

溶融 Cr および溶融 Cr-Fe 合金の窒素溶解度 論文

石井不二夫\*・井口 泰孝\*・萬谷 志郎\*

Solubility of Nitrogen in Liquid Chromium and Chromium-Iron Alloys

Fujio ISHII, Yasutaka IGUCHI, and Shiro BAN-YA

Synopsis :

The solubility of nitrogen in liquid chromium and chromium-iron alloys has been studied by a sampling method at the temperatures of 1550°~1780°C and under 0.04~1.0 atm of nitrogen.

The free energy of solution and the activity of nitrogen in liquid chromium and chromium-iron alloys were determined by applying the interstitial model for the experimental results.

The results obtained are summarized as follows :

(1) Nitrogen dissolved in liquid chromium and chromium-iron alloys upto 50% Fe does not obey Henry's law, and solubility of nitrogen in liquid chromium is given by the following equation.

$$\log K(Z) = 5515/T - 3.19_3, K(Z) = a_N / \sqrt{P_{N_2}} = \psi_N Z_N / \sqrt{P_{N_2}}$$

(2) Activity coefficients of nitrogen based on pure liquid chromium are expressed as follows :

$$\log \psi_{N(Cr)}^N = (4235/T - 1.51_3) \cdot Y_N \quad Y_N < 0.21$$

$$\log \psi_{N(Cr)}^{Fe} = 1.80 \cdot Y_{Fe} \quad Y_{Fe} < 0.7$$

(3) Activity coefficients of nitrogen in iron-chromium alloys based on pure liquid iron are shown by the following equations :

$$\log \gamma_{N(Fe)}^{Cr} = (-13765/T + 3.10) \cdot X_{Cr} \quad X_{Cr} < 0.16$$

$$\log f_{N(Fe)}^{Cr} = (-148/T + 0.033) \cdot [\%Cr] \quad [\%Cr] < 15$$

Where  $Y_N$  and  $Z_N$  are the mole ratio and the lattice ratio of nitrogen in liquid metal respectively.

1. 緒 言

金属 Cr および高 Cr 合金は耐食・耐熱性に優れ、最近では非磁性アンバーとしての利用が進められている。しかし、一般の工業用金属 Cr は固くて脆いため実用金属材料としては問題がある。これに対して精製金属 Cr はかなりの延性があり、鍛造・切削加工も可能である。このような相違は金属 Cr 中の窒素、酸素、硫黄および炭素などの微量不純物によるものであり、特に窒素はその影響の大きいことが指摘されている。

溶融 Fe-Cr 系合金の窒素溶解度に関する従来の研究は、製鋼温度付近での低 Cr 濃度範囲<sup>1)~18)</sup>、および溶融 Cr については浮揚溶解法による 2000°C 付近、 $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$  の測定が大部分<sup>8)11)19)</sup>を占めている。これらの結果によると、金属 Cr は  $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$  の溶融状態では窒化物を生成せずに 5~6% ( $X_N = 0.16 \sim 0.19$ ) の窒素を溶解し、また SIEVERTS の法則に従わないことが知られるが、それらの結果は  $P_{N_2}$  の測定範囲も狭く、また高温における測定であり、不十分な状態にある。したがって本研究は金属 Cr および高 Cr-Fe 合金を中心に、1780°~1550°C、 $P_{N_2} = 0.04 \sim 1.0 \text{ atm}$  の範囲で窒素溶

解度を測定することを目的とした。金属のガス溶解度測定法には SIEVERTS 法と sampling 法とがあるが、著者の前報告<sup>18)20)</sup>の結果に基づき、本研究では sampling 法により測定した。また窒素は溶融 Cr、Cr-Fe 合金に侵入型で溶解することが知られており、侵入型溶体モデル<sup>21)22)</sup>に従って得られた測定結果を整理した。

2. 実験方法

実験装置と操作は前報<sup>20)</sup>と同様で、その概略を述べる。

2.1 実験装置

装置は反応管、ガス精製装置、流量計およびガスクロマトグラフよりなっている。反応管は外径 60 mm、内径 52 mm、長さ 500 mm の不透明石英管であり、溶解試料を入れた  $Al_2O_3$  のつぼをさらに  $Al_2O_3$  保護のつぼに入れて反応管内に設置する。試料溶解には 10 kVA 真空管式高周波炉を使用し、温度測定には二色温度計を用いた。二色温度計の補正には、水素気流中で溶解した溶鉄と溶融 Ni の融点以上の各温度を、あらかじめ補正した光高温計と二色温度計で測定し、両温度計の関係を求める方法により行つた。

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 5 月 31 日受付 (Received May 31, 1982)

\* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

2.2 試料および使用材料

溶解試料として Cr には市販の板状クロム (99.99% Cr) および鉄分には電解鉄を用いたが、これらの試料、ことに Cr には 0.5~0.6% の酸素が含まれているので、あらかじめ水素気流中にて溶解し酸素を除去した。また Cr については Al を少量添加して脱酸した試料を実験に供して比較したが、実際に平衡測定した Cr 中の酸素は 0.1~0.2% であった。しかしながら、熔融 Cr 中の酸素濃度の違いによる窒素溶解度の差は認められなかった。

実験に用いたるつぼは市販の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> るつぼ (SSA-S, 内径 30 mm, 外径 35 mm, 高さ 50 mm, SSA-S と SA-III, 内径 25 mm, 外径 30 mm, 高さ 50 mm) および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保護るつぼ (CP 質, 内径 38 mm, 外径 46 mm) である。

また N<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub> は市販のボンベガスであり、それぞれ精製装置を通して十分精製を行う。本研究では N<sub>2</sub>-Ar 混合ガスを用いて P<sub>N<sub>2</sub></sub>=0.04~1.0 atm の範囲で測定したが、P<sub>N<sub>2</sub></sub>=1 atm では N<sub>2</sub> の流量は約 150 ml/min であり、P<sub>N<sub>2</sub></sub> が 1 atm 以下では微量流量計により調整して所定の P<sub>N<sub>2</sub></sub> とした N<sub>2</sub>-Ar 混合ガスの流量を約 200 ml/min とした。N<sub>2</sub>-Ar 混合ガス中の P<sub>N<sub>2</sub></sub> 測定にはガスクロマトグラフ (モレキュラシーブ 5 A, 50°C) を使用し、常時 1:1 の N<sub>2</sub>-Ar 標準混合ガスおよび N<sub>2</sub> と Ar を標準ガスとして検定した。

