

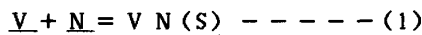
(261) 熔融 Fe-V 系合金におけるバナジウム窒化物生成平衡

大阪大学 工学部 森田善一郎
大阪大学 大学院 田中敏宏 ○矢内俊明

1. 緒言：熔融鉄合金における窒化物の析出挙動の解明は、冶金物理化学的な面からも、また製鋼過程における諸元素の制御などの実用的な面からも極めて重要であり、信頼性の高い熱力学データが必要とされている。そこで本研究では、窒素に対する親和力が強い元素の一つであるバナジウムに着目し、熔融 Fe-V 系合金の窒素溶解度をバナジウム窒化物生成下で間接法により、1873~1973 K の温度域で測定し、バナジウム窒化物の標準生成自由エネルギーなどの熱力学的諸数値を導出した。さらに熔融鉄合金における一連の窒化物生成反応について考察を行った。

2. 実験方法：実験は前報¹⁾と同様、試料採取法 (Sampling method) で行った。生成したバナジウム窒化物は以下の方法により同定した。すなわちバナジウム窒化物が生成浮上した試料を熔融状態から水素ガスを吹つけて急冷凝固させ、この試料の表面を切削し、この切削片を塩酸(1+1)で抽出分離することによって得られた粉末試料を粉末法による X 線回折により同定した。

3. 実験結果及び考察：バナジウム窒化物生成下における熔融 Fe-V 系合金の窒素溶解度とバナジウム濃度の関係を従来^{2), 3)}の結果とともに Fig. 1 に示す。同図から明らかかな様に、本研究結果は、従来の研究結果と異なり同一温度では窒素溶解度はバナジウム濃度の増加とともに減少することがわかる。一方 X 線回折の結果より、生成したバナジウム窒化物は立方晶の VN と同定され、溶鉄中におけるバナジウム窒化物生成反応は次式のようになると考えられる。



以上の結果より(1)式のバナジウム窒化物生成反応の標準生成自由エネルギーの温度式ならびに溶鉄中のバナジウムの自己相互作用助係数、 e_v^v を次のように求めることができた。

$$\Delta G^\circ = -183,000 + 92.2T \text{ [J/mol]}$$

$$e_v^v = 0.031(1873 \text{ K}), 0.018(1923 \text{ K}), 0.018(1973 \text{ K})$$

一般に熔融鉄合金における窒化物の標準生成自由エネルギー、 ΔG° の実測値は極めて少ない。そこで、比較の実測値の多い窒化物の標準生成熱、 ΔH_{298}° に着目し、 ΔH_{298}° より 1873K における ΔG° 、 ΔG_{1873}° を推定することを試みた。Fig. 2 に示すように ΔH_{298}° と ΔG_{1873}° の間には明確な直線関係が見いだされた。よってこの直線関係を用いて ΔH_{298}° の実測値より ΔG_{1873}° を推定することができると思われ、実用的にも有効であると考えられる。

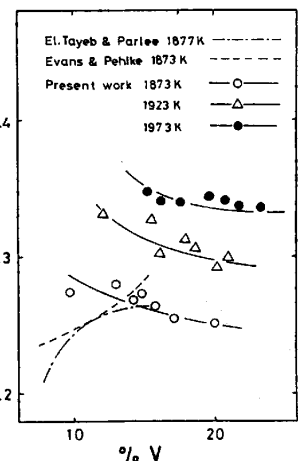


Fig.1 Vanadium-nitrogen equilibrium in liquid Fe-V-N alloys

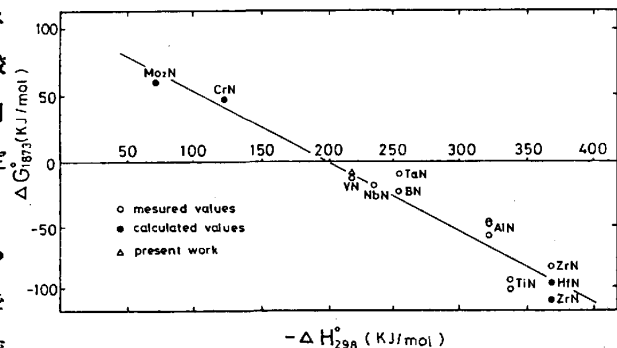


Fig.2 Relation between ΔH_{298}° and ΔG_{1873}°

参考文献 (1) 森田, 田中, 矢内: 鉄と鋼, 68(1982), S856
(2) N.M.El Tayeb, N.A.Parlee: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p292
(3) D.B.Evans, R.D.Pehlke: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p1620