

.....
 論 文

UDC 669.15'294 : 541.123.28 : 541.127 : 546.883'17

溶融 Fe-Ta 合金の窒素溶解度ならびに Ta 窒化物生成平衡*

森田善一郎**・岩永 祐治***・浜田 省三****・足立 彰**

Solubility of Nitrogen and Equilibrium of Ta-nitride Forming Reaction in Liquid Fe-Ta Alloys

Zen-ichiro MORITA, Yuji IWANAGA, Shozo HAMADA, and Akira ADACHI

Synopsis:

The Solubility of nitrogen and the equilibrium of the Ta-nitride forming reaction in liquid Fe-Ta alloys under the presence and absence of Ta-nitride were studied by the sampling method at 1600, 1650 and 1700°C in the concentration range up to 25% Ta. Some thermodynamic interpretations of the atomic interactions in the liquid Fe-Ta-N system were also studied. The results obtained are summarized as follows.

1) Tantalum decreased the activity of nitrogen in liquid iron and the interaction coefficient of tantalum could be expressed as the following quadratic function of tantalum concentration:

$$\log f_N^{(Ta)} = \begin{cases} 0.00087[\%Ta]^2 - 0.058[\%Ta] & (1600^\circ C) \\ 0.00047[\%Ta]^2 - 0.047[\%Ta] & (1650^\circ C) \\ 0.00030[\%Ta]^2 - 0.039[\%Ta] & (1700^\circ C) \end{cases}$$

2) When an improved model of statistical thermodynamics, which may be applicable for actual solution involving short range order was applied to the results, the theoretical values could be estimated to be in good agreement with the experimental values.

3) In ternary iron alloy systems where the alloying constituents were transition elements j, a definite correlation was found between $e_O^{(j)}$ and $e_N^{(j)}$ as follows.

$$e_O^{(j)} \times 10^2 = 0.278[e_N^{(j)}]^2 \times 10^4 + 0.994$$

4) The tantalum nitride which appeared in the liquid Fe-Ta-N system was identified as hexagonal TaN (η) by Debye-Scherrer X-ray diffraction analysis. The standard free energy of decomposition was determined as

$$\begin{aligned} \text{TaN}(s) &= \text{Ta} + \text{N} \\ \Delta G &= 70\,500 - 35.7T \pm 260(\text{cal}) \end{aligned}$$

5) The values of $\gamma_X^{(j)}$ in liquid Fe-X binary system were derived by thermodynamic calculation and found a tendency to being more negative for the smaller atomic number elements in IV-a and V-a groups.

6) It was found that there was a correlation between the bonding characteristics of nitrogen with V-a group elements in liquid iron and those in austenite.

(Received June 6, 1972)

1. 緒 言

近年の工業、とくに原子力工業の発達にともない、高温・高圧に耐える合金の需要が高まり、鋼の性質に影響を及ぼす特殊元素の研究が広く押し進められている。この中で、V-Nb-Ta などの V-a 族、あるいは Ti-Zr-Hf などの IV-a 族元素は窒素・炭素に対する親和力が強く、鋼の合金元素として重要な意義をもっている。

さて、著者らは前報¹⁾において溶融 Fe-Nb 合金の窒素溶解度を測定して Nb-N の相互作用、結合性などに

考察を加えた。ところで、Ta は価格の面で Nb に比べて若干の問題点をもつが、微量添加で鋼の降伏強さ、降伏比および衝撃値を著しく向上させ、合金元素として興味ある元素であるといえる。そこで本研究では溶鉄中の窒素溶解度に及ぼす V-a 族元素の影響に関する研究の

* 昭和47年4月本会講演大会にて発表

昭和47年6月9日受付

** 大阪大学工学部 工博

*** 住友金属工業(株)和歌山製鉄所

**** 大阪大学工学部

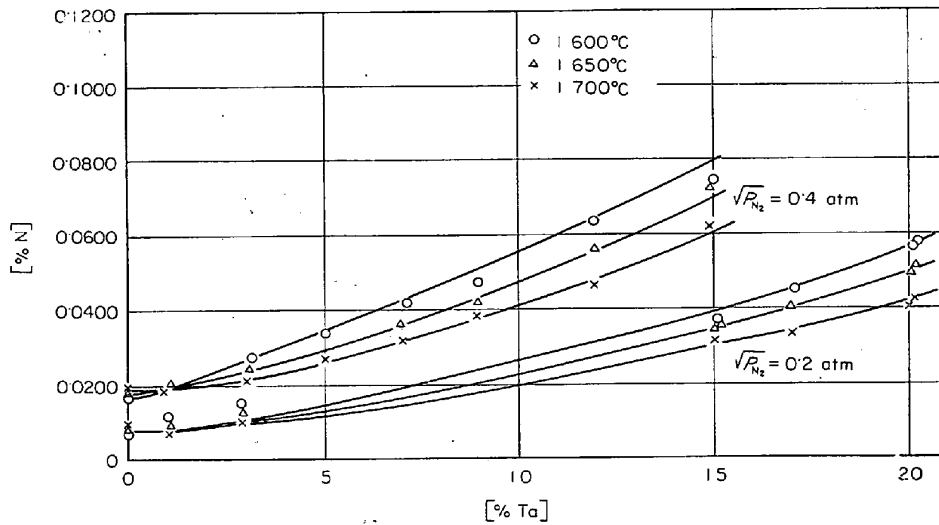


Fig. 1. Solubility of nitrogen in liquid Fe-Ta alloys.

