

論 文

UDC 669.15'24-404 : 669.15'24'26-404 : 532.73 : 669.786

溶融 Fe-Cr および Fe-Cr-Ni 合金の窒素吸収速度*

長 隆郎**・山田 哲夫***・井上 道雄***

Rates of Nitrogen Absorption into Liquid Fe-Cr and Fe-Cr-Ni Alloys

Takao CHOJ, Tetsuo YAMADA, and Michio INOUYE

Synopsis:

The rates of nitrogen absorption of inductively melted liquid Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys have been measured at 1600°C by Sieverts method.

The apparent mass transfer coefficient of nitrogen absorption of those alloys, K_N , decreases with increasing oxygen concentration as already observed for liquid iron. In the range between 0.01 and 0.03% O, it has been observed that the values of k_N of those liquid alloys are smaller than those of liquid iron, although there are little differences between them below 0.01% O or above 0.03% O.

The surface tensions of liquid Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys were estimated from the experimental results of nitrogen absorption of those alloys, in order to ascertain the behavior of adsorbed oxygen at the gas-metal interface.

According to the obtained surface tension for those liquid alloys, it is probable that the excess quantities of adsorbed oxygen at the gas-metal interface of liquid alloys may be higher than those of liquid iron in low oxygen level. On the contrary, in high oxygen level, they may be lower than those of liquid iron.

Consequently, the values of k_N may change with the behavior of adsorbed oxygen at the interface. The differences of the apparent mass transfer coefficient among Fe-18Cr, Fe-18Cr-8Ni and Fe-25Cr-20Ni alloys are negligibly small. Silicon, vanadium and manganese have little effect on the values of k_N for liquid Fe-18Cr-8Ni alloy.

1. 結 言

窒素は鋼の機械的性質に対しては一般には好ましくない元素と考えられるが、合金鋼によつてはむしろ有用元素として役立つ場合もある。たとえば Fe-Cr-Ni 合金に窒素を添加すると結晶粒は微細化し、引張り強さ、クリープ強さ、延性が增大するなど^{1)~3)}、窒素によつて機械的性質が向上し、さらにはニッケル量の節約もはかることもできる^{4)~6)}。このように高合金鋼の機械的性質の改善や Ni の節約に窒素が役立つことが明らかであるので、その製鋼過程における有効な窒素量の制御を考えると、気相からの窒素吸収速度ならびにその機構を明らかにすることが必要である。

最近の十数年来の溶鉄の窒素吸収に関する動力学的研究^{7)~19)}をみると、測定者によつて測定法および条件が

なり異なるけれども、一般的には酸素あるいは硫黄などのいわゆる表面活性成分の存在によつて吸収速度が著しく低下し、Si, Al, Cr など脱酸成分によつて速くなることが明らかになつてきた。

一方ステンレス鋼のような合金成分濃度の高い鉄合金の窒素吸収速度については PEHLKE ら¹¹⁾、あるいは FEDORCHENKO ら²⁰⁾の研究をみるのみで比較的少ない。そこで著者らはステンレス鋼のような高合金鋼を対象におき溶融 Fe-Cr および Fe-Cr-Ni 合金の窒素吸収速度を測定し、吸収速度に及ぼす酸素および脱酸成分の Si, V および Mn の影響を明らかにすることを試みた。

2. 実験装置および方法

本実験においては Kjeldahl 法による試料の窒素分析の困難さにかんがみ、実験温度における反応管内実容積

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表 昭和50年6月11日受付 (Received June 11, 1975)

** 名古屋大学工学部 工博 (Dept. of Metallurgy, Nagoya University, Furocho Chikusa-ku Nagoya 464)

*** (株)神戸製鋼所 (Kobe Steel, Ltd.)

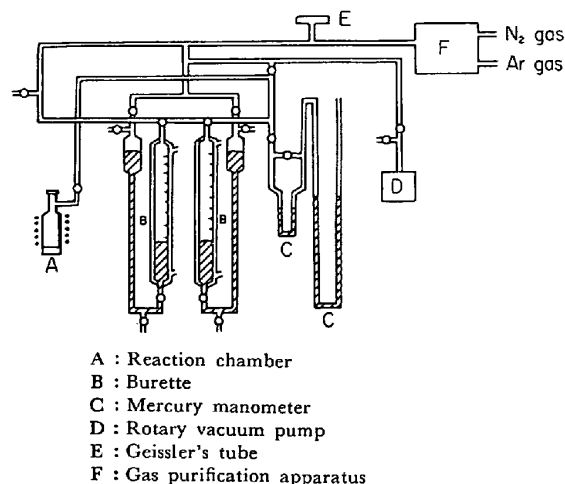


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus.

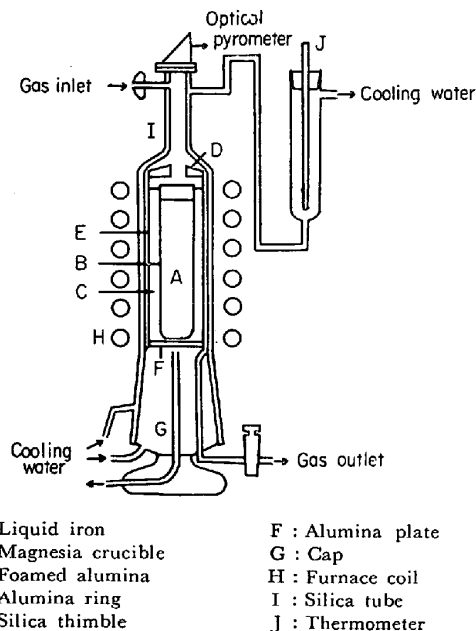


Fig. 2. Reaction chamber.

