オーステナイトに固溶した窒素の活量におよぼす コバルト、タングステンの影響

盛 利 貞* 一 瀬 英 爾*

Toshisada Mori and Eiji Ichise : Effects of Cobalt and Tungsten on the Activity of Nitrogen in Austenite. The solubility of nitrogen in austenite was measured on iron-cobalt and iron-tungsten alloys in order to study the effects of alloying elements on the activity of nitrogen and to determine the interaction parameters of nitrogen with alloying elements. The measurements were performed within the austenite range: the experimental temperatures were 1050°, 1150° and 1250°C and the percentages of additives were up to ca. 80% for cobalt and up to 2.5% for tungsten. Solubility measurements were carried out by a quenching method. The results show that cobalt increases the activity of nitrogen, but tungsten decreases it. The interaction parameters are

$$\begin{aligned} \epsilon_{N,a}^{(Co)} &= 3.89 \quad (1250^\circ\text{C}) & \epsilon_{N,a}^{(W)} &= -10.3 \quad (1250^\circ\text{C}) \\ & & & \text{and } \epsilon_{N,a}^{(W)} = -16.5 \quad (1150^\circ\text{C}) \\ &= 3.98 \quad (1050^\circ\text{C}) & & = -20.2 \quad (1050^\circ\text{C}). \end{aligned}$$

The relationship between interaction parameters and atomic number or temperatures was also discussed.

(Received September 5, 1963)

I. 緒 言

著者らはオーステナイト中における窒素の挙動を熱力学的に把握するための基礎的資料として、オーステナイトに固溶した窒素の活量およびそれにおよぼす添加元素の影響について調査している。添加元素としてCr, Mn, Niについてはすでに報告した⁽¹⁾⁽²⁾。本報ではCoおよびWの影響について報告する。

II. 実 験 方 法

合金中に固溶したガスの活量はその飽和溶解度を測定することによって容易に求められる。著者らは溶解度測定の方法として前報⁽¹⁾同様、急冷法を用いた。測定温度は1050°, 1150°, 1250°Cとし、合金元素の添加量はオーステナイト相を形成する範囲とした。Coはこの温度では全率固溶してオーステナイト相を作るので82%まで添加し、Wは γ -ループを作るので2.5%まで添加した。

1. 試 料 の 調 製

試料は高周波加熱真空熔解鑄造炉で熔製して5 kg 鋼塊とし、これを0.1~0.15 mm厚さの箔に鍛造圧延した。Co合金の目標成分は3, 6, 12, 25, 40, 50, 75% Co, W合金は0.5, 1.5, 2.5% Wとした。

使用した原料純鉄の化学成分については第1報⁽¹⁾に述べたとおりである。使用した電解Coは小豆大の水落し品で純度は99%以上であり、Wは粉末を成型、予備焼結したもので純度は99.99%であった。

Co合金鍛造の際、3および12% Co以外の試料はすべて割れを生じ圧延不能となつたので、上記以外の試料は鋼塊から旋盤屑を採取して実験に供した。

2. 実 験 装 置

装置の詳細は第1報⁽¹⁾で述べたからここでは省略する。なお従来、本研究では試料と平衡させる窒素に1~5%の水素を混入していた。これは試料の窒素吸収を阻害するといわれる試料表面の酸化被膜の生成を防止するためであったが、水素を混合しなくても試料表面に酸化被膜が認められず、むしろ水素の共存によつて窒素溶解度が影響を受ける恐れがあるので本実験では水素の混合をとりやめ、試料を純窒素と平衡させた。水素の影響については別途に発表の予定である。また窒素吸収が平衡に到達するために必要な加熱保持時間はこの実験条件(温度1050°~1250°C, 試料の厚さ0.1~0.15 mm)では純鉄では10~20 hrで充分であること、また各種合金の場合も50 hr以上保持すれば充分であること^{(1)~(3)}が判っているが、本実験では加熱保持時間を100~150 hrとした。窒化後の急冷に際しては試料を高温度から抽出し約5 sec以内で赤色が消え、1 min程度で室温に到達するのでこの間に吸収された窒素が逃げ出すとしても無視できるものと考えられる。

3. 分 析

合金中に固溶した窒素の分析は前報と同様に酸分解後、水蒸気蒸溜ネスラー比色法により行なつた。CoはJIS-G. 1222⁽⁴⁾の比色法により分析した。本実験では試料のCo含

* 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

(1) 盛, 新名, 一瀬, 諸岡: 本誌, 27(1963), 49.

(2) 盛, 新名, 一瀬, 小山: 本誌, 27(1963), 53.