2.3 試料の化学分析

採取した試料中の窒素定量には酸溶解・水蒸気留一比色法を用いた。25%Cr 以上の試料では凝固時に生成した窒化物が未溶解物として残るため、いわゆる残渣処理が必要である。しかも溶解窒素量が高いため、本研究では蒸留して 100 ml を得、これを分液して希釈し、比色定量した。Cr-Fe 合金中の Cr の定量には過マンガン酸滴定法を用いた。

2.4 実験操作

あらかじめ水素気流中で溶解した Cr または Cr-Fe 合金約 100 g を入れたるつぼを反応管内に設置し、まず反応管内を真空に排気し、水素を導入して溶解を開始する。試料溶解後、窒素を少量添加した水素気流中で約 2 h 溶解してから、N<sub>2</sub> または N<sub>2</sub>-Ar 混合ガスの気流中で所定の温度に保持して熔融試料と窒素とを平衡させる。1 atm より小さい P<sub>N<sub>2</sub></sub> 下で測定する場合には、水素気流を N<sub>2</sub>-Ar 混合ガスに換えて熔融試料中の溶解窒素量が低い側から平衡に近づける方法と P<sub>N<sub>2</sub></sub>=1 atm 下で熔融試料に窒素を溶解させた後、N<sub>2</sub>-Ar 混合ガス気流に切り換え平衡に近づける 2 つの方法により測定した。

P<sub>N<sub>2</sub></sub>=1 atm 下では平衡到達に要する時間は約 2 h であるが、P<sub>N<sub>2</sub></sub> を小さくすると、平衡に達する時間は長くなる傾向が認められたので、安全を期するため溶解時間を 3~4 h とした。

次に平衡に到達した熔融試料を内径約 3 mm の不透明石英管で約 5 g 吸引採取し、水中急冷した。その後、N<sub>2</sub>-Ar 混合ガスを使用する測定では、混合ガスの一部をガスクロマトグラフに導入して窒素分圧を測定した。

以上の方法により熔融 Cr では 1700°~1780°C, 熔融 Cr-Fe 合金系では 1550°~1780°C の温度範囲で測定した。

3. 実験結果および考察

熔融 Cr および Cr-Fe 合金は P<sub>N<sub>2</sub></sub>=1 atm 以下では窒化物を生成せず、その反応式および平衡定数 K は次式で表される。

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

$$K = a_N / \sqrt{P_{N_2}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで侵入型溶体モデル<sup>21)22)</sup>に従い、各成分の濃度として格子比 (lattice ratio) Z<sub>N</sub> および原子比 (mole ratio) Y<sub>N</sub> を次のように定義する。

$$Z_N = n_N / (n_{Cr} + n_{Fe} + n_N) = X_N / (1 - 2X_N) \dots (3)$$

$$Y_N = n_N / (n_{Cr} + n_{Fe}) = X_N / (1 - X_N) \dots\dots\dots (4)$$

$$Y_{Fe} = n_{Fe} / (n_{Cr} + n_{Fe}) = X_{Fe} / (1 - X_N) \dots\dots (5)$$

ここで n<sub>i</sub> はモル数, X<sub>i</sub> はモル分率である。また熔融 Cr を溶媒として無限希薄溶液に活量の基準をおけば、活量係数 φ<sub>N(Cr)</sub> および相互作用係数 θ<sub>N(Cr)</sub> は次のように表される。

$$a_N = \phi_{N(Cr)} \cdot Z_N = \phi_{N(Cr)}^N \cdot \phi_{N(Cr)}^{Fe} \cdot Z_N \dots\dots\dots (6)$$

$$\theta_{N(Cr)}^N = \partial \ln \phi_{N(Cr)} / \partial Y_N \dots\dots\dots (7)$$

$$\theta_{N(Cr)}^{Fe} = \partial \ln \phi_{N(Cr)} / \partial Y_{Fe} \dots\dots\dots (8)$$

3.1 熔融 Cr の窒素溶解度

熔融 Cr の 1700°, 1750° および 1780°C, P<sub>N<sub>2</sub></sub>=0.04~1.0 atm における窒素溶解度測定結果を Table 1 に示す。1800°C 以上でも 2, 3 の測定を試みたが、1800°C 以上では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> るつぼが軟化し、また Cr 蒸気により測温が困難になるため、1780°C 以下の熔融範囲で測定した。

熔融 Cr の窒素溶解度は  $\sqrt{P_{N_2}}$  と [%N] につき図示すると Fig. 1 のように SIEVERTS の法則から負に偏倚する。また測定温度が高くなると溶鉄の場合とは逆に窒素溶解度は減少する。同図には SIEVERTS 法により測定した HUMBERT と ELLIOTT<sup>8)</sup> (S), 浮揚溶解法による津, 斉藤と佐久間<sup>19)</sup> (L) および和田, 郡司と和田<sup>11)</sup> (L) らの測定値 (各著者の図面より読み取った値) を

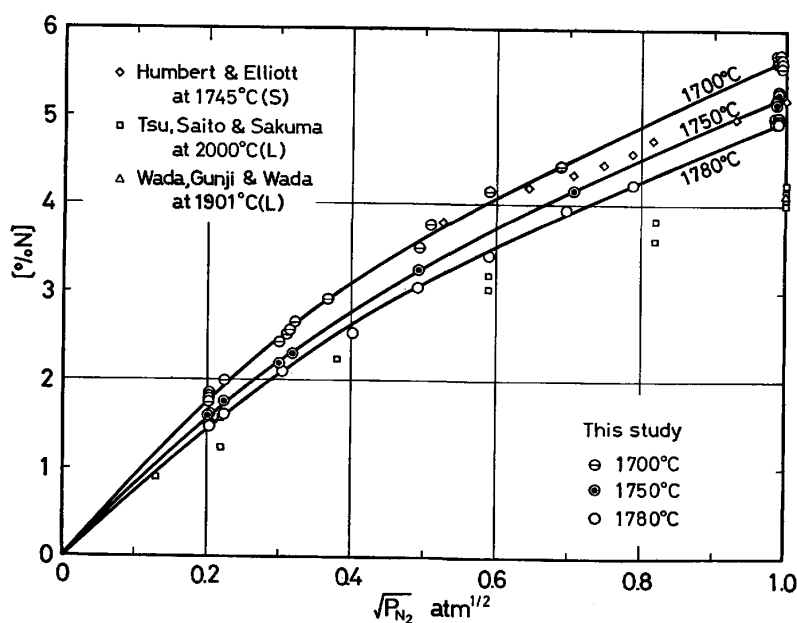


Fig. 1. Solubility of nitrogen in liquid chromium.  
((S) : Sieverts' method, (L) : levitation melting)