一環として Ta を取上げ、溶融 Fe-Ta 合金の窒素溶解度を間接法により測定し、Ta の物理化学的挙動を明らかにした。

2. 実験

実験装置、操作については前報¹⁾とまったく同じである。実験試料としては Table 1 に化学組成を示す電解鉄、金属 Ta を用いた。試料の窒素分析はケルダール法、Ta の分析は亜硫酸ナトリウム-タンニン分離重量法によった。窒素および Ta の分析精度はそれぞれ $\pm 2 \sim 10$ ppm, $\pm 0.18\%$ であつた。

3. 実験結果と考察

3.1 溶融 Fe-Ta 合金の窒素溶解度

3.1.1 溶融 Fe-Ta 合金の窒素溶解度

Fig. 1 に窒素分圧 ($\sqrt{p_{N_2}}$) がそれぞれ 0.2, 0.4 atm のときの溶融 Fe-Ta 合金の窒素溶解度と Ta 濃度との関係を示す。窒素溶解度は Ta 濃度の増加によつてゆるやかに増加しており、Ta は溶鉄中において窒素の活量を低下させる効果がある。Fig. 2 は Ta 濃度を一定にしたときの窒素溶解度の温度変化を示したもので、温度の

Table 1. Chemical composition of experimental specimens (wt%).

	C	S	P	Si	Mn	
Iron	0.001	0.005	0.003	0.005	0.005	
	Ta	Nb	Fe	Si	C	Ti
Tantalum	99.9	0.01	0.005	0.01	0.02	0.001

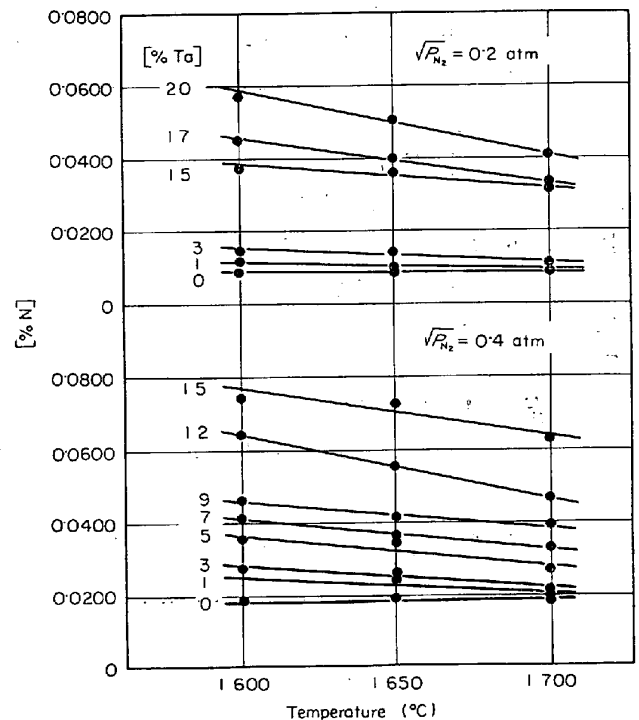


Fig. 2. Solubility of nitrogen in liquid Fe-Ta alloys.

上昇とともに窒素溶解度の減少することが認められ、その温度勾配は Ta 濃度が大きくなるにしたがつて増大する傾向が認められる。

ところで、Ta のような窒素の溶解度を増す元素は窒素との結合力が強く Sieverts 則からのずれが問題となる。HUMBERT ら²⁾ は純クロムおよび高クロム合金では Sieverts 則が成立しないと報告しており、また和田ら³⁾ も Fe-V 系について 22.2%V 以上の高バナジウム合金および純バナジウムにおいては窒素分圧が高くなるほど活量係数が減少する、つまり Sieverts 則からのずれが認めら

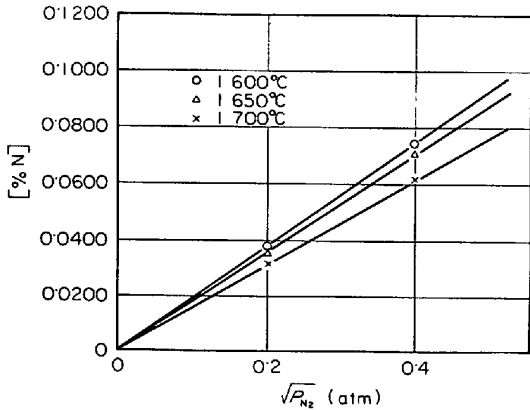


Fig. 3. Relation between [%N] and $\sqrt{p_{N_2}}$ in liquid Fe-15%Ta alloy.