(hot volume) 既知の真空反応管内に窒素を導入し、一定圧力下の窒素の容積変化をビューレットから読み取るいわゆる Sieverts 法を用いた。なおこの方法を用いた場合の結果が従来著者らが行なつて来た試料採取—分析法と比較してどの程度の差が生じるかについては後に述べる。

実験装置は Fig. 1 に示すように反応管、ガス定量装置、ガス精製装置および排気装置よりなる。外径 60 mm の透明石英よりなる反応管の概略を Fig. 2 に示すが、hot volume をできるだけ小さくするために、上部を細く絞り、また試料溶解用マグネシアるつぼ（日本化学陶業製、MG-12、内径 16 mm、高さ 80 mm）(B) と透明石英製保護るつぼ（内径 30 mm、高さ 100 mm）(E) との間には泡状アルミナ粒(C)をスタンプし、さらに

るつぼの上部にはアルミナ製リング(D)、下部にはアルミナ製円板(F)を装入した。一方、反応管は全体を 2 重水冷却式となし、測定期間中はその水冷温度を $28 \pm 1^\circ\text{C}$ に保ち、測定誤差の低下につとめた。試料の加熱溶解は 35 kVA 高周波誘導溶解炉を用いた。また溶鉄の温度は上部の細穴より光高温計によつて測定し、その温度補正はアルゴンおよび真空下における純鉄の熔融温度の測定によつて行なつた。

試料の純鉄としてはあらかじめ真空下で少量の Fe-C 合金によつて脱酸したもの (0.003%O) を用い、添加用合金元素としては電解脱ガスクロム (99.29%Cr)、高純度ニッケル (99.95%Ni)、金属シリコン (98.81%Si)、電解マンガン (99.9%Mn) および金属バナジウム (99.76%V) をそれぞれ使用した。また溶鉄中の酸素濃度の調整は試薬 Fe_2O_3 ペレットの添加により行なつた。

測定を始めるにあたってまず低酸素鉄および合金成分を合計 60~70 g とり、これをるつぼ内に装入し、反応管にセットする。その後装置の全系統を真空にして試料を徐々に加熱して吸着ガスを放出させ、約 10 min 後に洗条アルゴンを反応管に導入して溶解する。溶解後反応管内を再び真空にし、試料中に微量に残留するガスを完全に放出し、温度を 1600°C に設定した後アルゴンによつて hot volume を測定する。なお hot volume の測定にアルゴンを使用したことはアルゴンの熱伝導率が窒素のそれに近いことによるが、 1600°C の hot volume の値は 50~55cc であつた。

hot volume の値を決定した後、全系を真空にし、定量用ビューレットに窒素を満たし、これより真空下の反応管内にすばやく窒素を導入して 1 atm の下でそのときのビューレットの読みから窒素吸収速度を測定した。

なお試料中の諸成分は測定終了後採取した試料について Cr, Mn および V は容量法, Ni は重量法, Si は吸光光度法, 酸素は真空溶解法によつて分析した。

3. 実験結果

3.1 Fe-O 系溶鉄の窒素吸収速度

まず予備実験として 1600°C に溶解した純鉄のもとでの反応管の hot volume 経時変化をアルゴンを用いて測定したが、Fig. 3 に示すように 1 atm Ar における hot volume の値はほとんど変化しないことが確認された。

次に本研究の目的とする溶融合金の窒素吸収速度の測定に先立ち、基本系である Fe-O 系溶鉄の窒素吸収速度の測定を行ない、SIEVERTS法を用いて得られる実験結果を既往の試料採取分析法による結果と比較しその差異の有無を調べた。

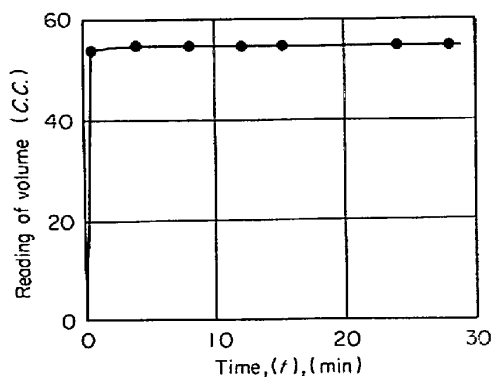


Fig. 3. Effect of time on the hot volume at 1600°C.

著者らの既往の研究結果^{13)~15)}を始め諸研究者による実験結果によれば、窒素吸収速度は1次反応速度式を満足するとみなすことができるが、種々の条件下で行なわれた諸研究者の実験結果を総合すると、測定法の相違は吸収過程に本質的に影響を及ぼさないと考えてさしつかえない。そこで Sieverts 法を用いた本実験結果にも1次式が成立つとすると窒素吸収速度は一般に

$$dC/dt = (F/V) \cdot k_N \cdot (C_s - C) \dots\dots\dots (1)$$

の形によつて表わされる。ここで $t=0$ で $C=C_0$ として(1)式を積分すると

$$\ln [(C_s - C_0)/(C_s - C)] = (F/V) \cdot k_N \cdot t \dots\dots\dots (2)$$

となる。ただし、 F : 気液界面積 (cm^2), V : 溶鉄の体積 (cm^3), k_N : 見かけの物質移動係数 (cm/sec), C_s : 気相と平衡する濃度 (wt%), C : 時間 t の濃度 (wt%)。しかしながら、Sieverts 法においては窒素吸収量は wt% でなく、ガス体積 (C.C.) であらわされるので、(2)式の初期吸収量は互に相殺され(2)式の左辺は(3)式となる。

$$\ln [(C_s - C_0)/(C_s - C)] = \ln [v_s/(v_s - v)] \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 v_s : 平衡時の吸収量 (C.C.), v : 時間 t における吸収量 (C.C.)

したがつて、(2)式および(3)式より

$$\ln [v_s/(v_s - v)] = (F/V) \cdot k_N \cdot t \dots\dots\dots (4)$$

の関係がえられる。(4)式の関係はビューレット内のすべてのガス温度について成立するので、ビューレットの読みの値から直接 $\ln [v_s/(v_s - v)]$ と Ft/V を求め、両者をプロットすればただちに k_N の値が得られる。

いま Fe-O 系溶鉄の窒素吸収に関する実験結果について(4)式をあてはめ求めた k_N の値を酸素濃度に対してプロットすると、Fig. 4 に示すような関係が得られる。Fig. 4 から明らかなように k_N の値は溶鉄中の酸素濃度の増加によつて低下しているが、本研究結果は著者らが

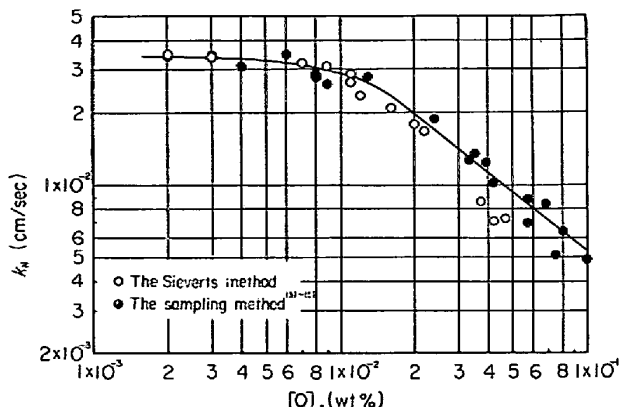


Fig. 4. Effect of oxygen on the apparent mass transfer coefficient of nitrogen absorption into pure liquid iron at 1600°C measured by the sampling method and the Sieverts method.