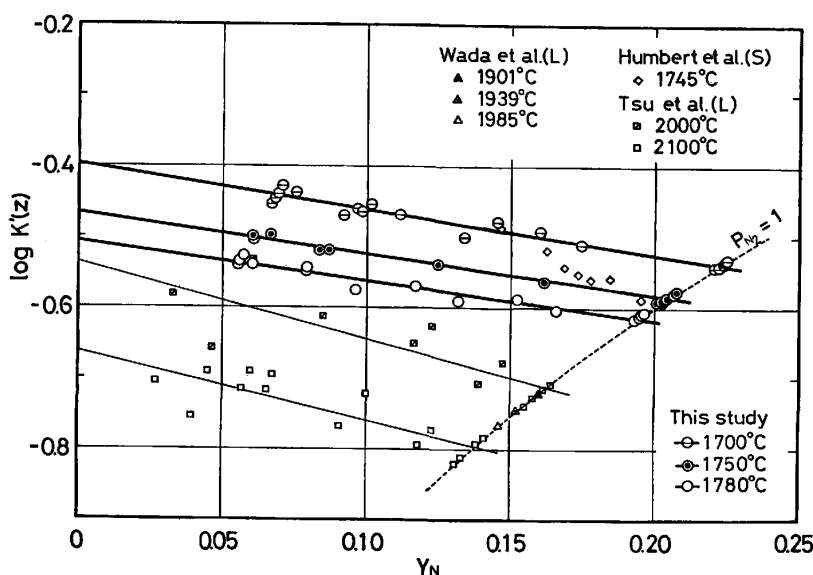


Fig. 2. Relation between apparent equilibrium constant  $\log K'(z)$  and the concentration of nitrogen in liquid chromium.

比較して図示したが、これらの測定結果は和田ら<sup>11)</sup>の値を除き(後述)、いずれも SIEVERTS の法則から偏倚している。なお、ここで (S) は SIEVERTS 法、(L) は浮揚溶解法を表す。Fig. 1 の結果に侵入型溶体モデルを適用し、溶融 Cr の窒素濃度を格子比  $Z_N$  で示した見掛けの平衡定数を  $K'(z)$  ( $K'(z) = z_N / \sqrt{P_{N_2}}$ ) とし、 $K(z)$  を真の平衡定数とすれば(2)~(8)式の組み合わせにより次式が得られる。

$$\begin{aligned} \log K'(z) &= \log K(z) - \log \phi_{N(Cr)}^N \\ &= \log K(z) - (\theta_{N(Cr)}^N / 2.303) \cdot Y_N \quad \dots (9) \end{aligned}$$

すなわち  $\log K'(z)$  は  $Y_N$  の一次関数で示され、 $Y_N = 0$  への外挿より  $\log K(z)$  の値が、また直線の傾きより相互作用係数  $\theta_{N(Cr)}^N / 2.303$  の直がそれぞれ得られる。

Fig. 2 にその結果を図示する。

$\log K'(z)$  と  $Y_N$  との間には各温度ごとに標準偏差  $\sigma = \pm 0.009$  でそれぞれ直線関係が認められ、次式で表される。

$$\begin{aligned} \log K'(z) &= -0.398 - 0.634 Y_N \\ &\text{at } 1700^\circ\text{C} \quad Y_N < 0.225 \quad \dots (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log K'(z) &= -0.467 - 0.580 Y_N \\ &\text{at } 1750^\circ\text{C} \quad Y_N < 0.21 \quad \dots (11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log K'(z) &= -0.507 - 0.550 Y_N \\ &\text{at } 1780^\circ\text{C} \quad Y_N < 0.20 \quad \dots (12) \end{aligned}$$

Fig. 2 には従来報告された結果についても侵入型溶体モデルに従って再計算して図示した。まず、SIEVERTS 法で測定した HUMBERT ら<sup>9)</sup>の 1745°C における値は本

Table 1. Solubility of nitrogen in liquid chromium.

a) 1780°C			
Heat No.	$P_{N_2}$	[%N]	$\log K'(z)$
ES-VI-8	0.0416	1.47	-0.541
ES-VI-10	0.0416	1.49	-0.535
ES-VI-9	0.0416	1.52	-0.526
ES-IV-5	0.0502	1.61	-0.540
ES-VI-2	0.0924	2.09	-0.548
ES-VI-1	0.0924	2.10	-0.546
ES-IV-4	0.162	2.53	-0.577
ES-V-4	0.244	3.06	-0.571
ES-IV-3	0.348	3.42	-0.591
ES-V-2	0.485	3.95	-0.587
ES-IV-2	0.621	4.23	-0.604
ES-II-12	0.975	4.94	-0.616
ES-II-6	0.981	4.94	-0.617
ES-VII-3	0.979	4.98	-0.612
ES-II-11	0.975	4.99	-0.611
ES-IV-1	0.973	5.00	-0.609
ES-II-5	0.981	5.03	-0.607
b) 1750°C			
Heat No.	$P_{N_2}$	[%N]	$\log K'(z)$
ES-III-8	0.0412	1.60	-0.500
ES-VIII-3	0.0434	1.62	-0.505
ES-IV-6	0.0502	1.76	-0.498
ES-VIII-4	0.0905	2.20	-0.519
ES-I-103	0.101	2.31	-0.519
ES-I-105	0.243	3.25	-0.539
ES-I-107	0.500	4.18	-0.563
ES-I-4	0.972	5.16	-0.591
ES-II-9	0.975	5.18	-0.589
ES-I-5	0.972	5.19	-0.587
ES-II-10	0.975	5.21	-0.586
ES-II-3	0.981	5.29	-0.578
ES-II-4	0.981	5.30	-0.577
c) 1700°C			
Heat No.	$P_{N_2}$	[%N]	$\log K'(z)$
ES-VI-6	0.0415	1.77	-0.454
ES-VI-7	0.0417	1.80	-0.448
ES-III-7	0.0415	1.83	-0.438
ES-VI-5	0.0419	1.88	-0.427
ES-IV-7	0.0504	2.00	-0.438
ES-V-5	0.0905	2.43	-0.470
ES-III-6	0.0957	2.55	-0.459
ES-VII-4	0.0993	2.57	-0.463
ES-VIII-1	0.104	2.67	-0.455
ES-III-5	0.136	2.92	-0.467
ES-V-3	0.244	3.51	-0.501
ES-VIII-2	0.260	3.77	-0.477
ES-III-4	0.349	4.15	-0.489
ES-V-1	0.474	4.49	-0.513
ES-III-2	0.992	5.57	-0.551
ES-II-8	0.975	5.62	-0.542
ES-III-1	0.992	5.64	-0.543
ES-III-3	0.992	5.68	-0.539
ES-II-7	0.975	5.71	-0.532
ES-II-1	0.981	5.73	-0.531

