

## 研究速報

UDC 669.15'24'26-194.56 : 669.14.018.8 : 669.'786 : 669.24'786 : 541.124

Fe-28%Ni オーステナイトに 1000°C で固溶した  
窒素の活量に及ぼすクロムの影響\*

脇田 三郎\*\*・菊池 実\*\*\*・田中 良平\*\*\*

The Effect of Chromium on the Activity of Nitrogen in Fe-28%Ni  
Austenite at 1000°C

Saburo WAKITA, Makoto KIKUCHI, and Ryohai TANAKA

## Synopsis:

A capsule technique was employed to investigate the effect of chromium on the activity of nitrogen in Fe-28%Ni-Cr-N austenite at 1000°C in a high chromium concentration range between 15 and 30%. The activity of nitrogen in the system is adequately described by the following equation:

$\log a_N = \log (\%N) + e_N^{Cr} (\%Cr) + e_N^{Ni} (\%Ni) + r_N^{Cr} (\%Cr)^2 + r_N^{Cr, Ni} (\%Cr) (\%Ni)$ , where numerical values for  $e_N^{Cr}$  and  $e_N^{Ni}$  are evaluated from the data in Fe-Cr-N and Fe-Ni-N systems, respectively.

The values of the second order interaction parameters,  $r_N^{Cr}$  and  $r_N^{Cr, Ni}$ , determined in the present investigation, are 0.0021<sub>3</sub> and -0.0003<sub>3</sub>, respectively, at 1000°C.

(Received Jan. 29, 1974)

オーステナイトに固溶した窒素の活量に及ぼす合金元素の影響に関する研究が、数種類の合金元素について行なわれてきた<sup>1)</sup>。最近になつて、これらの結果を用いてオーステナイト系ステンレス鋼の窒素固溶度<sup>2)</sup>、鋼中の窒化物の析出挙動<sup>3)4)</sup>などを熱力学的に取り扱う試みがなされるようになった。われわれも高濃度の Cr および Ni を含有するオーステナイト系耐熱鋼中の Cr<sub>2</sub>N の固溶度を計算する試みを行なっているが<sup>5)</sup>、従来の研究結果を利用するだけでは、満足な値が得られないことがわかつてきた。

まず、オーステナイトに固溶した窒素の活量に及ぼす Cr および Ni の影響に関する研究は、Fe-Cr-N および Fe-Ni-N の 3 元系でしか行なわれておらず、これらの結果を Fe-Cr-Ni-N 4 元系に拡張することの当否が明らかにされていない。さらに、窒素の活量に及ぼす影響のとくに著しい Cr についての実測は、Fe-Cr-N 3 元系では、高々 15%Cr までの濃度範囲に限られている。このため Cr を 25% も含有する Ni-Cr オーステナイト系ステンレス鋼中に固溶した窒素の活量を推定する場合に、従来の測定結果を用いて高 Cr 濃度範囲に外挿して得られた推定値は、その近似が著しく悪い可能性もある。これらの問題は、Ni-Cr オーステナイト系ステンレス鋼中

に固溶した窒素を熱力学的に取り扱う場合に、あらかじめ明らかにしておかなければならない共通の問題であり、最近におけるこの方面の関心の高まりからみても早急に明らかにすべき問題である。

本研究は上述の問題点を解明するために、Fe-28%Ni-Cr-N オーステナイト 4 元系を用いて、オーステナイト中に固溶した窒素の活量に及ぼす Cr の影響を高濃度の Cr 範囲で測定したもので、4 元系における窒素の活量はどのように表現するのが適切であるか、またこの表現に含まれる相互作用助係数はいくらになるかを明らかにしたものである。