ときに測定した試料採取分析法による結果とよく一致しており、高酸素濃度領域を除けば測定法の違いによる影響はほとんど見られない。ただ約 0.04%O 以上においては Sieverts 法による値のほうがやや低い値を示す傾向が認められるが、この点については今後の研究にまきたい。いずれにしろ、比較的低酸素領域ならば、窒素吸収速度に及ぼす酸素の影響は測定法によつて本質的に異なつた結果があらわれるとは考えられず、本研究では Fig. 4 の結果を溶融合金の窒素吸収に対する基本系とみなすことにした。

3.2 Fe-Cr および Fe-Cr-Ni 合金の窒素吸収速度に及ぼす酸素の影響

溶鉄の窒素吸収速度に及ぼす Cr および Ni の影響についてはこれまで 2, 3 の研究¹¹⁾¹³⁾¹⁴⁾もあり、とくにまた著者らは溶鉄中の種々の酸素濃度レベルにおけるこれら合金元素の影響について詳しく検討した研究結果¹⁵⁾を明らかにした。しかしながら高クロム系合金の窒素吸収速度に及ぼす酸素の影響についてはいまだ測定された例はなく、この点ステンレス鋼の溶製における基礎資料として是非明らかにしておかなければならない。

そこで実用的にも広く利用されている Fe-18Cr, Fe-18Cr-8Ni および Fe-25Cr-20Ni 合金を例にとり、これら高クロム系合金の窒素吸収速度に及ぼす酸素の影響を測定し、純鉄の場合と比較しようと試みた。

いま代表的な Fe-18Cr-8Ni 合金の 1600°C における窒素吸収曲線の一例を Fig. 5 に示すか、吸収速度は純鉄の場合と同様に溶鉄中酸素濃度の増加によつて低下することがわかる。なお窒素吸収量は吸収した窒素の体積を標準状態 (STP, C.C.) で表わし、これをさらに試料

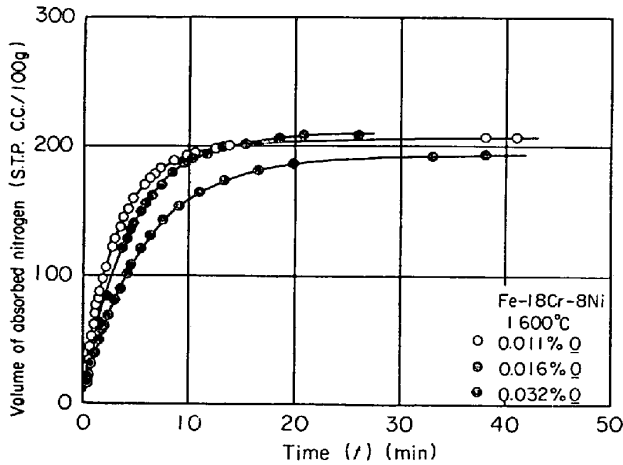


Fig. 5. Nitrogen absorption into liquid Fe-18Cr-8Ni alloy at 1600°C.

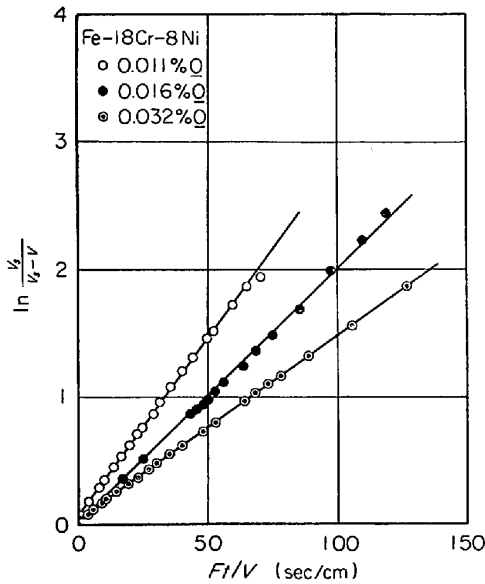


Fig. 6. Relationship between $\ln [v_s/(v_s-v)]$ and Ft/V for liquid Fe-18Cr-8Ni alloy at 1600°C.

100 g の溶鉄に換算した。そこでさきに示した(4)式をこの合金系の場合にも適用すると、Fig. 6に示すようにいずれもよい直線関係を示す。この直線の勾配から求めた k_N の値は酸素濃度の増加に伴い低下することが明らかである。

次に溶鉄中の酸素濃度を一定に保ち各種合金の窒素吸収速度を比較してみる。Fig. 7は酸素濃度を 0.009% O に保持したときの Fe-Cr, Fe-Cr-Ni 合金および純鉄の3種類についてそれぞれの窒素吸収曲線を示す。図より明らかなように窒素吸収量は Cr の添加によつて飛躍的に増大し、Ni によつてやや低下するが、吸収開始後約10 minでほとんど平衡濃度に近づく。この結果についても前述の(4)式を適用すると、Fig. 8に示すように合金の

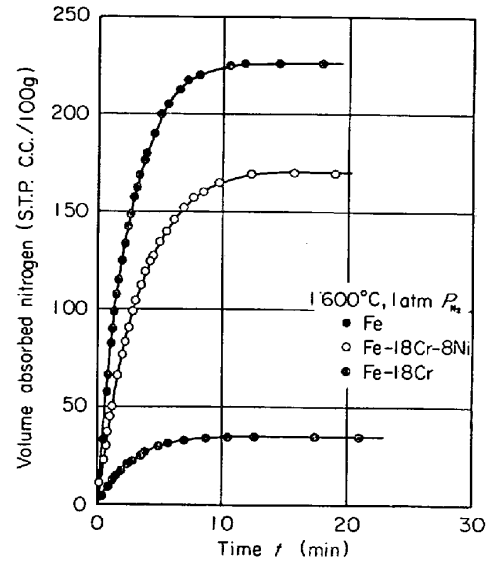


Fig. 7. Nitrogen absorption into liquid pure iron, Fe-18Cr and Fe-18Cr-8Ni alloys at 1600°C.