研究の 1750°C の結果とよく一致しているが、 $P_{N_2}$  の測定範囲が狭く、これだけの測定結果より  $\log K(z)$  および  $\theta_N^N$  の値を求めることには問題がある。津ら<sup>19)</sup> は浮揚溶解法を用いて 1950°~2300°C (1950°C の測定値は読取り不能) の高温範囲で測定した。その結果は実測値のばらつきが大きく、最小自乗法で整理すると Fig. 2 に示す細線のようになる。また、和田ら<sup>11)</sup> は津らと同様、浮揚溶解法を用い、49.3%Cr-Fe 合金について  $P_{N_2}$  を変えて検討した結果、窒素溶解度が SIEVERTS の法則に従うとして、熔融 Cr については  $P_{N_2}=1 \text{ atm}$  で測定した。

Fig. 2 より求めた  $\log K(z)$  と  $1/T$  の関係を Fig. 3 に示す。実験が困難であったため測定温度範囲は狭いが、 $\log K(z)$  の温度依存性は次式で表される。

$$\log K(z) = \log K(x) = 5515/T - 3.19_3 \dots (13)$$

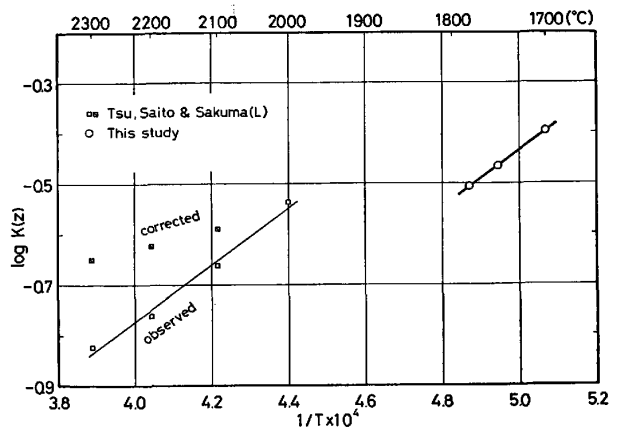


Fig. 3. Temperature dependence of  $\log K(z)$ .

$$\log K(\%) = 5515/T - 1.76_3 \dots (14)$$

ここで  $\log K(\%)$  は  $\log K(z)$  を濃度について変換<sup>22)</sup>して求めたものである。

津らは 2100°C 以上の高温の測定では、Cr 蒸気の窒素吸収により熔融 Cr 表面における  $P_{N_2}$  の低下が起ると結論し、実測値 observed を補正した。図中 corrected が補正值より再計算して求めた値である。

次に (10)~(12) 式で得られた  $\theta_{N(Cr)}^N/2.303$  と (7) 式の関係より、 $\log \phi_{N(Cr)}^N$  と  $Y_N$  について Fig. 4 に示す。図中の直線の勾配は相互作用係数  $\theta_{N(Cr)}^N/2.303$  を表している。測定値にはばらつきがあり、そのうえ測定した温度範囲も狭いが、この  $\theta_{N(Cr)}^N$  は温度が高くなると僅かに小さくなる傾向を示している。これより相互作用係数の温度依存性として次式を得た。

$$\theta_{N(Cr)}^N/2.303 = \partial \log \phi_{N(Cr)}^N / \partial Y_N = 4235/T - 1.51_3 \dots (15)$$

$$\epsilon_{N(Cr)}^N/2.303 = \partial \log \gamma_{N(Cr)} / \partial X_N = 4235/T - 0.64_3 \dots (16)$$

$$e_{N(Cr)}^N = \partial \log f_{N(Cr)} / \partial [\%N] = 157/T - 0.035_7 \dots (17)$$

ここで (16), (17) 式は (15) 式を濃度変換<sup>22)</sup>して求めたものである。Fig. 4 では繁雑をさけるため津ら<sup>19)</sup>の結果は 2000°C のみ図示した。津らの実測の  $\theta_{N(Cr)}^N$  は本研究結果より大きい値であるが、 $\theta_{N(Cr)}^N$  の温度依存性は同じ傾向を示す。しかし、補正值から求めた  $\theta_{N(Cr)}^N$  は逆の温度依存性を示す。

以上の他、 $P_{N_2}=1 \text{ atm}$  における熔融 Cr の窒素溶解度と  $1/T$  については Fig. 5 のようになり、次の実験式で表される。

$$\log [Z_N]_{P_{N_2}=1} = 3612/T - 2.37_4 \dots (18)$$

$$\log [\%N]_{P_{N_2}=1} = 2868/T - 0.69_8 \dots (19)$$

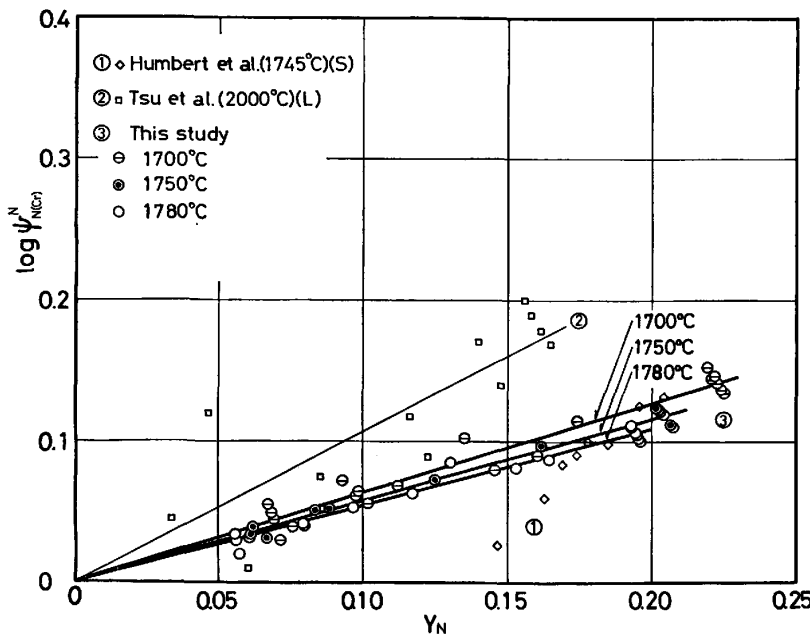


Fig. 4. Activity coefficient of nitrogen  $\log \psi_{N(Cr)}^N$  in liquid chromium.