れるとしている。そこで 15% Ta 合金について 0.2~0.4 atm の範囲で窒素分圧をかえて窒素溶解度を測定したところ、Fig. 3 に示すように実験誤差の範囲内で Sieverts 則の成立することが明らかになった。これは、前述の諸報告では Sieverts 則からのずれが 1%N 以上の窒素溶解度が非常に大きいところでおこっており、本実験における窒素溶解度は最高 0.1%N 前後で小さいこと、V に比べて Ta は窒素との結合力が弱いことを考慮すると一応本実験の窒素分圧、Ta 濃度では Sieverts 則が成立するとみなしてさしつかえないものと判断される。したがって、窒素に対する Ta の相互作用係数 $f_N^{(Ta)}$ は

$$f_N^{(Ta)} = \frac{[\%N](\text{純鉄})}{[\%N](\text{合金})} \dots (1)$$

で与えられ、(1) 式中 [%N](純鉄) は前報¹⁾ の (1) 式より

$$\log [\%N](\text{純鉄}) = -790/T - 0.953 + \frac{1}{2} \log p_{N_2} \dots (2)$$

として与えられる。そこでこれら (1), (2) 両式の関係にもとづき実験値より $\log f_N^{(Ta)}$ を求め、それを Ta 濃度に対して示せば Fig. 4 のごとくなり、Ta 濃度が増加するにしたがって $\log f_N^{(Ta)}$ は減少している。このことは Ta 濃度とともに窒素の活量が減少することを意味し、その理由としては溶鉄中に溶けている窒素に対する Ta の結合力が窒素に対する鉄のそれよりも大きく、窒素原子は Ta 原子のまわりに引きつけられる傾向が強くなる、そのために窒素の活量は Ta 濃度の増大とともに減少していくものと考えられる。さらにこの減少の度合も、7% Ta 付近まではほぼ直線的に減少しているが、同濃度以上では減少の度合もやや小さくなり曲線的に減少することが認められる。そこで Nb のときと同様に、 $\log f_N^{(Ta)}$ を

$$\log f_N^{(Ta)} = e_N^{(Ta)}[\%Ta] + r_N^{(Ta)}[\%Ta]^2 \dots (3)$$

$e_N^{(Ta)}$: 窒素に対する Ta の 1 次相互作用助係数

$r_N^{(Ta)}$: " " 2 次 " "

の形で表示することにし、そのために $\log f_N^{(Ta)}/[\%Ta]$ と [%Ta] との関係調べてみると、Fig. 5 にみられるように Ta の低濃度領域では若干のバラツキが認められるが、全般的に良好な直線関係が得られ、これより

$$\log f_N^{(Ta)} = \begin{cases} 0.00087[\%Ta]^2 - 0.058[\%Ta] & (1600^\circ\text{C}) \\ 0.00047[\%Ta]^2 - 0.047[\%Ta] & (1650^\circ\text{C}) \\ 0.00030[\%Ta]^2 - 0.039[\%Ta] & (1700^\circ\text{C}) \end{cases} \dots (4)$$

を得ることができた。

3.1.2 熔融 Fe-Ta 合金の窒素の部分モル溶解熱

窒素の部分モル溶解熱 $\Delta \bar{H}_N$ は Fig. 2 の窒素溶解度の温度依存性から求めることができる。Fig. 6 に本結果ならびに Fe-Nb¹⁾, Fe-V³⁾, Fe-Cr⁴⁾ 系における窒素の部分モル溶解熱の合金元素濃度による変化を示す。

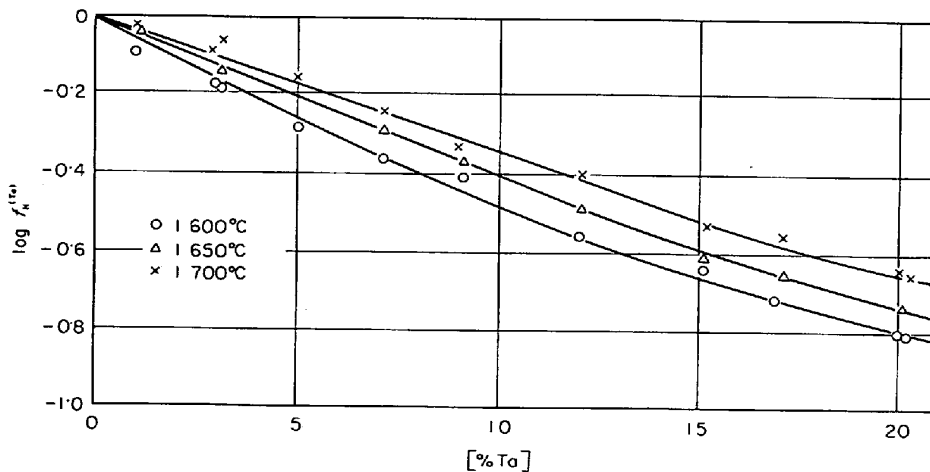


Fig. 4. Effect of tantalum on the interaction coefficient of nitrogen.