実験はカプセル法によつて行なつた。本実験では Cr 濃度 15 から 30% の 6 種類の Fe-28%Ni-Cr 合金 (以下平衡用試料と呼ぶ) を窒素供給用の試料とともに石英管中に真空封入し、1000°C で窒素に関して平衡させた。平衡用試料は高純度アルゴン中でアーク溶解法によつて溶製した。この試料を 50% 冷間圧延後、1200°C 10hr 均質化処理し平衡実験に供した。窒素供給用試料には高压窒素中で溶解鑄造した Fe-28%Ni-25%Cr-0.41

\* 昭和49年1月29日受付

\*\* 東京工業大学理工学研究科

\*\*\* 東京工業大学工学部 工博

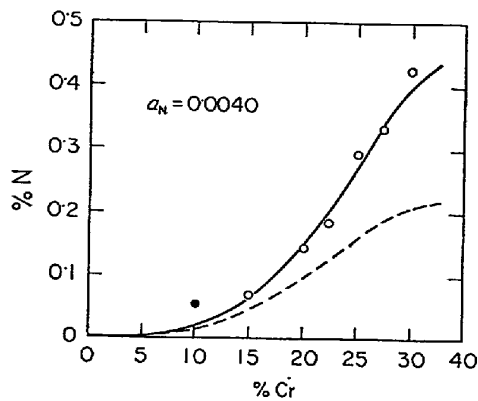


Fig. 1. The effect of chromium on the equilibrium nitrogen content for a constant activity ( $a_N=0.0040$ ) in Fe-28%Ni austenite at 1000°C. Both solid and broken lines indicate calculated solubility curves of nitrogen. For the solid line, both first and second order interaction parameters are taken into account, while for the broken line, a cross interaction coefficient between chromium and nickel content is neglected. A filled circle represents a content of nitrogen in a Fe-9.7%Cr austenite for the identical activity.

%N合金を用いた。平衡用試料、窒素供給用試料とも、その形状は直径約 10 mm、厚さ 0.3~0.4 mm の円板で、その重量は 0.3~0.4 g である。同一カプセル中には各 Cr 濃度の平衡用試料を 2 枚づつ封入した。カプセル中では各試料間の物理的接触を避けるようにした。1000°C でのカプセルの保持時間は、カプセル内の各試料間で平衡が達成されるに十分と考えられる 100hr とした。このように平衡させた試料を水焼入れし、試料中の窒素濃度をケルダール法で分析した。なお、どの試料にも窒化物などが析出していないことを確認している。

Fe-28%Ni-Cr 合金中の固溶窒素量の Cr 濃度依存性を実測した結果を Fig. 1 に白丸で示す。各測定固溶窒素量は、一定の活量の下での各試料の窒素平衡濃度、すなわち窒素固溶度を示すものである。Fe-28%Ni オーステナイトでも、少なくとも 30%Cr までは Cr 濃度が増加すると窒素の固溶度は著しく増加する。Fig. 1 で黒丸で示した点は、窒素の活量を知る目的で、Fe-28%Ni-Cr 合金と同時にカプセル中に封入した Fe-9.7%Cr 合金の窒素固溶量を示したものである。

Fe-Ni-Cr オーステナイト中に固溶した窒素の活量は活量係数の対数を Ni および Cr の濃度に関して 2 次の項まで展開した表現では、(1)式ようになる。

$$\log a_N^{\text{Cr}} = \log (\%N) + e_N^{\text{Cr}} (\%Cr) + e_N^{\text{Ni}} (\%Ni)$$

$$+ r_N^{\text{Cr}} (\%Cr)^2 + r_N^{\text{Ni}} (\%Ni)^2 + r_N^{\text{Cr}\cdot\text{Ni}} (\%Cr) (\%Ni) \dots\dots\dots (1)$$

ここで (%N), (%Cr) および (%Ni) は合金中の窒素 Cr および Ni の濃度を重量パーセントで表わしたものである。 $e_N^{\text{Cr}}$ ,  $r_N^{\text{Cr}}$ ;  $e_N^{\text{Ni}}$ ,  $r_N^{\text{Ni}}$  はオーステナイトに固溶した窒素に対する Cr および Ni の 1 次および 2 次の相互作用助係数であり、それぞれ Fe-Cr-N および Fe-Ni-N 3 元系から決定できる量である。一方、 $r_N^{\text{Cr}\cdot\text{Ni}}$  は 2 次の交差積項で、Fe-Ni-Cr-N 4 元系に固有な量である。以下に述べるように、Fe-28%Ni-Cr オーステナイト中の窒素の活量は(1)式で表現できる。