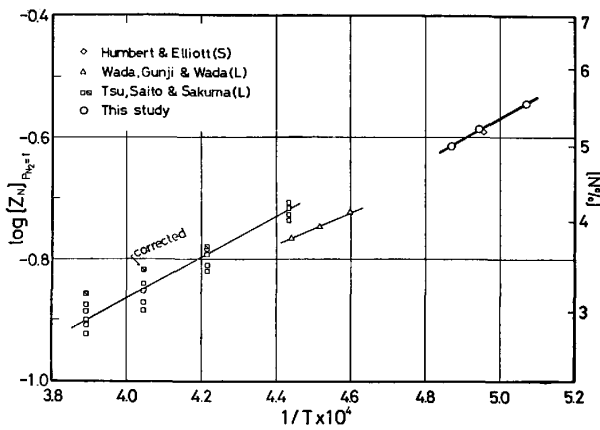


Fig. 5. Solubility of nitrogen in liquid chromium under  $P_{N_2} = 1$  atm.

Table 2. Solubility of nitrogen in liquid Cr-Fe alloys.

a) 1780°C

Heat No.	$P_{N_2}$	[%N]	[%Cr]	$\log \varphi_{N(Cr)}^{\text{Fe}}$
ES-903	0.979	3.61	87.5	0.201
ES-904	0.979	3.66	87.2	0.192
ES-805	0.980	2.52	76.7	0.403
ES-804	0.980	2.35	76.3	0.440
ES-703	0.983	2.20	68.4	0.473
ES-704	0.983	2.16	68.4	0.483
ES-606	0.981	1.64	64.6	0.624
ES-604	0.981	1.54	63.0	0.655
ES-503	0.973	0.900	46.2	0.909
ES-406	0.985	0.640	37.4	1.07
ES-405	0.985	0.630	37.2	1.08
ES-304	0.982	0.398	28.9	1.28
ES-305	0.982	0.346	28.4	1.34
ES-304	0.981	0.224	20.5	1.54
ES-206	0.981	0.230	19.9	1.52
Ref. 22)	1.00	0.0484	0.0	2.21

Table 2. (Continued)

b) 1750°C

Heat No.	$P_{N_2}$	[%N]	[%Cr]	$\log \varphi_{N(Cr)}^{\text{Fe}}$
ES-90-1	0.979	4.25	90.8	0.136
ES-90-2	0.979	4.00	90.8	0.174
ES-905	0.979	3.77	86.4	0.209
ES-906	0.979	3.70	86.1	0.221
ES-87	0.500	2.34	79.7	0.335
ES-85	0.253	1.81	81.2	0.323
ES-83	0.100	1.29	82.3	0.292
ES-80	0.974	3.02	78.9	0.337
ES-803	0.980	2.83	77.0	0.375
ES-70	0.981	2.31	70.8	0.485
ES-60-2	0.986	1.69	60.9	0.646
ES-60-1	0.986	1.64	61.3	0.607
ES-65	0.244	0.990	61.8	0.662
ES-63	0.0960	0.720	63.4	0.555
ES-67	0.502	1.14	57.0	0.694
ES-51-1	0.975	1.12	50.3	0.845
ES-50-1	0.983	1.15	50.1	0.833
ES-50-2	0.983	1.15	50.0	0.833
ES-53	0.696	1.00	49.6	0.825
ES-55	0.386	0.680	48.8	0.879
ES-57	0.156	0.450	48.3	0.871
ES-51-2	0.0447	0.222	48.1	0.917
ES-40-1	0.989	0.702	39.2	1.07
ES-40-2	0.989	0.700	39.1	1.07
ES-47	0.494	0.505	39.6	1.07
ES-45	0.255	0.394	39.6	1.04
ES-43	0.0960	0.246	39.5	1.04
ES-404	0.985	0.661	36.0	1.09
ES-30-1	0.981	0.409	30.1	1.31
ES-30-2	0.981	0.406	29.9	1.31
ES-302	0.982	0.445	29.2	1.27
ES-20	0.984	0.242	20.4	1.54
ES-27	0.504	0.130	17.1	1.67
ES-25	0.255	0.0821	17.8	1.72
ES-23	0.0880	0.0650	18.5	1.60
ES-24	0.0880	0.0644	18.5	1.60
ES-121	0.981	0.142	12.0	1.77
ES-122	0.981	0.147	12.0	1.76
ES-10	0.982	0.128	10.9	1.82
ES-96	0.986	0.114	9.08	1.87
ES-95	0.986	0.109	9.14	1.89
ES-62	0.987	0.0807	5.52	2.02
ES-61	0.987	0.0850	5.46	2.00
ES-35	0.983	0.0700	3.13	2.08
ES-36	0.983	0.0652	3.08	2.11
Ref. 22)	1.00	0.0480	0.0	2.25

3.2 溶融 Cr を溶媒とした Cr-Fe 合金の窒素溶解度

溶融 Cr-Fe 合金の窒素溶解度測定結果を Table 2 に示す. 1750°C では  $P_{N_2}$  を変えて窒素溶解度を測定し

た. その結果は Fig. 6 に図示するように, 溶融合金中の Cr 濃度が 50% 以下になると窒素溶解度は SIEVERTS の法則に従う.