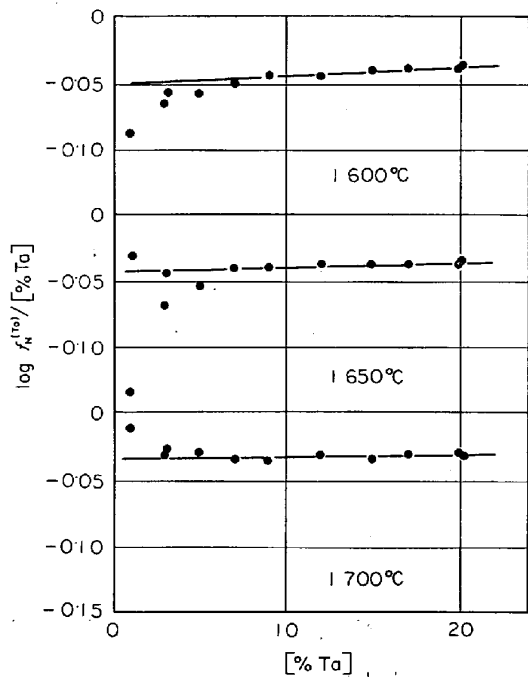


Fig. 5. Relation between $\log f_N^{(Ta)} / [\%Ta]$ and $[\%Ta]$.

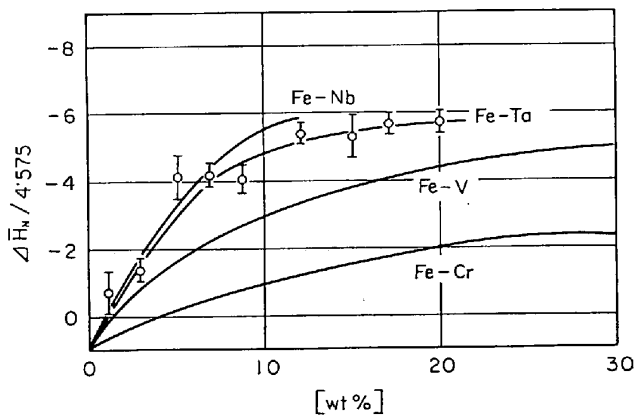


Fig. 6. Heat of solution of nitrogen in liquid iron alloys.

Fe-Ta 系では $\Delta \bar{H}_N$ の値は大きな負の値をとり、それは Fe-Cr, Fe-V 系よりも大きく、Fe-Nb 系よりもやや小さい。このように $\Delta \bar{H}_N$ が負の大きな値を示すことは Ta が鉄に比べて窒素との吸引作用が強いことを意味し、和田ら^{3,4)}も述べているように Ta-N の短範囲規則の存在が予想される。

3.1.3 短範囲規則を考慮した準化学的な溶液論

短範囲規則 (short range ordering) は準化学的には、B-C 原子対の数 P_{BC}' が、無秩序な配列をしている場合の数 P_{BC} よりも大きいということを示している。従来、溶液の統計熱力学的研究は数多くなされているが、いずれも無秩序配列をもとに展開されている。しかしなが

ら、3.1.2 でも述べたように本系のように Ta-N の相互作用が Fe-N に比べてかなり大きい場合には、無秩序配列では不十分で、短範囲規則を考慮して準化学的に論じることを試みた。

問題を定量的に扱うために、短範囲規則のパラメータ α を次のように定義する。

$$\alpha \equiv 1 - (P_{BC}' / P_{BC}) \dots\dots\dots (5)$$

ところで、B 中への C の溶解熱 $\Delta \bar{H}_{C(B)}$ は B-C 対の結合の強さを示す一つの尺度であるので、この点に着目して $\Delta \bar{H}_{C(B)}$ を使い (5) 式を次のように表わした。

$$\alpha = \frac{1 - \exp(-\Delta \bar{H}_{C(B)} / ZRT)}{1 + \exp(-\Delta \bar{H}_{C(B)} / ZRT)} \dots\dots\dots (6)$$

Z : 侵入型原子 C に最近接する原子数

このように表わすと完全に無秩序な状態では $\alpha = 0$ 、短範囲規則があれば $\alpha < 0$ 、clustering があれば $\alpha > 0$ となり (5) 式の定義を満足している。 α を定めた後、和田ら⁵⁾の方法によつて溶鉄中に B 成分が置換型に、C 成分が侵入型に分布する場合の、C 成分に対する B 成分の相互作用母係数 $\epsilon_C^{(B)}$ を求めると、次式のようになった。

$$\epsilon_C^{(B)} = \{ (1 - \alpha) W_{B-C} - W_{Fe-C} + \alpha \phi_C \} / RT \dots\dots\dots (7)$$

W_{B-C}, W_{Fe-C} : 交換エネルギー

(interchange energy)

ϕ_C : 結合エネルギー

ϕ_C は過去の報告より、 W_{B-C}, W_{Fe-C} は (8) 式より計算することができる¹⁾。

$$W_{A-B} = V_M (\delta_A - \delta_B)^2 - 23060 \cdot \bar{n} (\chi_A - \chi_B)^2 \dots\dots\dots (8)$$

V_M : 分子容

δ_A, δ_B : solubility parameter

χ_A, χ_B : 電気陰性度

\bar{n} : 結合数

そこで (7) 式を Fe-Ta-N, Fe-Nb-N 系¹⁾に適用して、 $\epsilon_N^{(Ta)}$, $\epsilon_N^{(Nb)}$ を 1600°C において求めたところ、Table 2 に示すように実験値とよく一致した。この方法はその他の Fe-V-N, Fe-Ti-N, Fe-Zn-N などの窒素の溶解度を増す元素を含む系にも十分適用性があるものと考えられる。

