature over the range 1566°C to 1740°C, at least in the range 0~0.070% nitrogen.

I. 緒 言

最近の転炉製鋼法のめざましい発展および鋼のオーステナイト結晶粒度の調整とも関連して、熔鋼中の窒素の挙動を正確に把握することは、最近の製鋼上の重要な研究課題の一つであるが、しかし現在までのところ、熔鋼中の窒素は酸素程詳細に研究されていない状態にあり、大部分の研究が、窒素の熔鉄中への溶解は Sieverts の法則にしたがうという見解に基づいて、1気圧窒素下における溶解度を求めているに過ぎない。

しかしこの値すらも 0.030~0.046% (1気圧窒素, 1600°C) なる広い範囲にわたっている状態である。

したがって本研究はこの見地から熔鉄中の窒素の挙動を詳細に研究するため、0~2.3気圧にいたるいろいろな窒素ガス分圧下において純鉄を熔融して熔鉄中の窒素の溶解度を測定し、これに基づいてその化学熱力学的考察を試みたものである。

II. 実験方法

窒素ガス分圧が1気圧以下の場合には、全圧1気圧の窒素とアルゴンの混合ガスを用い、その混合割合を変えて溶解雰囲気中にいろいろの窒素ガス分圧を与え、また窒素ガス分圧が1気圧またはそれ以上の場合には、窒素ガスのみを用いて反応管内を所定の圧力に保ち、それぞ

れその中で純鉄を熔解して平衡に達せしめ、各々の窒素分圧の下における窒素の溶解度を測定した。

A N₂-A 混合ガス中における熔解

(1) N₂-A 混合ガス

本実験に使用した窒素およびアルゴンは、いずれも市販の高純度のもの(純度 99.99%)を用い、それぞれ別個の洗滌系列を通してそれらに含まれている酸素および水分を除去した。すなわちいずれもアルカリ性ピロガロール溶液および約 500°C に加熱した銅屑管を通して酸素を除去し、さらに窒素は約 800°C に加熱した鉄屑管を通し、またアルゴンは約 800°C に加熱したスポンジチタンの炉を通して酸素除去の完全を期し、さらに塩化カルシウムおよび五酸化燐を通して水分を除去した。かく洗滌したガスを別個に流量計およびブリーダーを用いて流量および圧力を調整し、これを混合管に送つて、所定の窒素ガス分圧を有する混合ガスとして反応管に導いた。

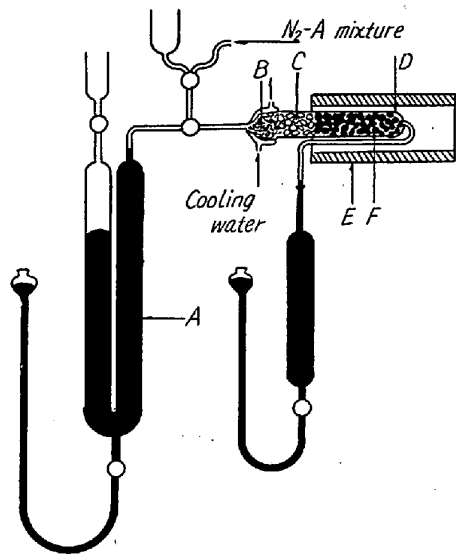
(2) N₂-A 混合ガス中の窒素の定量

赤熱した金属チタンは窒素を定量的に吸収するので、Fig. 1 に図示したごとき装置を用いて N₂-A 混合ガス

* 昭和32年10月本会第54回講演大会において発表

** 東北大学工学部金属工学科, 工, 現在神戸製鋼所勤務

*** 東北大学工学部金属工学科, 教授, 工博



- A: Burette (25cc)
- B: Glass wool
- C: Quartz beads
- D: Silica tube (φ 25mm×100mm)
- E: Heating furnace
- F: Sponge titanium

Fig. 1. Apparatus of gas analysis.