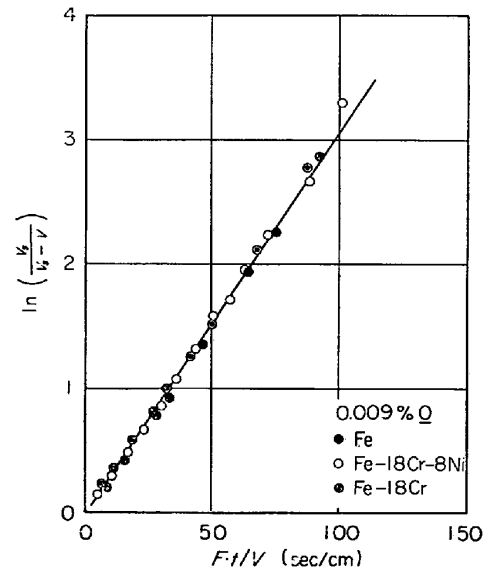


Fig. 8. Relationship between $\ln [v_s/(v_s-v)]$ and Ft/V at 0.009% O.

種類に関係なく直線関係が成立する。またこれよりもや酸素レベルの高い 0.013% O および 0.020% O について同様の関係を求めると、それぞれ Fig. 9 および Fig. 10 に示すようにやはりよい直線関係を示すが、酸素濃度の増加によつて Fe-Cr あるいは Fe-Cr-Ni 合金の直線の勾配は純鉄よりも若干小さくなる傾向を示すことが注目される。

ここでこれら直線の勾配より得られる k_N の値を酸素濃度に対してプロットし、純鉄の場合と比較すると Fig. 11 の結果をうる。Fig. 11 によれば 0.01% O 以下の低酸素濃度領域においては純鉄および合金系の k_N 値は

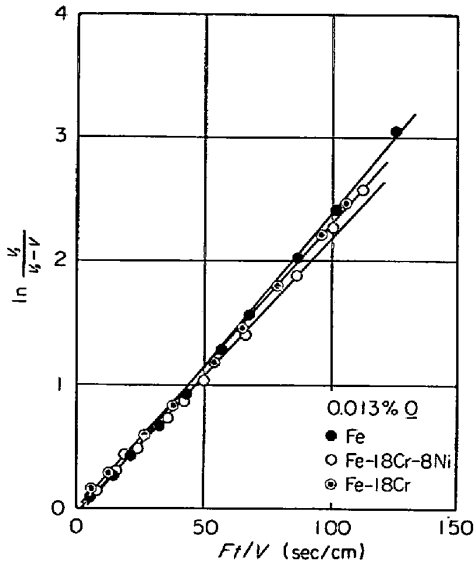


Fig. 9. Relationship between $\ln[v_s/(v_s-v)]$ and Ft/V at 0.013% O.

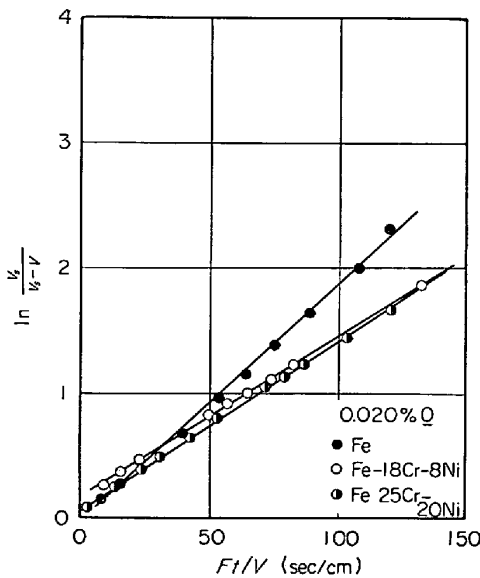


Fig. 10. Relationship between $\ln[v_s/(v_s-v)]$ and Ft/V at 0.02% O.

ほぼ一致するが、これ以上の酸素濃度範囲では酸素の影響に相違がみられる。すなわち純鉄における k_N の値は希薄な酸素濃度から約 0.04% O まで著しく低下し、これ以上においては大きな変化がない。一方本合金系の場合には 0.01~0.02% O の狭い範囲において k_N の顕著な低下がみられ、これ以上になると k_N の値はほとんど低下しない。しかも約 0.01~0.03% O の範囲における k_N の値は相対誤差約 ±10% を考慮しても純鉄系の値より低い値を示す。

また Fig. 11 には低酸素濃度において得られた PEHLKE ら¹¹⁾および FEDORCHENKO ら²⁰⁾の測定結果もプロッ

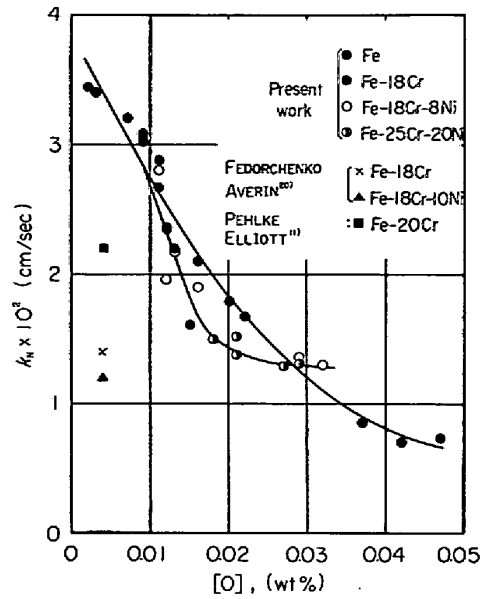


Fig. 11. Effect of oxygen on the mass transfer coefficient of nitrogen absorption into liquid iron, Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys at 1600°C.

