オーステナイトに固溶した窒素の活量に およぼすヒ素および銅の影響

盛 利 貞* 一 瀬 英 爾*

Toshisada Mori and Eiji Ichise : Effects of Arsenic and Copper on the Activity of Nitrogen in Austenite. The effects of arsenic and copper on the solubility of nitrogen in austenite were measured by the use of quenching method. The measurements were performed within the austenitic range; the experimental temperatures were 1250°, 1150° and 1050°C and the concentrations of arsenic and copper were up to 1.5% and 2.5%, respectively. The interaction parameters were determined as follows;

$$\varepsilon_{N,s}^{(As)} = 6.7 \text{ (1250°C), } 9.9 \text{ (1150°C), } 11.4 \text{ (1050°C)}$$

and

$$\varepsilon_{N,s}^{(Cu)} = 1.5 \text{ (1250°~1050°C) .}$$

The relationship between the interaction parameters and the atomic number of alloying elements and the temperature dependence of interaction parameters were also discussed. The curve showing relationship between the interaction parameters and the atomic number of the elements belonging to the 1st long period rises monotonously from V to Fe, having a plateau at the position of Co or Ni, and then drops at the position of Cu. And it rises again to the value at the position of As which may be expected from the monotonous increase. The behavior of the curve from Cu to As remains unknown because of the lack of data available on Zn, Ga and Ge.

Temperature dependence of the nitrogen solubility in γ -iron can be expressed as follows:

$$\log [\%N / \sqrt{P_{N_2}}] = 652/T - 2.093.$$

This is the regression line of $\log [\%N]$ with respect to $1/T$ determined from 124 data in a series of the authors' experiments under one atmosphere of nitrogen.

(Received May 31, 1965)

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, Co, W についてはすでに報告^{(1)~(3)}した。本報では引き続き As,

Cu の影響について報告する。また一連の本実験を行なってきた間に得られた純 γ 鉄の窒素溶解度の測定値をまとめ、その温度依存性を示す式を求めたので、以下これらの結果を報告する。

II. 実 験 方 法

オーステナイトに固溶した窒素の活量係数の添加元素による変化を調べるため、各種合金のオーステナイト相と 1atm の窒素ガスとを平衡させ、添加元素量の変化による窒素飽和溶解度の変化を測定した。溶解度測定法としては、前報⁽¹⁾同様急冷法を用いた。測定温度は 1050°, 1150°, 1250° の 3 温度で行った。

* 京都大学工学部 冶金学科 (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) 盛, 一瀬: 本誌, 28(1964), 145.

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内とした。すなわちAsは γ ループを作るので1.5%まで添加し、Cuは3%まで添加した。

1. 試料の調製

試料はすべて高周波真空熔解鋳造炉で熔製し、5 kg 鋳塊とし、これを0.1~0.15 mm厚さの箔に鍛造圧延した。As合金の成分は1.0%および1.4%であつた。また1.0%の箔を窒素気流中で1285°Cで80~100 hrに加熱脱ヒ素し約0.8%の試料を得た。Cu合金の成分は0.5, 1.0, 2.5%であつた。

2. 実験装置

装置の詳細は前報⁽¹⁾⁽³⁾に述べたのでここでは省略する。

3. 分 析

固溶した窒素の分析は前報同様水蒸気蒸留ネスラー比色法によつた。Asの分析は吸光光度法⁽⁴⁾によつた。Cuの分析はJIS G 1219-1958の吸光光度法⁽⁵⁾によつた。平衡実験中、AsもCuもともにぎわめて徐々にではあるが蒸発揮散するので、これらの含有量はすべて実験後の試料について分析した。

III. 実験結果

1. γ 鉄の窒素溶解度

一連の本実験において、種々の添加元素の影響を調べるにあつて、添加元素を含まない純鉄試料について、1 atmの窒素ガスと平衡する γ 鉄中の窒素溶解度を同時に測定してきたが、その測定値数が1250°Cで50個、1150°Cで57個、1050°Cで37個に達したので、それらをまとめて γ 鉄中の窒素溶解度の温度依存性を求めた。ただしここに用いた測定値は、つぎのような条件で行なつた実験で得られたもののみに限つた。すなわち、試料を所定の窒素吸収温度で約30 min間水素ガスで表面を還元したのち、水素ガス

Fig.1 Temperature dependence of nitrogen solubility in pure γ -iron.