中の窒素の定量を行つた。主要部はスポンジチタンを詰めた透明石英製の窒素ガス吸収管(内径 25 mm, 長さ 100mm)と吸収管の加熱炉およびガスビューレット(25 cc)より成る。

分析法としては、まずビューレットおよび吸収管を含む全系をアルゴンで完全に置換し、吸収管の温度を 850 °C ±1°C に保ち装置全系の圧力を大気圧と等しくした後、ビューレット内のアルゴンのみを水銀で追い出し、ついでビューレット内に混合ガスの一定量を取り、これを吸収管に送つて窒素ガスを吸収せしめ、再びビューレットに戻してその容積を読み、この際の容積減量を窒素ガス量とした。分析精度は ±0.02cc 程度であつた。

(3) 熔解試料, 坩堝および反応管

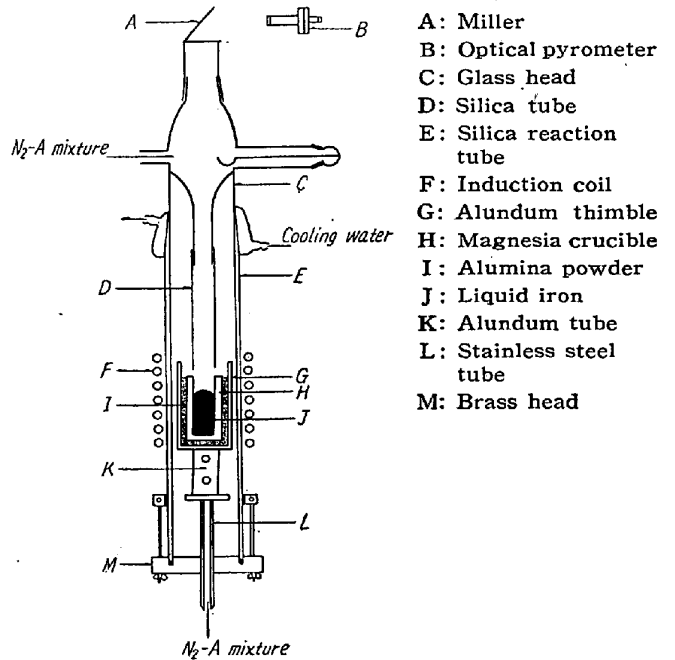
熔解試料として、電解鉄を純マグネシア坩堝であらかじめ真空熔解したものを一回に約 40 g 用いた。この化学組成を Table 1 に示す。坩堝は本研究室で製作した純マグネシア製のものを使用した。

Table 1. Chemical composition of sample.

C	Si	Mn	Al	O	N
0.005%	0.003%	0.006%	0.003%	0.098%	0.006%

反応管の構造を Fig. 2 に示す。反応管として不透明石英管(内径 36 mm, 外径 40 mm, 長さ 400 mm)を用い、上部はガラス製の水冷キャップ、下部は真鍮製の

キャップを有する。試料をマグネシア坩堝に入れ、さらにこれをアラシダム製の坩堝に入れ、その間をアルミナ粉末で保護した。これらアラシダム管と下部キャップを貫通しているステンレス・スティール管で支持した。混合ガスは反応管の上部から送つた。加熱熔解には高周波電気炉を使用した。温度の測定にはあらかじめ検定した Pt-Pt-Rh (10%) 熱電対で補正した光高温計を使用した。温度測定精度は ±5°C であつた。



- A: Miller
- B: Optical pyrometer
- C: Glass head
- D: Silica tube
- E: Silica reaction tube
- F: Induction coil
- G: Alundum thimble
- H: Magnesia crucible
- I: Alumina powder
- J: Liquid iron
- K: Alumina tube
- L: Stainless steel tube
- M: Brass head

Fig. 2. Furnace assembly for the heat under N₂-A mixture.