トしたが、いずれも本研究の値と比較するとかなり低値を示している。ただしこれらの値は PEHLKE らの k_N と wt%Cr との関係、また FEDORCHENKO らの k_N と $1/T$ の関係を示す線上より読み取ったものであり、実測値はかなりバラツキが認められ厳密には比較し難い。

3.3 Fe-18Cr-8Ni 合金の窒素吸収速度に及ぼす脱酸成分の影響

既往の研究によれば窒素吸収速度は一般に溶鉄中の脱酸成分の存在によつて速くなることが認められている。たとえば PEHLKE ら¹¹⁾によれば窒素吸収速度は Si および Al によつて速くなるといわれ、著者らも低酸素溶鉄について Si の添加による効果を確認している¹³⁾¹⁴⁾。またその後の著者らの研究によれば溶鉄内の酸素濃度が一定ならば、吸収速度が脱酸成分によつて増大する効果は Mn, V, Cr, Si の順序で大きくなることも明らかとなった¹⁵⁾。

そこでここで取り扱った高クロム系合金のうち代表的な Fe-18Cr-8Ni 合金をとりあげ、その窒素吸収速度に及ぼす 2, 3 の脱酸成分の影響を検討してみた。

まず酸素レベルが 0.010~0.012% O の領域について Si の影響を求めてみると、Fig. 12 に示すように(4)式の関係を示す直線の勾配、つまり k_N の値は Si によつてわずかながら大きくなる傾向が認められる。

しかし酸素濃度が 0.015~0.018% O の領域における k_N の値は Fig. 13 に示すように V によつてほとんど影響を受けていない。

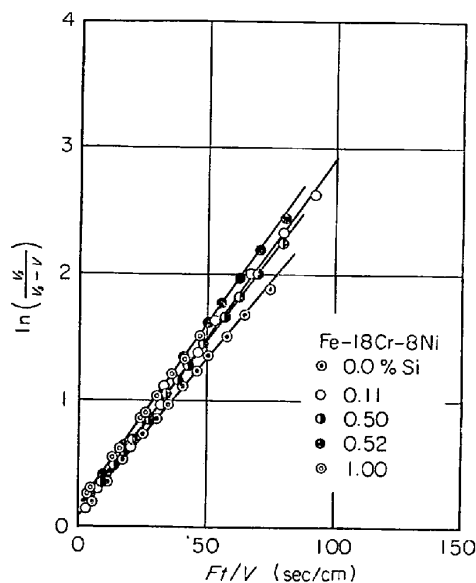


Fig. 12. Effect of silicon on the rate of nitrogen absorption into liquid Fe-18Cr-8Ni alloy.

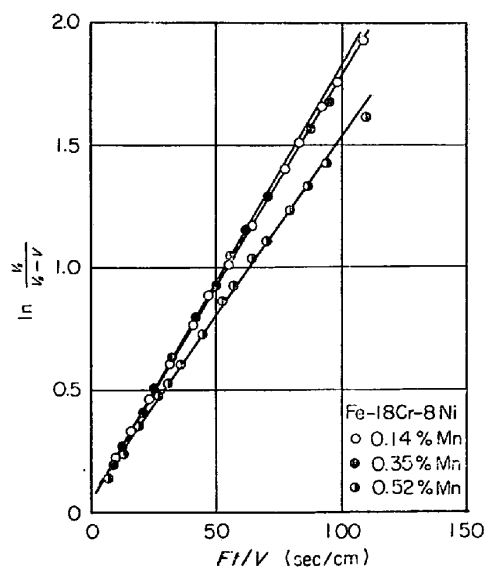


Fig. 14. Effect of manganese on the rate of nitrogen absorption into liquid Fe-18Cr-8Ni alloy.

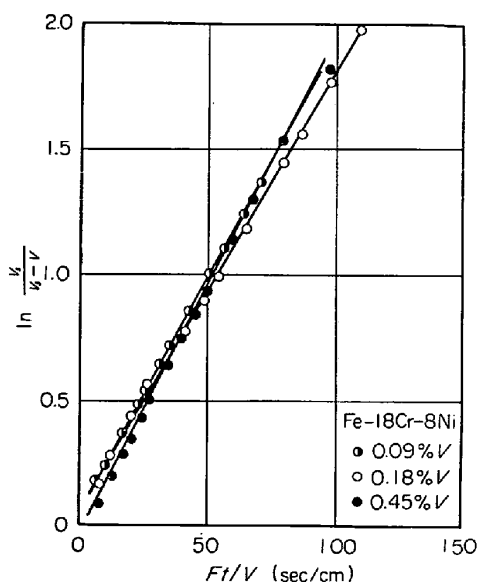


Fig. 13. Effect of vanadium on the rate of nitrogen absorption into liquid Fe-18Cr-8Ni alloy.

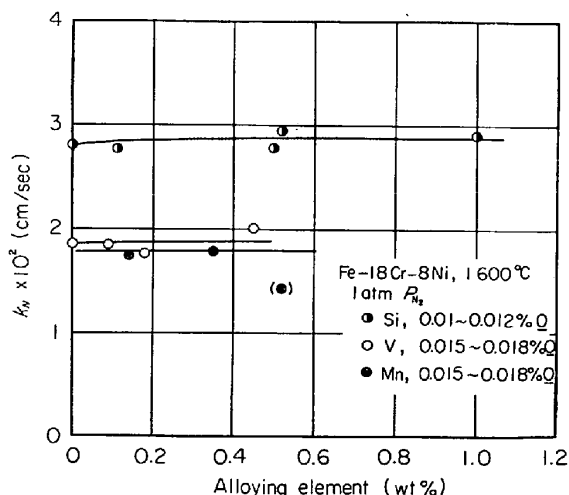


Fig. 15. Effects of silicon, vanadium and manganese on the apparent mass transfer coefficient of nitrogen absorption.