3.1.4 $e_N^{(j)}$ と $e_O^{(j)}$ の相関関係

近年、相互作用助(母)係数 $e_1^{(j)}$, $\epsilon_1^{(j)}$ を推定する試みが数多くなされている。たとえば三本木ら⁶⁾は溶鉄の黒鉛飽和溶解度に及ぼす添加元素の影響を研究し、 $\epsilon_O^{(j)}$ と

Table 2. Values of $\epsilon_N^{(Ta)}$ and $\epsilon_N^{(Nb)}$

	Calculation	Experiment
Ta	-47	-41.0
Nb	-32	-34.1

添加元素の原子番号との間に規則性の存在していることを見出している. さらに SCHENCK ら⁷⁾ は同じような試みを Fe-H-j, Fe-N-j, Fe-O-j, Fe-S-j などの系について行なっているが, 明確な関係を確立するにはいたっていない.

ところで, 溶鉄中における酸素ならびに窒素と遷移金属との結合性は次のような事実から類似していると考えられることができる. (i) 窒素および酸素は溶鉄中においてイオン化され, イオン殻がともに $2S^2$ である. (ii) 遷移金属中への格子間不純物原子 (水素, 炭素, 窒素, 酸素) の溶解度から内部エネルギーの増加 E を算出して, 原子番号との関係を調べると系統的に移り変わっており, とくに酸素と窒素はきわめて類似した傾向を示す⁸⁾. そこで, このような類似性に着目して, 窒素に対する合金元素の相互作用助係数 $e_N^{(j)}$ を横軸に, 酸素に対する合金元素の相互作用助係数 $e_O^{(j)}$ を縦軸にとつて示したのが Fig. 7 である. $e_N^{(Nb)}$ については森田ら¹⁾ の, $e_O^{(Nb)}$ については成田ら⁹⁾ の, $e_N^{(V)}$ については EVANS ら¹⁰⁾ の最近の値を使い他の値については ELLIOTT ら¹¹⁾ が示したものを採用した. 同図で○印で示してある, 合金元素が遷移元素である場合には明りような相関関係のあることが認められ, 次式で表わすことができた.

$$e_O^{(j)} \times 10^2 = -0.278[e_N^{(j)}]^2 \times 10^4 + 0.994 \dots \dots (9)$$

合金元素が non-metal の場合には相互作用が複雑なう

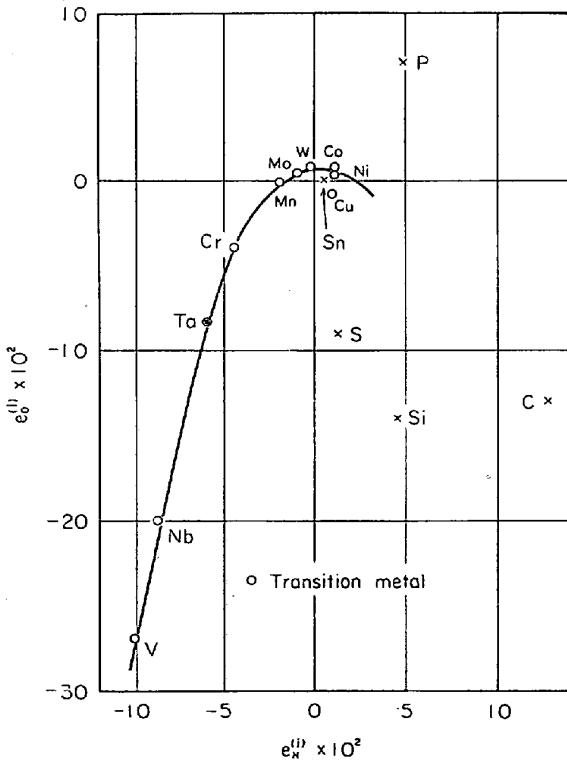


Fig. 7. Relation between $e_N^{(j)}$ and $e_O^{(j)}$.

えに, SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} といった ion 形成の可能性および単独 ion の不安定性が思想上可能であり, これらが Fig. 7 にみられるように (9) 式の関係为满足させない主因であると思われる.

3.2 溶融 Fe-Ta 合金の Ta 窒化物生成平衡

3.2.1 Ta 窒化物生成時の窒素溶解度

Ta 窒化物生成時における窒素溶解度の変化を Fig. 8 に示す. 同一温度では Ta 濃度の増加とともに窒素溶解度は減少している. さて, Ta 窒化物生成反応を熱力学的に解明するために, 溶融合金上に浮上した Ta 窒化物を水素ガスで急冷凝固させて得られたインゴットの表面を切削し, この切削片を盛ら¹²⁾ によつて検討された酸溶解法により Ta 窒化物を抽出して, Debye-Scherrer 粉末法による X 線回折をおこなつた. そして, 回折パターンを従来の報告^{13)~15)} と対比させたところ, ARKEL¹⁵⁾ の回折パターンに一致したので六方晶 (η) の TaN と同定した. Table 3 にその面指数および面間隔を示す.