(4) 実験操作

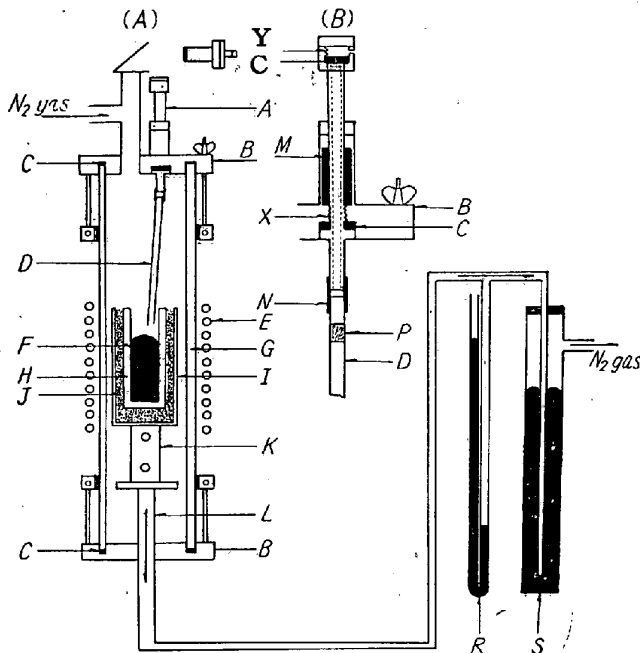
Table 1 に示したごとく、熔解試料中にはかなりの量の酸素が含有されているので、窒素吸収操作を始める前にまず試料を水素-アルゴン混合気流 (H₂:A=1:1, 200 cc/mn) 中で約 30 分 1600°C で熔解して酸素を除去した。この操作で熔鉄中の酸素は約 0.0015% 以下、窒素は 0.0010% 以下に低下した。その後所定の窒素分圧を有する N₂-A 混合ガス (150cc/mn) に切換えて一定温度に保持し平衡状態に導いた。平衡到達後の試料は反応管上部のキャップのふたを取りはずし、4mm φ の石英管を差し込んで吸上げ、急冷した。試料は吸上げた後約 2 秒以内に凝固し気泡は全く認められず、急冷の効果を十分挙げ得たものと思われる。

B 高圧窒素中における熔解

(1) 実験装置

この場合には、反応管およびガス洗滌装置ともに約 5 気圧程度の圧力に耐え得るようにした。反応管として不透明石英管(内径 36 mm, 外径 40 mm, 長さ 500 mm)

を使用し、上下とも真鍮製のキャップを取付けた。上部キャップには覗き窓、ガス導入管および高压中で試料を採取することができるサンプリングバルブが取付けられている。反応管内の窒素ガスの圧力の調整には水銀ブリーダーを使用し、その圧力は水銀マンノメーターで測定した。反応管の構造を Fig. 3 (A), サンプリングバルブの構造を Fig. 3 (B) に示す。



A: Sampling valve
B: Brass head
C: Rubber packing
D: Sampling silica tube
E: Induction coil
F: Liquid iron
G: Silica reaction tube
H: Magnesia crucible
I: Alumdum thimble
J: Alumina powder
K: Alumdum tube
L: Stainless steel tube
M: Asbestos packing
N: Rubber tube
P: Cotton
R: Mercury manometer
S: Mercury bleeder
X, Y: Screw

Fig. 3. Furnace assembly for the heat under high pressure of nitrogen.

窒素ガスの洗滌方法、使用した坩堝および試料は、窒素-アルゴン混合ガス中での熔解の場合と同様である。

(2) 実験操作

N_2 -A 混合ガス中での熔解の場合と同様に、まず試料を H_2 -A の混合気流中で熔解し、その後所定の圧力を有する窒素気流 (200cc/mn) に切換えて、120分間一定温度に保持して平衡に達せしめた。平衡に達した試料は Fig. 3 (B) に示したサンプリングバルブにより採取した。すなわち、X部のネジを回して試料採取用石英管 (4mmφ) を下げてその先端を熔鉄中に突き込み、Y部のネジを静かに開いて試料採取用石英管内を大気と連絡させると、反応管内の圧力と大気圧との差により、熔鉄は採取管内に押し上げられて凝固する。

C 試料中の窒素含有量の決定

平衡試料の窒素の分析にはマイクロ・キルダール法を用いた。比色には光電比色計を使用し、フィルターは 420 Mμ を用いた。分析精度は窒素量として $\pm 0.0003\%$ 以内であつた。