Table 2. (Continued)

c) 1700°C				
Heat No.	$p_{N_2}$	[%N]	[%Cr]	$\log \psi_{N(Cr)}^{\circ}$
ES-907	0.979	3.79	85.6	0.267
ES-908	0.979	3.97	85.3	0.237
ES-802	0.980	3.08	76.4	0.389
ES-806	0.980	3.09	75.5	0.386
ES-705	0.978	2.57	68.3	0.489
ES-706	0.978	2.47	68.1	0.511
ES-602	0.981	1.97	64.1	0.632
ES-608	0.981	2.00	62.6	0.623
ES-502	0.973	0.960	47.2	0.984
ES-403	0.985	0.724	38.2	1.12
ES-402	0.985	0.700	38.0	1.13
ES-306	0.982	0.398	28.3	1.39
ES-208	0.981	0.268	20.4	1.56
ES-202	0.981	0.274	19.9	1.55
Ref. 22)	1.00	0.0473	0.0	2.33
d) 1650°C				
Heat No.	$p_{N_2}$	[%N]	[%Cr]	$\log \psi_{N(Cr)}^{\circ}$
ES-65T-2	0.985	2.40	64.0	0.594
ES-65T-1	0.985	2.44	63.9	0.585
ES-60T-1	0.985	2.07	59.4	0.673
ES-60T-2	0.985	2.06	58.8	0.675
ES-40T-2	0.985	0.867	39.4	1.10
ES-40T-1	0.984	0.907	39.0	1.08
ES-20T-1	0.985	0.268	17.9	1.64
ES-20T-2	0.985	0.274	17.8	1.63
ES-124	0.981	0.152	12.2	1.89
ES-123	0.981	0.158	12.1	1.87
ES-93	0.986	0.121	9.25	1.99
ES-94	0.986	0.119	9.15	1.99
ES-64	0.987	0.0840	5.64	2.15
ES-63	0.987	0.0841	5.52	2.14
ES-33	0.983	0.0652	3.20	2.25
ES-34	0.983	0.0630	3.08	2.27
Ref. 22)	1.00	0.0465	0.0	2.41
e) 1550°C				
Heat No.	$p_{N_2}$	[%N]	[%Cr]	$\log \psi_{N(Cr)}^{\circ}$
ES-126	0.981	0.169	12.2	2.00
ES-125	0.981	0.172	12.1	1.99
ES-92	0.984	0.124	9.25	2.13
ES-91	0.984	0.125	9.30	2.13
ES-66	0.987	0.0815	5.54	2.32
ES-65	0.987	0.0849	5.54	2.30
ES-32	0.983	0.0631	3.11	2.43
ES-31	0.983	0.0629	3.21	2.43
Ref. 22)	1.00	0.0450	0.0	2.58

Cr 側を基準にして溶解 Cr-Fe-N 3 元系に侵入型溶体モデルを適用すれば(2)~(8)式の関係より次式が得られる.

$$\begin{aligned} \log \psi_{N(Cr)}^{\circ} &= \log K(z) - \log K''(z) - \log \psi_{N(Cr)}^{\circ} \\ &= \log K(z) - \log K''(z) \\ &\quad - (\theta_{N(Cr)}^{\circ}/2.303) \cdot Y_N \dots\dots\dots (20) \end{aligned}$$

ここで  $K''(z)$  は Cr-Fe 合金中の窒素濃度を格子比  $z_N$  で示した見掛けの平衡定数である. 得られた結果より(13), (15)式を用いて  $\log \psi_{N(Cr)}^{\circ}$  を求め,  $\log \psi_{N(Cr)}^{\circ}$  と Fe 濃度  $Y_{Fe}$  につき Fig. 7 に図示する.  $Y_{Fe}$  が 0.7 までは 1650°~1780°C の範囲にわたり, 温度依存性が認められず, 直線の勾配, すなわち相互作用係数  $\theta_{N(Cr)}^{\circ}$  は(21)式で表され, また濃度変換<sup>22)</sup>すると(22), (23)式が得られる.

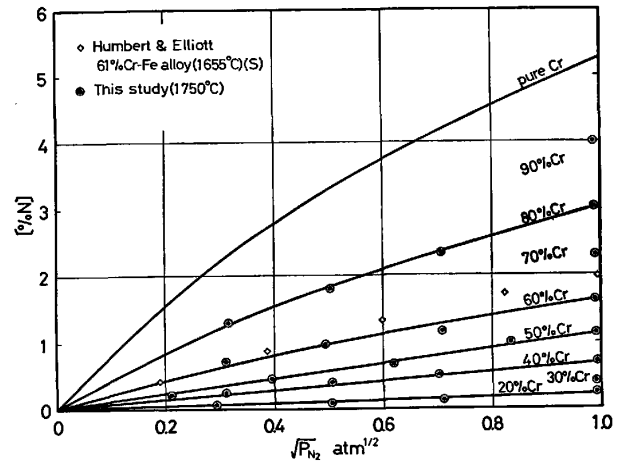


Fig. 6. Solubility of nitrogen in liquid Cr-Fe alloys.

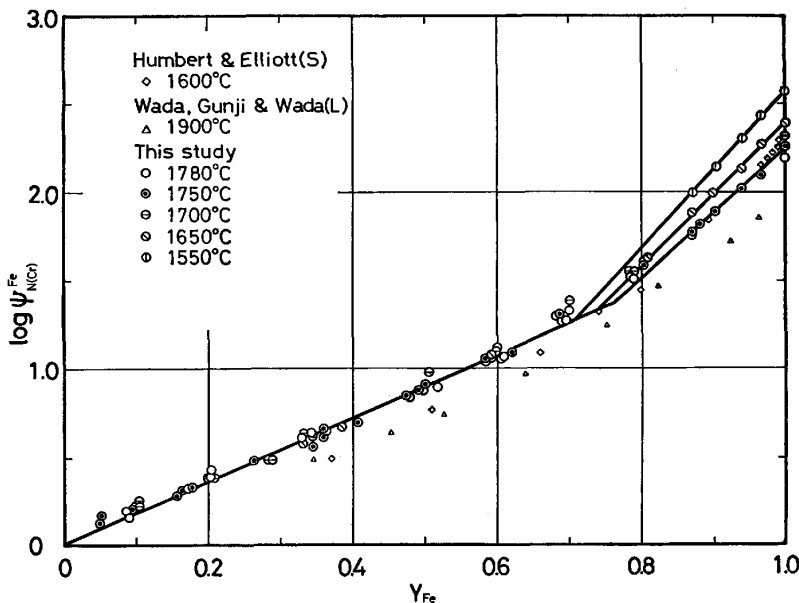


Fig. 7. Effect of iron on the activity coefficient of nitrogen in liquid chromium.