したがつて, 本実験では溶鉄中の窒素, Ta, TaN の間には次のような平衡が成立していると考えることがで

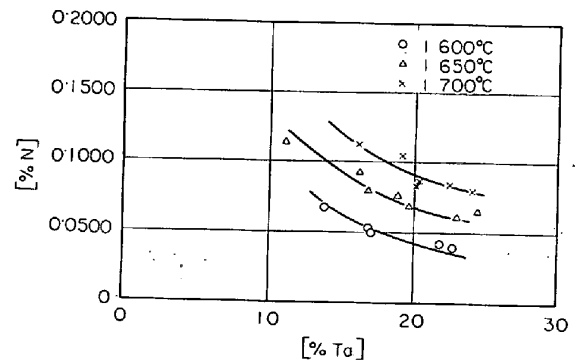
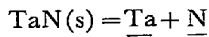


Fig. 8. Effect of tantalum on the solubility of nitrogen in the presence of tantalum-nitride.

Table 3. The results of indexing patterns of produced tantalum-nitride TaN.

No	Miller's index	d-value(Å)
1	(203)	1.03
2	(104)	1.12
3	(202)	1.16
4	(004)	1.23
5	(201)	1.27
6	(112)	1.30
7	(200)	1.32
8	(103)	1.39
9	(110)	1.53
10	(102)	1.80
11	iron	
12	(101)	2.34
13	(002)	2.47

きる.



$$\begin{aligned} \log K &= \log (a_{\text{Ta}} \cdot a_{\text{N}} / a_{\text{TaN}}) = \log (a_{\text{Ta}} \cdot a_{\text{N}}) \\ &= \log \{ f_{\text{Ta}}^{\text{Ta}} \cdot f_{\text{Ta}}^{\text{N}} [\% \text{Ta}] f_{\text{N}}^{\text{N}} f_{\text{N}}^{\text{Ta}} [\% \text{N}] \} \\ &= e_{\text{Ta}}^{\text{Ta}} [\% \text{Ta}] + e_{\text{Ta}}^{\text{N}} [\% \text{N}] + \log [\% \text{Ta}] \\ &\quad + \log f_{\text{N}}^{\text{Ta}} + \log [\% \text{N}] \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

いま, $\log K'$ を次のようにおくと

$$\begin{aligned} \log K' &= e_{\text{Ta}}^{\text{N}} [\% \text{N}] + \log [\% \text{Ta}] \\ &\quad + \log f_{\text{N}}^{\text{Ta}} + \log [\% \text{N}] \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

(10) 式は

$$\log K' = \log K - e_{\text{Ta}}^{\text{Ta}} [\% \text{Ta}] \dots\dots\dots (12)$$

となる. Fig. 9 は $\log K'$ と $[\% \text{Ta}]$ の関係を示すもので, これより次の関係式が得られた.

$$\log K' = \begin{cases} -0.432 - 0.023 [\% \text{Ta}] & (1600^\circ \text{C}) \\ -0.203 - 0.022 [\% \text{Ta}] & (1650^\circ \text{C}) \\ -0.014 - 0.022 [\% \text{Ta}] & (1700^\circ \text{C}) \end{cases} \dots (13)$$

(12), (13) 式を対応させると

$$\log K = \begin{cases} -0.432 & (1600^\circ \text{C}) \\ -0.203 & (1650^\circ \text{C}) \\ -0.014 & (1700^\circ \text{C}) \end{cases} \dots\dots\dots (14)$$

$$e_{\text{Ta}}^{\text{Ta}} = \begin{cases} 0.023 & (1600^\circ \text{C}) \\ 0.022 & (1650^\circ \text{C}) \\ 0.022 & (1700^\circ \text{C}) \end{cases} \dots\dots\dots (15)$$

が得られ, $\log K$ と $1/T$ の関係より

$$\log K = -15400/T + 7.81 \dots\dots\dots (16)$$

すなわち, Ta 窒化物の標準解離エネルギーの温度式として, $\text{TaN(s)} = \text{Ta} + \text{N}$;

$$\Delta G^\circ = 70500 - 35.7T \pm 260 \text{ (cal)} \dots\dots\dots (17)$$

を求めることができた. しかしながら $e_{\text{Ta}}^{\text{Ta}}$ については, 今回の測定温度範囲では温度係数が小さく, $e_{\text{Ta}}^{\text{Ta}}$ の温度式を与えることはできなかった.

3.2.2 溶鉄中における窒化物生成反応とオーステナイト相における窒化物生成反応との関係

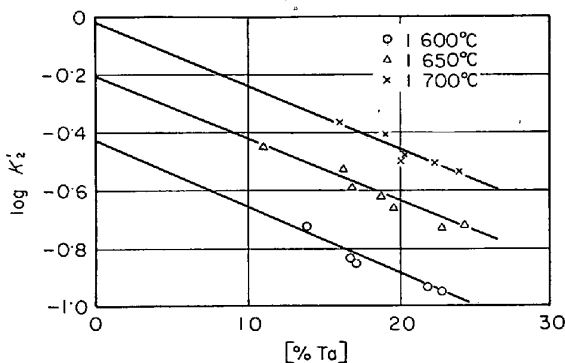


Fig. 9. Relation between $\log K_2'$ and $[\% \text{Ta}]$.