(3) N. S. Corney & E. T. Turkdogan: JISI, 180 (1955), 344.

(4) 「鋼および鉄のCo分析」 JIS G. 1222 (1958), 日本規格協会, 東京.

有量が3~80%の広範囲にわたることを考慮して標準溶液による検量線作成 (Co 量 0.2~1.2 mg/200 cc) に際して鉄の共存量を 0.3, 2.0, 10 mg/200 cc と変化させてそれぞれ検量線を引いたが、鉄の共存量による差はほとんど認められなかつたので、これらの値を総合して検量線を決定した⁽⁵⁾. W は JIS-G. 1220⁽⁶⁾ の重量法により分析した. なお標準試料として日本鉄鋼標準試料十一号 (2.03% W) を用いた.

III. 実 験 結 果

1. Fe-Co-N 3 元 系

3.35, 6.62, 12.8, 25.3, 40.5, 54.7, 82.0 % Co-Fe 合金を 1050° および 1250°C で 1 atm の窒素気流と平衡させて得た窒素飽和溶解度を Fig. 1 に示した. Co 含有量の増加とともに窒素の飽和溶解度は減少している. すなわち Co はオーステナイトに固溶した窒素の活量を増大させる. Co はその化学的性質は Ni と類似しているが, Ni の場合に認められたような⁽²⁾, 各温度についての溶解度曲線の交差は認められなかつた.

Fig. 1 Solubility of nitrogen in Fe-Co alloys (0~82% Co) at 1-atm pressure of nitrogen.

Fig. 2 Solubility of nitrogen in Fe-Co alloys (0~13% Co) at 1-atm pressure of nitrogen.

また窒素溶解度の対数と Co 含有量の関係を, 直線関係のほぼ成立する 12% Co までの範囲で Fig. 2 に示した. 最小自乗法を 6.62% Co までの範囲に適用して計算すると次式を得た.

$$\log [\% N] = -1.6824 - 0.01624 [\% Co] \quad 1250^\circ\text{C} \quad (1)$$

$$\log [\% N] = -1.5960 - 0.01661 [\% Co] \quad 1050^\circ\text{C} \quad (2)$$

2. Fe-W-N 3 元 系

0.52, 1.50, 2.53% W-Fe 合金を 1250°, 1150°, 1050°C で 1 atm の窒素気流と平衡させて得た窒素飽和溶解度の対数を Fig. 3 に示した. W 含有量の増加とともに窒素飽和溶解

Fig. 3 Solubility of nitrogen in Fe-W alloy at 1-atm pressure of nitrogen.

度も増加している. すなわち W はオーステナイトに固溶した窒素の活量を低下させる. 図において直線が成立するものとして最小自乗法により次式を得た.

$$\log [\% N] = -1.6676 + 0.01058 [\% W] \quad 1250^\circ\text{C} \quad (3)$$

$$\log [\% N] = -1.6326 + 0.01885 [\% W] \quad 1150^\circ\text{C} \quad (4)$$

$$\log [\% N] = -1.6070 + 0.02356 [\% W] \quad 1050^\circ\text{C} \quad (5)$$

IV. 考 察

本実験は窒素の活量を一定 ($P_{N_2}=1\text{atm}$) にしてその飽和溶解度を測定したのであるから, 活量一定の場合の相互作用助(母)係数を求める.

濃度の単位として重量百分率を用いたときの活量一定の場合の相互作用助係数 $e_{N,a}^{(x)}$ およびモル分率を用いたときの活量一定の場合の相互作用母係数 $\epsilon_{N,a}^{(x)}$ はそれぞれつぎのように定義される.

$$\text{相互作用助係数} \quad e_{N,a}^{(x)} = \left(\partial \log f_N / \partial [\% X] \right)_{a_N'} \quad [\% X] \rightarrow 0 \quad (6)$$

$$\text{相互作用母係数} \quad \epsilon_{N,a}^{(x)} = \left(\partial \log \gamma_N / \partial N_X \right)_{a_N} \quad N_X \rightarrow 0 \quad (7)$$

ここで f_N, γ_N はそれぞれ Henry 基準および Raoult 基準の活量係数であり, $[\% X], [\% N], N_X, N_N$ はそれぞれ添加元素 X および窒素の重量百分率, およびモル分率であ

(5) 水口: 京都大学工学部冶金学科 特別研究報告, (1963).

(6) 「鋼および銑鉄のタングステン分析方法」 JIS G. 1220, (1958), 日本規格協会, 東京.