Fe-Ni-N 系に関する、Ni 濃度 35% までの研究<sup>6)</sup>によれば、1000°C では  $e_N^{\text{Ni}}=0.020$ ,  $r_N^{\text{Ni}}=0$  である。一方、Fe-Cr-N 系については、15%程度までの Cr 濃度範囲にわたって盛ら<sup>7)</sup>および TURKDOGAN<sup>8)</sup>らの研究がある。これらの結果を 2 次の相互作用助係数まで用いて整理すると、両研究者らの結果は互いにかなりよく一致する。このようにして得られた、1 次の相互作用助係数の値は 1000°C で  $e_N^{\text{Cr}}=-0.140$  であり、2 次の相互作用助係数は 1000°C から 1250°C の温度範囲では  $r_N^{\text{Cr}}=0.0015\sim 0.0026$  である。本研究では、上記  $e_N^{\text{Cr}}$  の値は既知とし、 $r_N^{\text{Cr}}$  の値は実験で決定すべきパラメータとした。

Fe-9.7%Cr オーステナイト中の固溶窒素の活量は、(1)式と同様に(2)式で表わされる。

$$\log a_N = \log (\%N)_T + e_N^{\text{Cr}} (\%Cr)_T + r_N^{\text{Cr}} (\%Cr)_T^2 \dots\dots\dots (2)$$

ここで (%N)<sub>T</sub> および (%Cr)<sub>T</sub> は Fe-Cr-N 3 元系の窒素および Cr の濃度を表わす。同一のカプセル中の試料間では、平衡が成立しており窒素の活量は一定であるから、(1)式と(2)式の右辺を等しいと置いて、(3)式が得られる。

$$\log \{ (\%N) / (\%N)_T \} + e_N^{\text{Cr}} \{ (\%Cr) - (\%Cr)_T \} + e_N^{\text{Ni}} (\%Ni) = -r_N^{\text{Cr}} \{ (\%Cr)^2 - (\%Cr)_T^2 \} - r_N^{\text{Cr}\cdot\text{Ni}} (\%Cr) (\%Ni) \dots\dots\dots (3)$$

ここで (%N), (%Cr), (%Ni) などは 4 元系での各合金元素の濃度を表わす。なお(3)式では  $r_N^{\text{Ni}}=0$  と置いている。(3)式の左辺は、1 次の相互作用助係数に上述の値を用いると、合金の化学組成から計算できる。

Fig. 2 の白丸は、この値を Cr の濃度に対してプロットしたものである。白丸の Cr 濃度依存性は(3)式の右辺の第 1 項だけ、あるいは第 2 項だけでは説明できない。

しかし、2 項を同時に考慮して、窒素の活量が(1)式で表現されるものとすれば、以下に述べるように実測値をよく説明できる。すなわち(3)式が成立するものとして

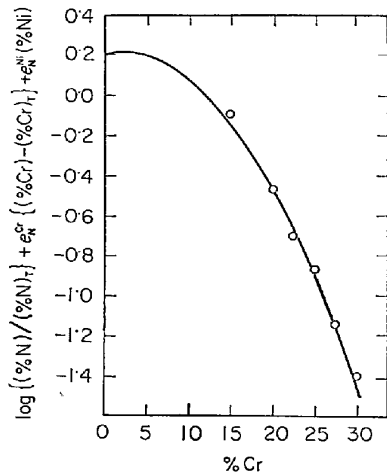


Fig. 2. The activity of nitrogen in a Fe-28%Ni-Cr-N system can be expressed analytically by using second order interaction parameters in addition to first order interaction parameters.  $r_N^{Cr}$  and  $r_N^{Cr, Ni}$  are determined to be  $0.0021_3$  and  $-0.0003_3$ , respectively.