$$\theta_{N(Cr)}^{\circ}/2.303 = \partial \log \phi_{N(Cr)} / \partial Y_{Fe} = 1.80$$

$$Y_{Fe} < 0.7 \sim 0.8 \dots\dots\dots (21)$$

$$\epsilon_{N(Cr)}^{\circ}/2.303 = \partial \log \gamma_{N(Cr)} / \partial X_{Fe} = 1.80 \dots\dots (22)$$

$$e_{N(Cr)}^{\circ} = \partial \log f_{N(Cr)} / \partial [\%Fe] = 0.017 \dots\dots\dots (23)$$

また図中,  $Y_{Fe}$  が 0.7~0.8 以上の測定値は各温度ごとにそれぞれ直線関係が認められる. それ故, この範囲については溶鉄の窒素溶解度に後出 (25) 式<sup>20)</sup>を用い, (2), (3)式,  $Y_{Cr}$  および  $a_N = \phi_{N(Fe)} \cdot Z_N = \phi_{N(Fe)}^N \cdot \phi_{N(Fe)}^{Cr}$  を適用して,  $\log \phi_{N(Fe)}^{Cr}$  と  $Y_{Cr}$  の関係より溶鉄を溶媒にした  $\theta_{N(Fe)}^{Cr}$  を算出すると,  $\theta_{N(Fe)}^{Cr}$  の温度依存性は次式で表される. すなわち, Fig. 7 の直線群は Cr 側では(21)式, Fe 側では  $Y_{Fe}=1$  の測定点が溶鉄の値で

$$\theta_{N(Fe)}^{Cr}/2.303 = \partial \log \phi_{N(Fe)} / \partial Y_{Cr}$$

$$= -13440/T + 2.91 \quad Y_{Cr} < 0.2 \sim 0.3 \dots (24)$$

あるから,  $Y_{Cr}$  を  $Y_{Fe}$  に換算して(24)式の直線関係を図示したものである. 同図のように溶融 Cr-Fe-N 3元系においてもまた, 窒素の活量は侵入型溶体モデルによく整合する. しかしながら,  $Y_{Fe}$  が 0.7~0.8 の範囲で直線が屈曲する理由は明らかではない.

本系の窒素溶解度については HUMBERT ら<sup>8)</sup> (S) および和田ら<sup>11)</sup> (L) が高 Cr 濃度まで測定した. Fig. 7 に示した HUMBERT らの値は本研究結果である(13)および(15)式を用いて算出したものである. また和田らの結果は本研究結果と同様に屈曲点のある直線関係が認められるが,  $\theta_{N(Cr)}^{\circ}$  は本研究の値と差違がある. この原因は前述のように溶融 Cr-N 系の測定が不十分なためである.

**3.3 溶鉄を溶媒とした Fe-Cr 合金の窒素溶解度**

溶鉄の窒素溶解度におよぼす Cr の影響については著者らの研究<sup>16)</sup>をはじめ多数の研究結果が報告<sup>1)~17)</sup> され

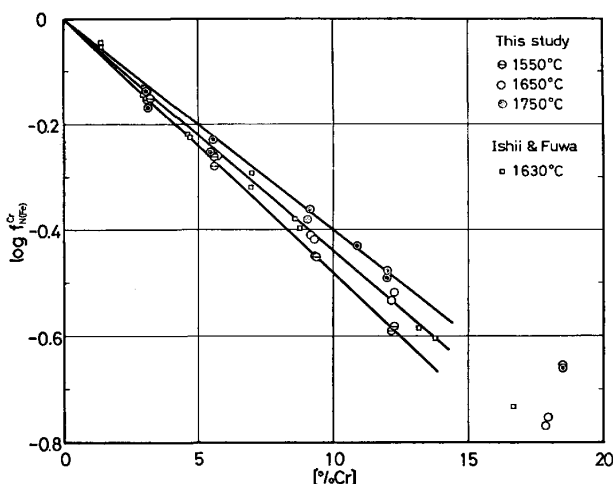


Fig. 8. Effect of chromium on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron.

ている. 溶鉄の窒素溶解度は 1600°C,  $P_{N_2}=1 \text{ atm}$  で 0.045% と極めて小さく, このような低濃度範囲では  $Z_N=Y_N=X_N=0.04$  [%N] であるので, 侵入型溶体モデルを利用してもあまり意味がない. それ故ここでは通常の wt% 表示により Table 2 に示した 1550~1750 °C の測定値を整理して相互作用係数の温度依存性を検討した. 溶鉄の窒素溶解度には著者ら<sup>20)</sup>が求めた(25)式を用い,

$$\log K_{Fe}(\%) = -518/T - 1.063 \dots\dots\dots (25)$$

$\log f_{N(Fe)}^{Cr}$  を求めて  $\log f_{N(Fe)}^{Cr}$  と [%Cr] につき Fig. 8 に図示する. 同図には 20%Cr までを示したが, 約 15% Cr までは  $\log f_{N(Fe)}^{Cr}$  と [%Cr] との間に直線関係が認められ, それ以上の Cr 濃度では曲線関係を示す. 図中の直線の勾配, すなわち相互作用助係数  $e_{N(Fe)}^{Cr}$  は温度が高くなると小さくなる.  $e_{N(Fe)}^{Cr}$  と  $1/T$  の関係を Fig. 9 に示す. 本研究結果と前報告<sup>16)</sup>の値を用いると,  $e_{N(Fe)}^{Cr}$  の温度依存性は次のように表され, 1600°C では  $e_{N(Fe)}^{Cr} = -0.046$  である.

$$e_{N(Fe)}^{Cr} = \partial \log f_{N(Fe)} / \partial [\%Cr] = -148/T + 0.033$$

$$[\%Cr] < 15\% \dots\dots\dots (26)$$

$$e_{N(Fe)}^{Cr} = \partial \ln \gamma_{N(Fe)} / \partial X_{Cr} = -31700/T + 7.14$$

$$X_{Cr} < 0.15 \dots\dots\dots (27)$$

ちなみに, 3.2 で侵入型溶体モデルにより得られた(24)式の  $\theta_{N(Fe)}^{Cr}$  は(27)式の  $e_{N(Fe)}^{Cr}$  とよく一致している.