III. 実験結果

A 平衡到達時間

平衡到達時間を温度 1650°C, ガス流量 100cc/mn および $p_{N_2}^{1/2} = 0.740$ なる条件で検討したところ、まず還元を用いた水素ガスが熔鉄中から追い出され、窒素が熔鉄中に吸収されて行く過程が Fig. 4 に示すとき結果となり、結局ガス切換えの後約 90 分で熔鉄中の窒素含有量は一定値に達することが判つたので、本実験においては平衡の完全を期するため、ガス流量 150cc/mn, 保持時間 120 分なる条件で行つた。

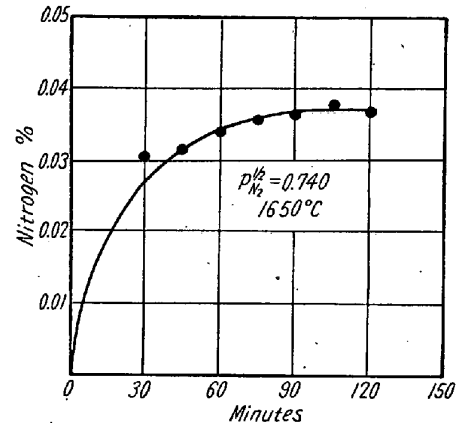


Fig. 4. Nitrogen content related to duration of melting.

B 平衡実験のデータ

実験の結果を Table 2 に一括して表示した。Fig. 5 は 1566, 1624, 1682 および 1740°C の各温度における平衡試料の窒素含有量 (%N) とガス相の窒素ガス分圧の平方根 ($p_{N_2}^{1/2}$) との関係を示したものである。同図には比較のため J. Chipman and D. W. Murphy¹⁾ および T. Kootz²⁾ の窒素ガス 1 気圧, 1600°C における値を付記してある。この結果によると、ガス相の窒素ガス分圧の平方根と熔鉄中の窒素含有量との関係は、従来まで信じられていたとき直線関係ではなく、熔鉄中の窒素含有量が増すとその活量係数が増加する方向に偏移する曲線であることが見出され、結局この関係は Fe-C-O 系における p_{CO}^2 / p_{CO_2} と %C との関係と同一傾向である。

Table 3 は各研究者の 1 気圧窒素, 1600°C における熔融純鉄の窒素の吸収値を示したものである。

Table 2. Experimental results.

Heat No.	p_{N_2}	$p_{N_2}^{1/2}$	%N	K'	$-\log K'$	$\log f_N^N$
at 1566°C						
N-1	0.356	0.597	0.0283	0.0474	1.324	0.062
N-5	0.203	0.451	0.0219	0.0486	1.313	0.051
N-10	0.0989	0.315	0.0157	0.0499	1.302	0.040
N-14	0.0419	0.205	0.0108	0.0527	1.278	0.016
N-19	0.556	0.746	0.0350	0.0469	1.329	0.067
N-23	0.813	0.902	0.0409	0.0453	1.344	0.082
N-28	1.000	1.000	0.0436	0.0436	1.361	0.099
N-H-1	1.406	1.185	0.0508	0.0429	1.368	0.106
N-H-10	1.900	1.378	0.0573	0.0421	1.376	0.114
N-H-14	2.290	1.513	0.0630	0.0416	1.381	0.119
at 1624°C						
N-2	0.351	0.593	0.0290	0.0489	1.311	0.059
N-6	0.203	0.451	0.0224	0.0497	1.304	0.052
N-11	0.0948	0.308	0.0159	0.0516	1.287	0.035
N-15	0.0417	0.204	0.0110	0.0539	1.268	0.016
N-20	0.551	0.742	0.0357	0.0481	1.318	0.066
N-24	0.816	0.903	0.0423	0.0468	1.330	0.078
N-29	1.000	1.000	0.0448	0.0448	1.349	0.097
N-H-5	1.406	1.185	0.0523	0.0441	1.356	0.104
N-H-11	1.850	1.360	0.0584	0.0429	1.368	0.116
N-H-15	2.290	1.513	0.0646	0.0423	1.374	0.122
at 1682°C						
N-3	0.349	0.591	0.0303	0.0513	1.290	0.049
N-8	0.202	0.449	0.0230	0.0512	1.291	0.050
N-12	0.0970	0.311	0.0166	0.0534	1.273	0.032
N-16	0.0425	0.206	0.0112	0.0544	1.264	0.023
N-21	0.544	0.738	0.0368	0.0499	1.302	0.061
N-26	0.816	0.903	0.0426	0.0472	1.326	0.085
N-34	1.000	1.000	0.0462	0.0462	1.335	0.094
N-H-8	1.406	1.185	0.0536	0.0452	1.345	0.104
N-H-12	1.850	1.360	0.0603	0.0443	1.354	0.113
at 1740°C						
N-4	0.341	0.584	0.0311	0.0533	1.273	0.048
N-9	0.206	0.454	0.0243	0.0535	1.272	0.047
N-13	0.0957	0.309	0.0170	0.0550	1.260	0.035
N-18	0.0423	0.206	0.0119	0.0578	1.238	0.013
N-22	0.552	0.743	0.0387	0.0521	1.283	0.058
N-27	0.815	0.903	0.0433	0.0480	1.319	0.094
N-33	1.000	1.000	0.0474	0.0474	1.324	0.099
N-H-7	1.406	1.185	0.0548	0.0462	1.335	0.110
N-H-13	1.850	1.360	0.0613	0.0451	1.346	0.120