和田ら⁴⁾は溶鉄およびオーステナイト(γ)相における窒素の融解エントロピーの差 ($\overline{S}_{\text{N}}^{\text{I}^{\text{a}}} - \overline{S}_{\text{N}}^{\text{I}}$) が鉄の融解エントロピー変化にほぼ等しいことから, 溶鉄中の窒素と鉄の結合状態が α -相あるいは δ -相よりはむしろ γ -相中におけるそれに比較的近いことを推定している. また盛ら¹⁶⁾は γ -相中における窒素に対する添加元素 j の相互作用助係数 e_{N}^{j} と溶鉄中におけるそれを比較してきわめて明確な相関関係が存在することを見出している. これらの事実から合金元素添加による溶鉄の窒素溶解度の変化, すなわち窒素-窒素, 合金元素-窒素の相互作用は γ -相におけるそれと非常に類似していると考えられ, 溶鉄中で生成する窒化物の解離エネルギーと γ -相におけるそれとの間にも密接な関係の存在することを示唆しているように思われる. Table 4 は V-a 族元素について従来の報告を含め両者の解離エネルギーの温度式を一括して表にしたものである. 本実験における, $\text{TaN(s)} = \text{Ta} + \text{N}$ なる反応の ΔH° , ΔS° は他の VN, NbN に比べてかなり大きいことを示しており, 溶鉄中の TaN についてのこの傾向は γ -相においても見出される. ところで, Fig. 6 からわかるように Fe-Ta 系への窒素の溶解熱が Fe-Nb 系と類似していることから, ΔH° , ΔS° は Fe-Nb 系のそれらと近い値をとることが予想されるにもかかわらず, このようになんか大きい値をとるのは次のような理由によるものと考えられる. すなわち, 本実験結果からも明らかのように e_{N}^{Ta} は e_{N}^{V} , e_{N}^{Nb} に比べて小さく Ta-N の相互作用は V-N あるいは Nb-N よりも弱いと考えられるが, 本系では $e_{\text{Ta}}^{\text{Ta}}$ が 0.022~0.023 とかなり大きな正の値をとるために, Ta-Ta の相互作用すなわち Ta 原子同志の反発作用が大きく, そのために相対的に Ta-N の吸引作用の増大が助長され, 一種の短範囲規則の形成をしやすいものであると思われる. その結果 configurational entropy が増大して, total entropy が他の系に比してかなり大きくなり, さらにこの entropy とつりあうように enthalpy も増大するものと推察される.

3.2.3 Fe-Ta 2 元系溶液における $\log r_{\text{Ta}}^\circ$ の推定

本実験結果および従来報告されている種々の熱力学的

Table 4. Comparison of nitride forming free energy between in austenite and in liquid alloys.

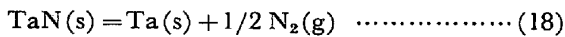
	Austenite	Liquid alloys
VN	39 800—16.6T	58 000—29T
NbN	38 900—13.2T	50 800—24.6T
TaN	58 600—27.8T	70 500—35.7T

Table 5. Values of $\log \gamma_x^\circ$.

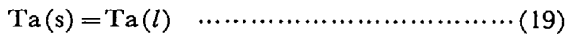
		Values
V-a	V	-0.4
	Nb	-0.7
	Ta	-1.4
IV-a	Ti	-2.4, -1.96*, -2.15**
	Zr	-4.0

* By CHIPMAN.¹⁸⁾** By SANBONGI, et al.¹⁹⁾

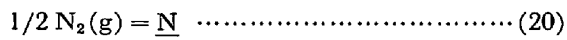
数値を用いて (18) から (27) 式までの算出過程で Fe-Ta 2 元系溶液における $\log \gamma_{Ta}^\circ$ を求めた。



$$\Delta G_{18}^\circ = 58\,900 + 6.9T \log T - 39.85T^{17})$$



$$\Delta G_{19}^\circ = 7\,500 - 2.31T^{17)}$$

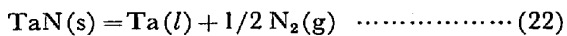


$$\Delta G_{20}^\circ = 3\,610 + 4.36T^{17)}$$



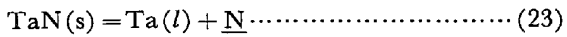
$$\Delta G_{21}^\circ = 70\,500 - 35.7T$$

(18) + (19) より



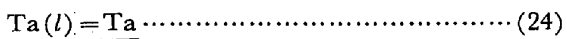
$$\Delta G_{22}^\circ = 66\,400 + 6.9T \log T - 42.16T$$

(20) + (22) より



$$\Delta G_{23}^\circ = 70\,010 + 6.9T \log T - 37.8T$$

(21) - (23) より



$$\Delta G_{24}^\circ = 490 - 6.9T \log T + 2.1T$$

一方 (24) 式の自由エネルギー変化は次式でも表わすことができる。

$$\begin{aligned} \Delta G_{25}^\circ &= 4.575T \log(0.5585\gamma_{Ta}^\circ/M_{Ta}) \\ &= 4.575T \log \gamma_{Ta}^\circ - 10.11T \dots\dots\dots (25) \end{aligned}$$