る。

$$\alpha_N = f_N[\% N] \quad (8)$$

であるから、活量一定の相互作用助係数は

$$e_{N,a}^{(X)} = (\partial \log f_N / \partial \log [\% X])_{\alpha_N} = -(\partial \log [\% N] / \partial \log [\% X])_{\alpha_N} \quad (9)$$

である。したがって窒素活量一定の実験より得た、合金の添加元素濃度と窒素の溶解度の対数との関係を示す曲線の $[\% X] \rightarrow 0$ における勾配から、相互作用助係数が求められる。なお前報⁽¹⁾で述べたように本実験におけるような稀薄溶液では Henry の法則が成立し、したがって活量一定における相互作用助係数の値は前報⁽¹⁾⁽²⁾で求めた濃度一定における相互作用助係数 $e_{N,c}^{(X)}$ の値と一致する。また $e_{N,a}^{(X)}$ と $e_{N,c}^{(X)}$ との関係式として Schenck, Froberg u. Steinmetz⁽⁷⁾ が次式を与えている。すなわち $[\% X]$, $N_X \rightarrow 0$ に対しては

$$e_{N,a}^{(X)} = (2.303 \cdot e_{N,c}^{(X)} - 1) M_X / M_{Fe} + 1 \quad (10)$$

ここに M_{Fe} , M_X はそれぞれ Fe, X の原子量である。

(1) (2) および (3) ~ (5) 式に (9) 式を適用して $e_{N,a}^{(Co)}$, $e_{N,a}^{(W)}$, さらに (10) 式により求めた $e_{N,a}^{(Co)}$, $e_{N,a}^{(W)}$ を Table 1 に示した。

Table 1 Interaction parameter of nitrogen by cobalt and tungsten.

	1250°C	1150°C	1050°C
$e_{N,a}^{(Co)}$	0.0162	—	0.0166
$e_{N,c}^{(Co)}$	3.89	—	3.98
$e_{N,a}^{(W)}$	-0.0106	-0.0188	-0.0236
$e_{N,c}^{(W)}$	-10.3	-16.5	-20.2

つぎに相互作用母係数と原子番号の関係を調べる。Cr, Mn, Ni については前報⁽²⁾で濃度一定における相互作用母係数 $e_{N,c}^{(X)}$ についてその関係を論じたが、本報ではこれらの元素についても (10) 式を適用して $e_{N,a}^{(X)}$ を求め、あらためて Co, W とともに Fig. 4 に示した。Fig. 4 から判るように $e_{N,a}^{(Co)}$ は大体前報⁽²⁾で予想された位置にあり、 $e_{N,a}^{(X)}$ と X の原子番号との間には滑らかな曲線関係が成立つことが確認された。この曲線の形は Pehlke & Elliott⁽⁸⁾ や Ohtani & Gockeen⁽⁹⁾ あるいは Schenck, Froberg u. Heinemann⁽¹⁰⁾ らが熔鉄中の窒素に対する相互作用母係数の同様な関係に与えた形に類似している。W と Cr は同属であるから H. Schenck ら⁽¹⁰⁾ によれば $e_{N,a}^{(Cr)}$ と $e_{N,a}^{(W)}$ は等しいはずであるが、本実験結果では $|e_{N,a}^{(W)}|$ の方が少し小さい。

つぎに相互作用母係数と温度の関係を調べる。前報⁽²⁾同様、和田、斎藤⁽¹¹⁾の提出した次式にしたがって絶対温度

の逆数に対して $e_{N,a}^{(X)}$ をプロットしたのが Fig. 5 である。

$$e_{N,a}^{(X)} = \{W_{XN} - W_{FeN}\} / RT \quad (11)$$

Fig. 4 Relationship between interaction parameter and atomic number.

Fig. 5 Relationship between interaction parameter and temperature.

ただし W_{XN} は interchange energy である。

なお Fig. 5 には Cr, Mn, Ni, V の値も参考のため示した。破線は $W_{XN} - W_{FeN}$ が温度に無関係な場合、すなわち原点を通る直線を示す。Co はよくこの直線にのるが、W は温度の影響を大きく受けていることを示す。ここで参考のために Pehlke & Elliott⁽⁸⁾ が 1600°C の熔鉄についてまとめた相互作用助係数と比較した (Table 2)。

相互作用係数の絶対値が温度の上昇とともに減少するのは (11) 式からも明らかであるが、熔体ではさらに固体にくらべ原子間距離の増大や格子の乱れから相互作用が弱くな

(7) H. Schenck, M. G. Froberg u. E. Steinmetz: Arch. Eisenhütt., **31** (1960), 671.