またこれと同じ酸素レベルの合金に脱酸成分として Mn を添加した場合の例を Fig. 14 に示すが、 k_N の値は低マンガンの領域では影響を受けないが、高濃度になるにつれて逆に小さくなる傾向を示す。

以上の結果を総合して k_N の値と添加成分濃度との関係を求めると、Fig. 15 に示すようになる。この図によれば純鉄系における合金成分の影響¹⁵⁾とは溶鉄中酸素レベルが一致しないので直接比較できないが、一般にこれらの合金系における k_N の値は純鉄系でみられるほど Si, V および Mn の影響を受けない。

4. 考 察

4.1 高クロム系合金の窒素吸収速度

最近 FEDORCHENKO ら²⁰⁾は浮遊溶解法を用い試料重量 1.5 g, 温度 1600~1730°C において Fe-18Cr および Fe-18Cr-10Ni 合金の窒素吸収速度を測定し、すべての温度範囲で Fe-18Cr 合金の k_N が Fe-18Cr-10Ni 合金の値よりも大きくなることを示した。その原因として彼らは γ -Fe における窒素、炭素あるいは水素の拡散係数が α -Fe 中よりも小さくなることに注目し、液体状態においてもフェライト系の Fe-18Cr 合金よりもオーステナイト系の Fe-18Cr-10Ni 合金のほうが原子密度がより稠密であり、液体内部の拡散が律速するかぎり物質の移

動もそれだけ遅くなると考察を加えている。

しかしながら本研究においては Fig. 11 に示すように本研究に用いた合金の種類範囲内でそのような現象はみられず、 k_N の値はほとんど同じ値を示している。この結果は FEDORCHENKO らの結論と一致しないが、測定法の違いによるものかどうかは明らかでない。

4.2 高クロム系合金の窒素吸収速度に及ぼす合金成分の蒸発および脱酸効果の影響

一般に熔融鉄合金の窒素吸収過程を取り扱う場合には、表面活性成分の挙動とともに蒸気圧の高い成分が存在するときにはその成分の蒸発の影響についても考慮を払わなければならない。ことに本研究条件のように Sieverts 法を用いているときは気相はほとんど静止状態にあるので、気液界面に隣接してかなり濃密な金属蒸気層が存在し、これが気相内の窒素の移動に対する抵抗となり、結果的には k_N の低下の原因となりうる事が考えられる。

いま対象としている合金系についていえば、これらに多量に含まれる純 Cr の蒸気圧が 1600°C において Fe の値 ($1 \sim 2 \times 10^{-4} \text{atm}$) の数倍²¹⁾²²⁾に達することを考えると、このような合金系について得られる k_N の値は一般に純鉄系の場合より小さくなる可能性がある。

しかしながら、Fig. 11 より明らかなように本合金系の k_N 値は約 0.01~0.03%O の範囲を除けば Cr を含まない Fe-O 系溶鉄の値に対しほとんど差異は認められず、1 atm P_{N_2} の条件下では Cr 蒸気の影響が必ずしも大きいとはいえない。

一方、Fig. 15 によれば高 Mn 濃度において k_N の値が低下するが、これは Mn の蒸気圧²¹⁾²²⁾が鉄の 100 倍以上に達するために気相バルクより気液界面への窒素の移動過程が Mn の蒸気により妨害されることによると考えられる。

このことは水溶液のガス吸収に関する研究結果²³⁾²⁴⁾、たとえばメタノールと水との混合溶液上にオクタデカノール単分子層を浮かべたときに、この溶液の CO₂ 吸収速度はメタノール濃度の上昇、つまりメタノールの蒸発速度の増大あるいは温度上昇に伴う水の蒸気圧の上昇によつても低下するという事実と類似しているといえよう。

また Fig. 15 によれば本研究の高クロム系合金の k_N の値は純鉄でみられるほど脱酸成分の影響がみられない。これは熔融高クロム合金中の酸素の活量が小さいためこれらの元素の脱酸力もまた小さいことによる。たとえば高クロム合金中の Si の脱酸平衡については鈴木ら²⁵⁾あるいは小島ら²⁶⁾が指摘しているように平衡定数 $K_{Si}' =$

$[\text{Si}\%] \cdot [\text{O}\%]^2$ の値は 1600°C の Fe-18Cr 合金では $K_{Si}' = 7 \times 10^{-4}$ であり、Cr を含まない溶鉄の $K_{Si}' = 2 \times 10^{-5}$ よりも約 35 倍も大きく、高クロム系合金中の Si の脱酸能は低いことが明らかである。このことは他の V あるいは Mn にも適用され、窒素吸収速度に及ぼす脱酸性成分の影響は純鉄系の場合より小さいとみなすことができる。

4.3 高クロム系合金の窒素吸収の物質移動係数 k_N と表面張力 (酸素吸着量) の関係

周知のごとく溶鉄の窒素吸収速度は表面活性成分の気液界面への吸着により低下し、その吸着量は (5) 式の GIBBS の吸着式によつて求められる。

$$\Gamma = d\sigma / RTd \ln a \dots\dots\dots (5)$$

ここで Γ : 表面過剰濃度, σ : 表面張力, a : 添加成分の活量, R : ガス定数, T : 絶対温度,

たとえば溶鉄中の酸素について (5) 式より酸素吸着量を求めると、吸着量は酸素濃度の上昇とともに増加し、約 0.03~0.04%O において $18.0 \sim 21.8 \times 10^{-10} \text{mol/cm}^2$ という最高値に達し、酸素の単分子膜が形成される²⁷⁾²⁸⁾。

一方、本研究の合金系の表面張力についてはわずかに川合²⁹⁾が低酸素濃度範囲で測定しているにすぎず、この系の表面張力に及ぼす酸素の影響に関する測定結果はない。しかしながら、高クロム系合金中の酸素の活量は純鉄の場合よりも低下することを考えると、この系における酸素の表面過剰濃度 Γ の値、さらにはその最大値のあられる溶融合金中の酸素濃度もかなり変化すると推測される。近年 A. G. IVANOV ら³⁰⁾は熔融 Fe-Cr(18%)-Ni(11%) の真空下における脱窒過程の活性化エネルギーを測定し、さらに A. G. SHALIMOV ら³¹⁾のデータを基にし吸着酸素量 Γ が 0.016~0.017%O で最高になることを示した。

そこで本研究においても溶鉄の窒素吸収速度から表面張力の値を概算した著者らの既往の研究結果³²⁾および Fig. 11 の測定結果を用いて、Fe-Cr-O あるいは Fe-Cr-Ni-O 系合金の表面張力を推算し検討を加えてみよう。