γ_{Ta}° : Fe-Ta 2 元系溶液において Ta が無限稀薄のときのラウル基準の活量係数

M_{Ta} : Ta の原子量

$\Delta G_{24}^\circ = \Delta G_{25}^\circ$ より (26) 式を得、

$$\log \gamma_{Ta}^\circ = 110/T - 1.5 \log T + 2.8 \dots\dots\dots (26)$$

1600°C における $\log \gamma_{Ta}^\circ$ として

$$\log \gamma_{Ta}^\circ = -1.4 \dots\dots\dots (27)$$

を求めることができた。

しかしながら、ここにおいて (26) および (27) 式の導出・計算には数種の別個の反応の熱力学的諸数値が組み合わされ、個々の熱力学的数値の誤差が系統的に結果に組み込まれ、そのため精度が悪くなっていることに留意せねばならない。たとえば (26) 式によれば $\log \gamma_{Ta}^\circ$ は温度上昇とともに負値が大きくなり、Raoult 則からのずれが大となり理論的には不合理であるのも、この熱力学的計算に伴う大きな系統誤差に帰因するものであろう。したがって (26) 式の実用性については一見問題があるように思われるが、一方同様の計算を Ti について実施した結果によれば、Table 5 に見られるごとく他研究者による値とも比較的良好一致し、このことは一定温度における γ_x° の推定あるいはそれらの定性的比較に (26) 式を適用しうる可能性を示すものと考えられる。

る。このような見地より Zr, V, Nb などにつき同様の計算を行ないそれらの結果を前述の Ta, Ti の結果とともに Table 5 にまとめて示す。本表の絶対値には前述のごとくかなりの誤差が含まれていることに留意すべきであるが、定性的には同族元素間では原子番号の大きいほど $\log \gamma_x^\circ$ の値も大きいという傾向が認められる。

4. 結 言

0~25% Ta を含む溶融 Fe-Ta 合金の窒素溶解度を Ta 窒化物生成および未生成下で、1600°C, 1650°C, 1700°C の各平衡温度において間接法により測定し考察を加えた。その結果を要約すれば次のごとくなる。

(1) Ta は溶鉄中において窒素の活量を低下させ、相互作用係数 $\log f_N^{Ta}$ を次のように [%Ta] の 2 次式として表わすことができた。

$$\log f_N^{Ta} = \begin{cases} 0.00087[\%Ta]^2 - 0.058[\%Ta] & (1600^\circ C) \\ 0.00047[\%Ta]^2 - 0.047[\%Ta] & (1650^\circ C) \\ 0.00030[\%Ta]^2 - 0.039[\%Ta] & (1700^\circ C) \end{cases}$$

(2) 短範囲規則を考慮した実在溶液に近いモデルによつて従来の統計熱力学的な取り扱いを發展させた結果、実測値にかなり近い相互作用母係数の値を推定することができた。

(3) 遷移金属を合金元素にもつ Fe-j 系では e_N^{j1} と e_0^{j1} との間には明りような相関関係が認められ、次式のごとく表わすことができた。

$$e_0^{j1} \times 10^2 = -0.278[e_N^{j1}]^2 \times 10^4 + 0.994$$

(4) 生成した窒化物は六方晶 (η) の TaN で、標準解離エネルギーの温度式として、

$$\begin{aligned} TaN(s) &= Ta + N \\ \Delta G^\circ &= 70\,500 - 35.7T \pm 260 \text{ (cal)} \end{aligned}$$

を求めることができた。

(5) V-a 族元素と窒素との結合性に溶鉄およびオーステナイト相においてある傾向が存在し、Ta もこの傾向を満足することが明らかになった。

(6) 溶融 Fe-X 2 元系溶液の $\log \gamma_x^\circ$ を熱力学的な諸数値を組み合わせて算出して、IV-a, V-a 族では原子

番号の大きいものほど、 $\log \gamma_x^\circ$ も負の大きな値をとるという定性的傾向を見出した。

文 献

- 1) 森田, 蜂須賀, 岩永, 足立: 日本金属学会誌, 35 (1971), p. 831
- 2) J. C. HUMBERT and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 1076
- 3) 和田, 郡司, 和田: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 720
- 4) 和田, 郡司, 和田: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 933
- 5) 和田, 斎藤: 日本金属学会誌, 25 (1960), p. 159
- 6) 三本木, 大谷, 戸板: 東北大学選研彙報, 12 (1952), p. 97
- 7) H. SCHENCK and M. G. FROHBERG: "Steel making, The Chipman Conference", M. I. T. Press (1965)
- 8) 藤田, 井口: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 28
- 9) 成田, 小山: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 788
- 10) D. B. EVANS and R. D. PEHLKE: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1620
- 11) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: "Thermochemistry for Steelmaking" vol 1, Iron Steel Institute, Addison-Wesley (1966)
- 12) 盛, 時実, 角南, 中嶋: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1277
- 13) G. BRAUER and R. LESSER: Z. METALLK., 50 (1959), p. 512
- 14) N. SCHÖNBERG: Acta. Chem. Scan, 8 (1954), p. 199
- 15) A. E. van ARKEL: Physica, 4 (1924), p. 299
- 16) 盛, 一瀬: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 949
- 17) O. KUBASCHEWSKI and J. A. CATTERALL: "Thermodynamic Data of Alloys", Pergamon, (1956)
- 18) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 767
- 19) 三本木, 大森, 鈴木: 学振報告 19 委 7711 (1964)