Table 3. The solubility of nitrogen under one atm. of nitrogen at 1600°C.

Investigators	Wt % N
J. Chipman & D. W. Murphy ¹⁾	0.040
A. Sieverts & G. Zapffe ²⁾	0.032
M. R. Brick & J. H. Creevy ³⁾	0.038
T. Kootz ²⁾	0.046
T. Saito ⁵⁾	0.039
F. Langenberg ⁶⁾	0.043
The present work	0.044

IV. 熱力学的考察

A 熔鉄に窒素が溶解する場合の反応の平衡恒数
 窒素ガスが熔鉄中に溶解する場合には、窒素ガス分子が二つの原子に分解してその各々が溶解するものと考えられている。したがってその際の化学反応式およびその平衡恒数はつぎのごとくなる。

$$1/2 N_2 = N \dots \dots \dots (1)$$

$$K'_{N} = \%N / p_{N_2}^{1/2} \dots \dots \dots (2)$$

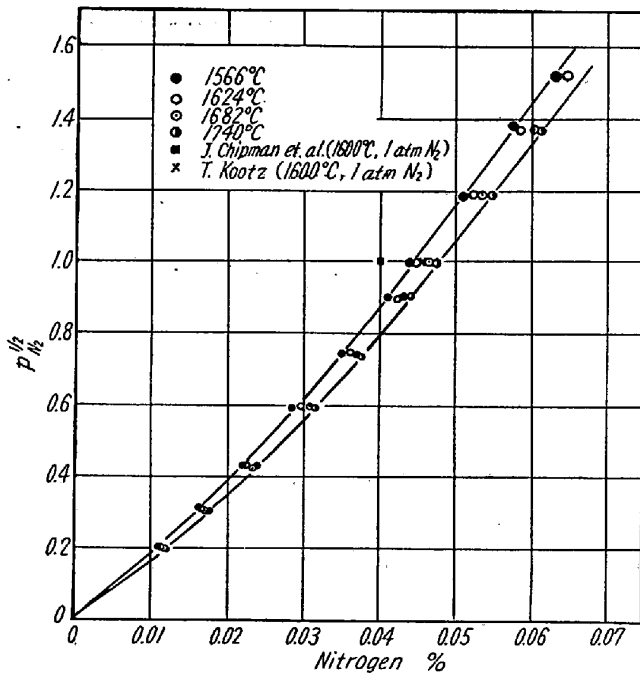


Fig. 5. Relationship between nitrogen content and square-root of partial pressure of nitrogen.