まず見かけの物質移動係数 k_N と活性化エネルギー E の間には次の ARRHENIUS の式が成立するものと仮定する。

$$k_N = C_1 \exp(-E/kT) \dots\dots\dots (6)$$

ただし、 k : Boltzmann 定数, C_1 : 定数

この k_N および E の値は溶鉄中の酸素濃度に依存するが任意の基準値 k_N° において E° になるものとする、(6)式は、

$$k_N = k_N^0 \exp [-(E-E^0)/kT] \dots\dots\dots (7)$$

となる。また活性化エネルギーの差 $(E-E^0)$ は窒素吸収過程の界面抵抗 $\Pi \Delta A$ の値と一致するとみなすと、(7)式より、

$$\Pi = (kT/\Delta A) \cdot (\ln k_N^0 - \ln k_N) \dots\dots\dots (8)$$

の関係をうる。ここで ΔA は窒素原子が溶鉄内に溶解するとき表面圧 $\Pi (= \sigma_0 - \sigma, \sigma_0: \text{基準状態での表面張力})$ に対抗して気液界面で獲得する site の面積を表わし、 $\Pi \Delta A$ はそのときに必要とするエネルギーを示す。また ΔA の値は合金系の種類に無関係とみなし、既往の結果³²⁾より Fe-O 系の $\Delta A = 8.5 \text{ \AA}^2$ を本研究の酸素系に用いる。また基準状態として酸素の影響のない条件を選ぶと $k_N^0 = 5 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$ となる¹³⁾。

一方、高クロム系合金の低酸素での表面張力の値は川合²⁹⁾の結果より Fe-18Cr: 1550 dyn/cm, Fe-18Cr-8Ni: 1540 dyn/cm, Fe-25Cr-20Ni: 1480 dyn/cm とした。

以上の条件下で推算した溶融 Fe-Cr および Fe-Cr-Ni 系合金の表面張力の値を酸素濃度に対してプロットすると、Fig. 16 に示すようにこれらの合金の表面張力は約 0.02% O までに著しく低下することが明らかである。またその中でも溶融 Fe-25Cr-20Ni 合金の値はそのほかの合金より低い。ここでさらに既知の相互作用係数を用いて合金中の酸素の活量係数 (Fe-18Cr: $f_0 = 0.186$, Fe-18Cr-8Ni: $f_0 = 0.200$, Fe-25Cr-20Ni: $f_0 = 0.123$) を算出して酸素の活量を求めるとともに Fig. 16 の結果に対して(5)式の GIBBS の関係式を適用すると、Fig. 17 の結果が得られる。図から明らかなように $\ln a_0$ と表面張力の関係は実験範囲内ではほぼ直線関係にあるとみな

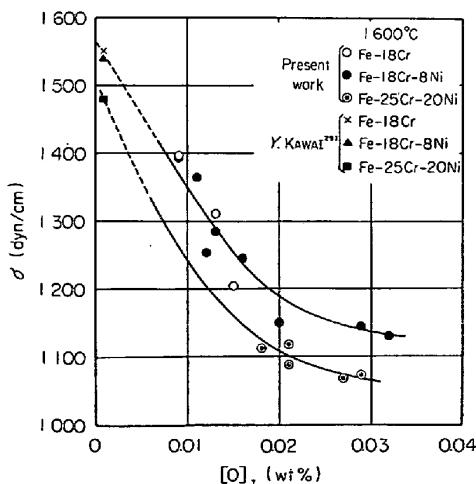


Fig. 16. Effect of oxygen on the surface tension of liquid Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys at 1600°C calculated by Eq(8).

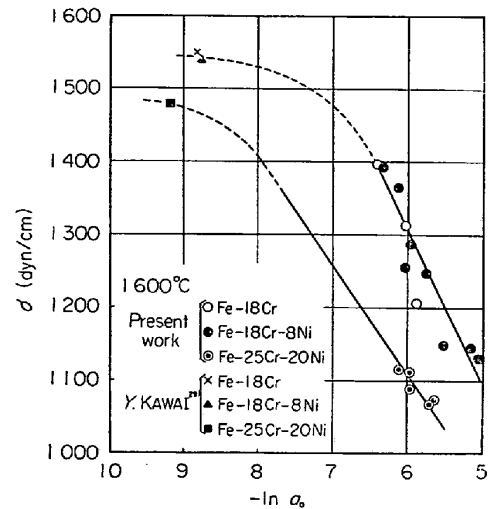


Fig. 17. Relationship between surface tension and $\ln a_0$

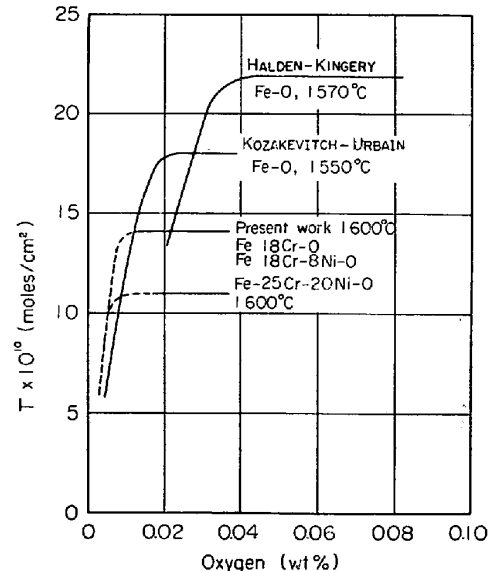


Fig. 18. Excess surface concentrations of oxygen for liquid iron, Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys.

することができる。いま測定誤差を考慮に入れて Fe-18Cr および Fe-18Cr-8Ni 合金の場合には同一直線が成立するとみなすと、直線の勾配より最高表面過剰濃度として $\Gamma_{\max} = 14 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ をうる。一方 Fe-25Cr-20Ni 合金では $\Gamma_{\max} = 11 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ となる。この Γ の値を測定温度は相違するが、従来の Fe-O 系溶鉄に関する値²⁷⁾²⁸⁾と比較すると、Fig. 18 に示すように Cr 濃度の増加とともに低下する。しかも本研究の合金系の酸素吸着量は Ivanov らが示した 0.016~0.017% O と同様に 0.015% O 近辺からすでに最高値に達することが明らかである。特に低酸素領域における合金系および純鉄の酸素吸着量をみると、合金系の吸着量は KOZAKE-

VITCH らの結果に対しては明確なる相違を示さないが、本研究の実験温度に近い HALDEN らの値よりも高いことが注目される。もちろん Fig. 18 の結果に対しては表面張力の測定誤差および計算モデルの適合性について十分なる配慮を払い判断しなければならないが、溶鉄の窒素吸収速度が溶鉄表面の吸着酸素の挙動に敏感に影響されることを考えると、Fig. 18 の合金系および純鉄における酸素吸着量に関する特徴的な相違はそのまま Fig. 11 の k_N の挙動に反映することが考えられる。