また 15%Cr 以上の高 Cr 濃度範囲における  $\log f_{N(Fe)}^{Cr}$  は [%Cr] の 2次式で表され, 温度依存性を考慮すると次式のようになる.

$$\log f_{N(Fe)}^{Cr} = (-148/T + 0.033) \cdot [\%Cr]$$

$$+ (1.56/T - 0.00053) \cdot [\%Cr]^2$$

$$15\% < Cr < 60\% \dots\dots\dots (28)$$

Fig. 9 には既往の主な値を比較して図示した. 最近報告された WADA ら<sup>17)</sup> (S) の値は 10%Cr および 30%Cr 合金の測定より得られた結果であるが, 本研究結果とよく一致している.

**4. 結 言**

溶融 Cr および溶融 Cr-Fe 合金の窒素溶解度を広い窒素分圧および温度範囲にわたり sampling 法で測定した. 得られた結果に侵入型溶体モデルを適用して次の結果を得た.

(1) 溶融 Cr の窒素溶解度は SIEVERTS の法則から負に偏倚し, 平衡定数および相互作用係数として次式を得た.

$$\log K(z) = 5515/T - 3.19_3$$

$$\theta_{N(Cr)}^{\circ}/2.303 = 4235/T - 1.51_3 \quad Y_N < 0.2$$

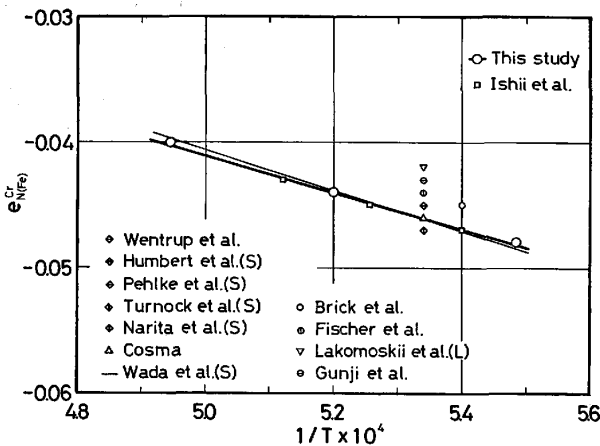


Fig. 9. Temperature dependence of interaction parameter  $e_{N(Fe)}^{Cr}$ .

(2) 溶融 Cr-Fe 合金では、溶融合金中の Cr が 50 % 以下で窒素溶解度は SIEVERTS の法則に従い、Cr および Fe をそれぞれ溶媒にした相互作用係数として次の関係式を得た。

$$\begin{aligned} \theta_{N(Cr)}^0 / 2.303 &= 1.80 & Y_{Fe} < 0.7 \sim 0.8 \\ \theta_{N(Fe)}^{Cr} / 2.303 &= -13440/T + 2.91 & Y_{Cr} < 0.2 \sim 0.3 \end{aligned}$$

(3) 溶鉄の窒素溶解度におよぼす Cr の影響を重量百分率で表示すると、相互作用助係数は次式で表される。

$$e_{N(Fe)}^{Cr} = -148/T + 0.033 \quad [ \%Cr ] < 15\%$$

また、15%Cr 以上の Cr 濃度における  $\log f_{N(Fe)}^{Cr}$  は次式のように [%Cr] の 2 次式で表示される。

$$\begin{aligned} \log f_{N(Fe)}^{Cr} &= (-148/T + 0.033) \cdot [ \%Cr ] \\ &+ (1.56/T - 0.00053) \cdot [ \%Cr ]^2 \\ &15\% < Cr < 60\% \end{aligned}$$

終わりに、当時学部学生として研究遂行に協力された長坂徹也修士および小田隆司学士ならびに有益な御助言を賜った東北大学名誉教授 不破祐先生に謝意を表します。

文 献

- 1) R.M. BRICK and J.A. CREEVY: Metals Tech., 7 (1940), Tech. Pub., No. 1165
- 2) T. KOOTZ: Arch, Eisenhüttenwes., 15 (1941), p. 909
- 3) H. WENTRUP and O. REIF: 同上, 20 (1949), P. 359
- 4) K. T. KUROCHIKIN, P.V. GEL'D and V. I. YAVOISKII: Doklady Akad, Nauk, SSSR, 84 (1952), P. 329
- 5) T. SAITO: Sci, Rep, RITU, A-1(1949), p. 419
- 6) 佐野幸吉, 菱輪 晋: 日本金属学会誌, 21 (1957), p. 569
- 7) 前川静弥, 中川義隆: 鉄と鋼, 46 (1960), P. 972
- 8) J. C. HUMBERT and J. F. ELLIOTT: Trans. Metall. Soc. AIME, 218 (1960), P. 1076
- 9) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: 同上, 218 (1960), P. 1088
- 10) P. H. TURNOCK and R. D. PEHLKE: 同上, 236 (1966), P. 1540
- 11) 和田春枝, 郡司好喜, 和田次康: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 933
- 12) 成田貴一, 牧野武久: 神戸製鋼所, 中研第 2087 号 (1968)
- 13) D. COSMA: Arch. Eisenhüttenwes., 41 (1970), P. 195
- 14) W.A. FISCHER, H. FRYE, H.J. FLEICHER, and R. BAUM: 同上, 43 (1972), P. 291
- 15) V. I. LAKOMSKII, G. M. GRIGORENKO, G. F. TROKHOV, and Yu. M. POMARIN: The 3rd Japan-USSR Joint Sym. on Phy. Chem. of Met. Processes (1971), P. 72
- 16) K. GUNJI, K. SUDŌ, and E. ISHIKAWA: The 4th Japan-USSR Joint Sym. on Phy. Chem. of Met. Processes (1973), P. 185
- 17) H. WADA and R. D. PEHLKE: Metall. Trans., 8B (1977), P. 443
- 18) 石井不二夫, 不破 祐: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1551
- 19) 津 安英, 斎藤恒三, 佐久間泰: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 71
- 20) 石井不二夫, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 946
- 21) S. BAN-YA, J. F. ELLIOTT, and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 245 (1969), P. 1199
- 22) 萬谷志郎: “溶鉄, 溶滓の構造モデルと熱力学的性質に関する最近の展望” 第 42 回西山記念技術講座テキスト (日本鉄鋼協会編) (1976)