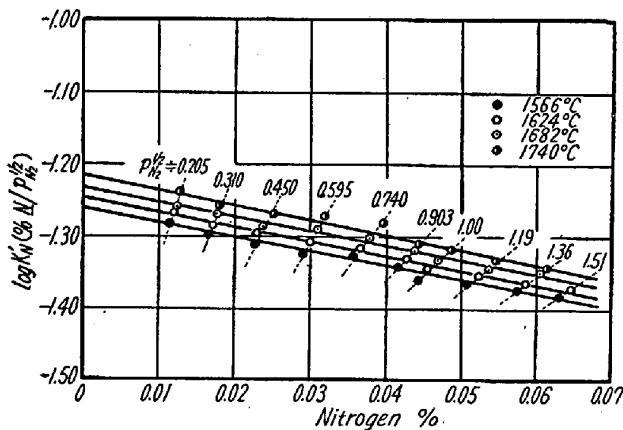


Fig. 6. Equilibrium ratio $\log K'$ related to nitrogen content.

Fig. 6は $\log K'_N$ と $\%N$ を各温度について図示したもので、一定温度における $\log K'_N$ は窒素量の増加とともに大体直線的に減少していることがわかる。すなわちこの場合には当然熔鉄中の窒素の活量を考慮すべきことが明らかで、その活量の基準を無限希薄溶液にとるものとすれば、 $\%N \rightarrow \text{zero}$ における K'_N の値が、この反応における真の平衡恒数 K_N である。したがって $\log K'_N$ と $\%N$ との関係を一温度ごとに直線とみなして $\%N \rightarrow \text{zero}$ における $\log K'_N$ 、すなわち $\log K_N$ の値を外挿によつて求めると、1566, 1624, 1682 および 1740 °C の各温度に対し、それぞれ -1.262 , -1.252 , -1.241 および -1.225 が得られる。

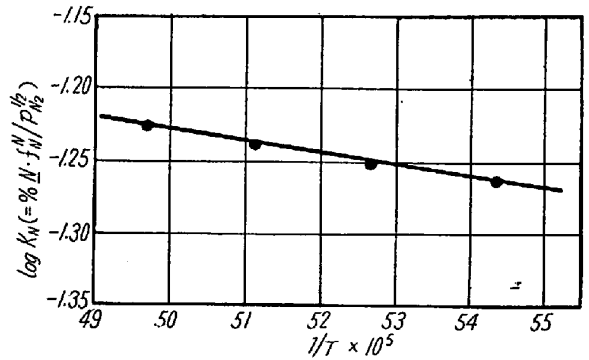


Fig. 7. Equilibrium constant $\log K_N$ as function of $1/T$

Fig. 7はかくして求めた $\log K_N$ と温度 ($1/T$) との関係を図示したもので、これを直線関係と考えると、最小自乗法により真の平衡恒数と温度の関係式として次式が得られる。

$$\log K_N = -815/T - 0.819 \dots\dots\dots (3)$$

したがつてこの反応の際の遊離エネルギー変化はつぎのごとくなる。

$$\Delta F^\circ = 3,730 + 3.75T \dots\dots\dots (4)$$

1600°C における ΔF° の値は $+10.745$ Kcal であり、J. Chipman and D. W. Murphy の求めた値 $+11.980$ Kcal⁷⁾ に比べて 1.235 Kcal だけ小である。

B 熔鉄中の窒素の活量係数

熔鉄中における窒素の活量係数を考慮すると (1) 式の真の平衡恒数は (5) 式のごとく書き表わされる。

$$K_N = \%N \cdot f_N^N / p_{N_2}^{1/2} \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 f_N^N は熔鉄中の窒素の活量係数である。