すなわち 0.01~0.03%O の濃度範囲において合金系の k_N の値が純鉄より低下することは、Fig. 18 とは酸素濃度範囲が必ずしも一致するとはいえないが、この酸素濃度範囲における合金系の Γ の値が純鉄よりも大きいことに起因すると推測される。また 0.03%O 以上においては合金系の k_N の値が純鉄の値に等しいか、あるいはやや大きくなるが、これもそこでの合金系の Γ の値が Fig. 18 に示すように純鉄より小さいことによると考えられる。

つまり Fig. 18 にみられる Γ の値の挙動は、前述の測定誤差あるいはモデルの適合性に関する影響はあるが、純鉄および溶融合合金系の窒素吸収速度から考えてほぼ妥当なもののみなすことができよう。

5. 結 言

溶融 Fe-18Cr, Fe-18Cr-8Ni および Fe-25Cr-20Ni 合金の窒素吸収速度を Sieverts 法によつて測定し次の結果を得た。

(1) 溶融合合金の窒素吸収に関する見かけの物質移動係数 k_N の値は 0.01~0.02%O の酸素濃度範囲において酸素濃度増加とともに低下し、0.02%O 以上になるとほとんど変化しない傾向を示す。また 0.01%O 以下では純鉄とほぼ一致するが、0.01~0.03%O の濃度範囲においては合金系の k_N 値が純鉄の値より小さくなる。

(2) 本実験における k_N の測定値より 1600°C における Fe-Cr および Fe-Cr-Ni 合金の表面張力を推算し、これに Gibbs の吸着式を適用した結果、溶融合合金表面の酸素吸着単分子層は純鉄の場合よりも低酸素濃度から形成されることが明らかとなった。これは k_N の値が純鉄よりも低酸素側から低下するという(1)の結果をもたらすとみなすことができる。また本合金系の最大吸着酸素量は純鉄の値より小さいことも推測できた。

(3) k_N の値に及ぼす酸素の影響は本研究で対象としたフェライト系の Fe-18Cr 合金、オーステナイト系の Fe-18Cr-8Ni および Fe-25Cr-20Ni 合金のいずれについても差異は認められなかった。

(4) Fe-18Cr-8Ni 合金を例にとり、一定酸素レベルのもとでの k_N の値に及ぼす Si, V および Mn の影響を測定した結果、 k_N の値はこれら成分の共存によつて若干大きくなるが、純鉄の場合ほど顕著なものでないことが明らかとなった。また Mn 濃度の高い場合には Mn の蒸発に起因し、 k_N の値はやや低下した。

終りにあたり Fe-Cr-Ni 系合金の表面張力に関する詳細なデータをお送り下さいました九州大学工学部川合教授に深く感謝いたします。また本研究の遂行にあたり一部を担当された船橋茂幸工学士に謝意を表します。

なお、本研究は昭和 46 年度文部省科学研究費の助成を受けて行なわれた。

文 献

- 1) R. FRANKS: Trans. ASM, 23(1935), p. 968
- 2) 田中良平, 鈴木功夫: 鉄と鋼, 54(1968), p. 489
- 3) 岡本正三, 田中良平, 藤本六郎: 鉄と鋼, 49(1963), p. 1694
- 4) E. W. COLBECH and R. P. GARNER: JISI, 139(1939), p. 99
- 5) R. SCHERER, G. RIEDRICH, and H. KESSNER: Stahl u. Eisen, 62(1942), p. 347
- 6) H. SCHOTTKY: Z. Metallkunde, 39(1948), p. 120
- 7) L. von BOGDANDY, G. SCHMOLKE, and I. N. STRANSKI: Z. Elektrochem., 63(1959), p. 758
- 8) W. A. FISCHER and A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), p. 215, 33(1962), p. 583
- 9) H. SCHENCK, M. G. FROBERG, and H. HEINEMANN: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962), p. 593
- 10) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962), p. 729
- 11) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 844
- 12) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Met., 60(1963), p. 143
- 13) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1393, 54(1968), p. 19
- 14) M. INOUE and T. CHOH: Trans. ISIJ, 8(1968), p. 134
- 15) 長 隆郎, 岡村正義, 井上道雄: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1176
- 16) R. G. MOWERS and R. D. PEHLKE: Met. Trans., 1(1970), p. 51
- 17) T. CHOH, M. KURATA, and M. INOUE: Proceedings ICSTIS, Iron Steel Inst. Japan, 11(1971), Part I, p. 548
- 18) K. SHIMMYO and T. TAKAMI: Proceedings ICSTIS, Iron Steel Inst. Japan, 11(1971), Part I, p. 543
- 19) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 57(1971), p. 213
- 20) V. I. FEDORCHENKO and V. V. AVERIN: The

- Fouth Japan-USSR Joint Symposium Physical Chemistry of Metallurgical Processes, (1973), p. 167
- 21) *J. F. ELLIOTT*: Thermochemical for Steel-making, Amer. Iron Steel Inst, (1960) Addison-Wesley Pub. Co. Inc.
 - 22) Basic Open Hearth Steelmaking, Amer. Inst. Min. Met. Eng. (1951), p. 537
 - 23) *M. BLANK*: J. Phys. Chem., 65(1961), p. 1698
 - 24) *M. BLANK* and *F. J. W. ROUGHTON*: Trans. Faraday Soc., 56(1960), p. 1832
 - 25) 鈴木 鼎, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 20/27
 - 26) 小島 康, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 50(1964), p. 888
 - 27) *P. KOZAKEVITCH* and *G. URBAIN*: Mem. Sci. Rev. Met., 58(1961), p. 517
 - 28) *F. A. HALDEN* and *W. D. KINGERY*: J. Phys. Chem, 59(1955), p. 557
 - 29) 川合保治, 私信
 - 30) *A. G. IVANOV*, *A. G. SHALIMOV*, and *G. N. OKOROKOV*: Izv. AN. SSSR. Metally, (1970)2, p. 96
 - 31) *Al. G. SHALIMOV*, *S. A. BLIZNYUKOV*, and *G. N. OKOROKOV*: Chermetinformatsiya, (1967)4, p. 6
 - 32) *T. CHOH* and *M. INOUE*: Arch. Eisenhüttenw, 45(1974), p. 657