(8) R. D. Pehlke & J. F. Elliott: Trans. Met. Soc. AIME, **218** (1960), 1088.

(9) M. Ohtani & N. A. Gockcen: Trans. Met. Soc. AIME, **218** (1960), 533.

(10) H. Schenck, M. G. Froberg u. H. Heinemann: Arch. Eisenhütt., **33** (1962), 593.

(11) 和田、斎藤: 本誌, **25** (1961), 159.

ることが考えられる. Table 2 はこの傾向を判然と示している. 上述のようにWによる相互作用は温度の影響を大きく

ただし Z_2 は母格子に対する侵入原子の配位数であり f. c. c. では 6 である. W の場合は Fig. 5 と同様原点を通る直

Table 2 Comparison of the values of $e_{N,a}^{(x)}$ (or $e_{N,c}^{(x)}$) in liquid iron and in austenite.

Elements	Liquid iron at 1600°C ⁽⁸⁾							Austenite		
								1250°C	1150°C	1050°C
Co	0.011	0.007	0.005					0.0162	—	0.0166
Cr	-0.045	-0.057	-0.415†	-0.0385	-0.041	-0.045	-0.38§	-0.098	-0.121	-0.136
Mn	-0.02	-0.020	-0.094	-0.0245				-0.034	-0.037	-0.041
Ni	0.010	0.010	0.007	0.0095	0.000	0.007	0.011	0.017 (1200°C)	— (1050°C)	0.019 (950°C)
V	-0.010	-0.11	-0.105					-0.18	-0.33	-0.47*
W	-0.002							-0.0106	-0.0188	-0.0236

* Values for vanadium in austenite are referred to the study by R.W.Fountain and J.Chipman⁽¹³⁾

† 斎藤恒三

§ R.M.Brick and A.Creevy の値であるが他の値にくらべてその絶対値が一桁大きく、オーステナイト中の値よりも大きくなっている. しかしこれらの原報の曲線の切線より推定すると他の値と同じ桁になるので Pehlke⁽⁸⁾ らの計算の誤りかあるいは誤植であろうと思われる.

Fig. 6 Relationship between interaction parameter and temperature after Guggenheim's quasi-chemical equilibrium method.

く受けているが、ここでもW以外の元素については溶鉄中の相互作用助係数がオーステナイト中のその約半分の値を取るのに対して、Wの場合は1/5~1/10と大きく減少している.

また八木, 小野⁽¹²⁾ の提出したつぎに示す (12) 式にしたがつて $\log(1 - \epsilon_{N,a}^{(x)}/Z_2)$ と絶対温度の逆数との間の関係を Fig. 6 に示した. この場合も破線は原点を通る直線を示している.

$$\log(1 - \epsilon_{N,a}^{(x)}/Z_2) = W_{FeN} - W_{XN} / Z_2 \cdot 4.575 T \quad (12)$$

(12) 八木, 小野: 「溶鉄中の炭素の活量およびそれにおよぼす諸元素の影響について」 54 委 615 日本学術振興会, 製鉄第 54 委員会.

線からかなりはずれている. (11) および (12) 式から求めた $W_{XN} - W_{FeN}$ の値を Table 3 に示した. Co に対する結果はよく一致しているが, W についてはかなり異なる値を得た. いずれの値が妥当であるかについては今後の検討にまたねばならない.

Table 3 Difference of the interchange energy. (kcal/mol)

Calculated from eq.	$W_{CoN} - W_{FeN}$	$W_{WN} - W_{FeN}$
(8)	5.2	213
(19)	5.5	67

V. 結 言

急冷法を用いて Fe-Co および Fe-W 合金のオーステナイトの 1 atm 窒素ガスの飽和溶解度を測定した. その結果, Co はオーステナイトに固溶した窒素の活量を増大させ, W は逆に減少させることを確認した. 窒素の活量を一定にしたときの相互作用助係数および母係数を求め Table 1 に示した. また相互作用母係数を原子番号順にならべるとなめらかな曲線を得ることを確かめた (Fig. 4). 最後に相互作用母係数と温度との関係を検討し, interchange energy の差を求めた (Table 3).

本研究を行なうにあたり研究費の一部を御援助下さった富士製鉄, 試料の鍛造圧延をお引受け下さった日曹製鋼富山工場, 大平洋ニッケル新発田工場に深く感謝する. また実験を行なうにあたり熱心に協力された小山伸二, 水口丈夫の両氏に謝意を表する.

(13) R.W.Fountain & J.Chipman: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), 737.