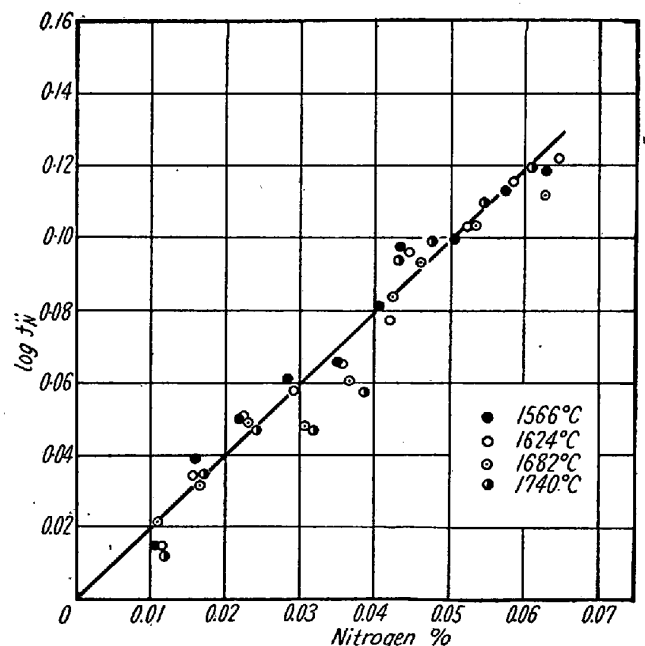


Fig. 8. Activity coefficient of nitrogen $\log f_N^N$ related to nitrogen content.

(5) 式に (2) 式を代入すると、

$$K_N = K'_N \cdot f_N^N \dots\dots\dots (6)$$

または $\log f_N^N = \log K_N - \log K'_N \dots\dots\dots (7)$

しかるに (7) 式の右辺の第一項 $\log K_N$ は真の平衡恒数の対数で、前段の考察においてすでに求められており、また第二項 $\log K'_N$ は本実験の実測値から算出し得るので活量係数は直ちに求めることができる。

Fig. 8 はかくして求めた $\log f_N^N$ と熔鉄中の窒素含有量との関係を示したもので、これらの間には、1566~1740°C の範囲で、温度には無関係に窒素量 0~0.070% の範囲内で次式の関係が成立する。

$$\log f_N^N = 1.97\%N \dots\dots\dots (8)$$

V. 結 言

純鉄を熔融し、1566~1740°C の温度範囲で、0~2.3 気圧の窒素ガス分圧を有するガス相との間に平衡状態を設定し、熔鉄中の窒素含有量とガス相の窒素ガス分圧との関係を測定してつぎの結果を得た。

(1) 熔融純鉄中への窒素ガスの溶解は、従来まで考えられていたいわゆる Sieverts の法則にはしたがわない。すなわちガス相の窒素ガス分圧の平方根と熔鉄中の窒素含有量との関係は直線的ではなく、窒素含有量が増加するにしたがつてその活量係数が増加する方向に偏移する曲線である。

(2) 窒素ガスが熔鉄中に溶解する際の反応の平衡恒数および遊離エネルギーの変化は次式で表わされる。

$$1/2N_2 = \underline{N}$$

$$\log K_N (= \%N \cdot f_N^N / p_{N_2}^{1/2}) = -815/T - 0.819$$

$$\Delta F^\circ = +3,730 + 3.75T$$

(3) 熔鉄中の窒素含有量とその活量係数との間には窒素含有量 0.070% 以下の範囲において、1566~1740°C なる温度範囲では、温度には無関係に次式の関係が成立する。

$$\log f_N^N = 1.97\%N$$

擧筆するに当り、実験遂行に協力された戸田堯三工学士に謝意を表する。(昭和 33 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) J. Chipman, D. W. Murphy: Trans. of A.I.M.E. 116 (1935), p. 179.
- 2) T. Kootz: Arch. Eisenhüttwes. 15 (1941), p. 77.
- 3) A. Sieverts, G. Zapffe: Zeit. Chem. A. 172 (1935), p. 314.
- 4) M. R. Brick, J. H. Creevy: Metals Tech. 7 (1940) April, p. 23.
- 5) T. Saito: Nippon Kinzoku Gakkai-Shi. 14 (1950), p. 28.
- 6) F. Langenberg: Journal of Metals. August (1956), p. 1099.
- 7) "Basic Open-Hearth Steelmaking" 1951, New York A.I.M.E. p. 638.

基本的なピーニングによる凹痕の大きさ・

密度と疲労強度との関係*

内 山 道 良**・上正原 和 典**

Relation between the Dent Size, Density in Fundamental Shot-Peening and the Fatigue Strength

Michira Uchiyama and Kazunori Kamishohara

Synopsis:

The authors carried out a reversed bending fatigue test of flat specimens shot-peened under the most fundamental conditions; that is peened with almost perfect sphere shots made of very rigid metal and as uniformly as possible.

Results obtained are as follows:

* 昭和 33 年 4 月本会講演大会において発表 ** 三菱鋼材本社製作所研究課