を断ちただちに窒素ガスのみを流して窒素溶解度を測定した。各温度における溶解度の対数を絶対温度の逆数に対してプロットしたのがFig.1である。すでに報告したように⁽²⁾、 γ 鉄中への窒素の溶解はSievertsの法則にしたがうので、縦軸には $\log \%N/\sqrt{P_{N_2}}$ を取つた。重複データは横にならべた。最小自乗法により温度依存性を示す回帰式を求めると、(1)式となる。

$$\log \%N/\sqrt{P_{N_2}} = 652/T - 2.093 \quad (1)$$

(1)式より γ 鉄中への窒素溶解の標準自由エネルギーを求めれば次式のようにになる。

$$\Delta G^\circ = -2980 + 9.578 T$$

2. Fe-As-N系

約1.5% AsまでのFe-As合金中への1 atmの窒素ガスの飽和溶解度はFig.2のようになつた。ヒ素含有量の増加

Fig.2 Nitrogen solubility in Fe-As alloys (0~1.5%As) at 1-atm pressure of nitrogen.

とともに窒素溶解度は減少している。すなわち、ヒ素はオーステナイトに固溶した窒素の活量を増加させる。Fig.2において、各温度ごとにヒ素含有量と窒素溶解度との関係を示す直線を求めると、次式のようにになる。

$$\log \%N/\sqrt{P_{N_2}} = -1.665 - 0.023 \cdot \%As \quad (1250^\circ C) \quad (2)$$

$$\log \%N/\sqrt{P_{N_2}} = -1.635 - 0.033 \cdot \%As \quad (1150^\circ C) \quad (3)$$

$$\log \%N/\sqrt{P_{N_2}} = -1.600 - 0.038 \cdot \%As \quad (1050^\circ C) \quad (4)$$

ただし、ここに $\%As=0$ すなわち純鉄の窒素飽和溶解度は(1)式から得られる値を用い、この点を通る回帰直線によりその勾配を定めた。

3. Fe-Cu-N系

約2.5% CuまでのFe-Cu合金中への1 atmの窒素ガスの飽和溶解度はFig.3のようになつた。Cu含有量の増加とともに窒素溶解度はわずかながら減少している。すなわちCuもまたオーステナイトに固溶した窒素の活量を増大させる。Fig.3において各温度ごとに、Asの場合と同様にCu含有量と窒素溶解度の関係を示す式を求めた。得られた直線の勾配は、温度に対して無秩序なばらつきがあつたが、いずれも実験誤差範囲内であるので、この温度範囲内

(4) 日本学術振興会：鉄鋼迅速分析法(1956), 223.

(5) 日本規格協会、鋼および鉄鉄の銅分析方法 JIS G 1219(1958)。

では温度による変化はほとんど現われないものとしてそれらの平均値を用いた結果を(5)式に示した。

Fig. 3 Nitrogen solubility in Fe-Cu alloys (0~2.5% Cu) at 1-atm pressure of nitrogen.

$$\log \%N/\sqrt{P_{N_2}} = 652/T - 2.093 - 0.0061 \cdot \%Cu \quad (1250^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}) \quad (5)$$

IV. 考 察

参考のため Fig. 4 にすでに報告⁽²⁾した本実験の初期に窒素ガス中に水素約 5%を混合して求めた γ 鉄中への窒素

Fig. 4 Temperature dependence of nitrogen solubility in pure γ -iron reported by several investigators.