右辺の各項の係数である 2 次の相互作用助係数を最小 2 乗法を用いて決定し、それぞれ

$$r_N^{Cr} = 0.0021_3, \quad r_N^{Cr, Ni} = -0.0003_3$$

とすると、(3) 式の右辺は図中に実線で示ようになる。これは、実測値から求めた白丸の Cr 濃度依存性と一致している。また、Fe-9.7%Cr 合金に固溶した窒素濃度から(2)式を用いて窒素の活量を求めると、本実験の場合は  $a_N = 0.0040$  となる。Fig. 1 の実線は  $a_N = 0.0040$  の場合、Fe-28%Ni-Cr オーステナイトの窒素固溶量を、本実験で決定した相互作用助係数を用いて、(1)式から計算した結果を図示したものである。この図からも(1)式が窒素の活量に対する十分よい表現となっていることがわかる。

本実験で決定した  $r_N^{Cr}$  の値、 $0.0021_3$  は、すでに述べた盛らおよび TURKDOGAN らの Fe-Cr-N 3 元系から得られた値のほぼ平均値となっている。また、固体中ではじめて決定された  $r_N^{Cr, Ni}$  は、その符号は負、大きさは  $r_N^{Cr}$  の 1/7 程度である。Fe-Ni-Cr 液体中に溶解した窒素の活量についての研究<sup>9)</sup>によれば、1600°C では

$r_N^{Cr, Ni} = -0.00025$  と報告されている。この値を本実験の結果と比較すると、 $r_N^{Cr, Ni}$  の値はあまり大きな温度依存性をもたないものと考えられる。

Fig. 1 の破線は  $a_N = 0.0040$  の場合の固溶窒素量を  $r_N^{Cr} = 0.0021_3$ ,  $r_N^{Ni} = 0$ ,  $r_N^{Cr, Ni} = 0$  として(1)式から計算した結果を示したものである。実線と破線との差は、2 次の交差積項によるものである。この図からもわかるように高濃度 Cr および Ni を含有するオーステナイトでは Cr 濃度が 10% 以上となると、この交差積項の存在を無視することはできなくなる。

以上、本報告では Fe-Ni-Cr オーステナイト中に固溶した窒素の活量は、Cr および Ni の濃度が 30% 程度までは、窒素に対する合金元素の 2 次の相互作用助係数を考慮して、(1)式のように表現すればよいことを明らかにし、あわせて相互作用助係数の 1000°C における値を決定した。なお、相互作用助係数の温度依存性などの詳細については、別に報告する予定である。

窒素分析に関してお教え下さいました、東京工業大学金属工学科小室登氏に深く感謝いたします。また実験遂行にあたり多大の協力をおしまなかつた、学部学生浜上和久君に深く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) たとえば、松下幸雄ら：冶金物理化学，(1970)，p. 83 [丸善]
- 2) H. ZITTER and L. HABEL: Arch. Eisenhüttenw., 44(1973), p. 181
- 3) G. GRÜTZNER: Arch. Eisenhüttenw., 44(1973), p. 189
- 4) A. F. SMITH and H. E. EVANS: J. Iron Steel Inst., 211(1973), p. 34
- 5) 脇田三郎，菊池実，田中良平：鉄と鋼，59 (1973)，p. S672
- 6) A. J. HECKLER and J. A. PETERSON: Trans. AIME, 245(1969), p. 2537
- 7) 盛利貞，新名恭三，一瀬英爾，諸岡明：日本金属学会誌，27 (1963)，p. 49
- 8) E. T. TURKDOGAN and S. IGNATOWIZ: J. Iron Steel Inst., 188 (1958), p. 242
- 9) R. G. BLOSSEY and R. D. PEHLKE: Trans. AIME, 242 (1968), p. 2457