溶解度と温度の関係、および他の研究者の実測値から求めた直線を示す。これらの研究者のうち、岩瀬ら⁽⁶⁾および Sieverts ら⁽⁷⁾は Sieverts 法により測定し、Corney ら⁽⁸⁾は 5% H_2 を混入した窒素ガスを用い、Darken ら⁽⁹⁾は 1.05%

H_2 を混入し、Wriedt ら⁽¹⁰⁾は 1% H_2 を混合して急冷法により測定している。(1)式およびその $\pm \sigma$ を示す直線も併記した。なお上に挙げた研究者の測定値から求めた実験式をつぎに示す。

$$\begin{aligned} \text{本実験(前報)}^{(2)} \quad \log \%N/\sqrt{P_{N_2}} &= 638/T - 2.085 \quad (6) \\ \text{岩瀬ら}^{(6)} \quad \log \%N/\sqrt{P_{N_2}} &= 1014/T - 2.362 \quad (7) \\ \text{Sieverts ら}^{(7)} \quad \log \%N/\sqrt{P_{N_2}} &= 405/T - 1.914 \quad (8) \\ \text{Corney ら}^{(8)} \quad \log \%N/\sqrt{P_{N_2}} &= 450/T - 1.955 \quad (9) \\ \text{Darken ら}^{(9)} \quad \log \%N/\sqrt{P_{N_2}} &= 429/T - 1.938 \quad (10) \\ \text{Wriedt ら}^{(10)} \quad \log \%N/\sqrt{P_{N_2}} &= 699/T - 2.13 \quad (11) \end{aligned}$$

Fig. 4 から明らかなように、窒素ガス中に水素を約 5%程度混入しても窒素溶解度に大きな変化は起らない。水素の混合率がさらに増大した場合については、しかしながら検討を要する。

Table 1 Interaction parameter of nitrogen by arsenic and copper.

	1250°C	1150°C	1050°C
$e_{N,a}^{(As)}$	0.023	0.033	0.038
$\epsilon_{N,a}^{(As)}$	6.7	9.9	11.4
$e_{N,a}^{(Cu)}$	0.0061		
$\epsilon_{N,a}^{(Cu)}$	1.5		

Fig. 2 および Fig. 3 に示した添加元素含有量と窒素飽和溶解度との関係を表わす直線の勾配から、前報同様相互作用活量助係数および相互作用活量母係数を求めると Table 1 のようになる。

この実験を行なった条件 ($P_{N_2} \sim 1 \text{ atm}$) の下では窒素のオーステナイト中への溶解は Henry の法則にしたがうので⁽²⁾、この相互作用活量助(母)係数の値は相互作用濃度助(母)係数の値と一致する。

つぎに相互作用母係数と原子番号との関係を調べるため、As および Cu による相互作用母係数を、すでに報告した各元素、Cr, Mn, Co, Ni, W および Fountain ら⁽¹¹⁾の実験結果から求めた V による相互作用母係数とともに各元素の原子

番号の順にならべたのが Fig. 5 である。V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As は第 1 長周期に属し、これらの元素による相互作用母係数は原子番号の順に単調に増加していくように考えられていたが、Co, Ni のあたりから Cu に向つて一度減少し、As の値はふたたび元来の順調な単調増加で期待される値の近くにある。この Cu 付近における特異な挙

(6) 岩瀬, 福島: 本誌, 1(1937), 151.

(7) A. Sieverts, G. Zapf and H. Moritz: Z. Physik. Chem., **183**(1938), 19.

(8) N. S. Corney and E. T. Turkdogan: JISI, **180**(1955), 344.

(9) L. S. Darken, R. P. Smith and C. W. Filer: Trans. AIME, **191**(1951), 1174.

(10) H. A. Wriedt and O. D. Gonzalez: Trans. AIME, **221**(1961), 532.

(11) R. W. Fountain and J. Chipman: Trans. AIME, **212**(1958), 737.

動を熔鉄中の窒素の相互作用母係数の同様な関係と比較してみる。Fig.6はPehlkeら⁽¹²⁾およびSchenckら⁽¹³⁾が求

Fig.5 Relationship between interaction parameters and atomic number in austenite.

Fig.6 Relationship between interaction parameters and atomic number in liquid iron.

めた1600°Cにおける熔鉄中の窒素に対する相互作用母係数を、本実験に関係のあるところだけを原子番号の順にならべたものである。この図からも判るように、相互作用母係数は多かれ少なかれCoあるいはNiからCuに向けて減少し、Asの値は再び増加している。

このように窒素の相互作用母係数は γ 鉄中においても、熔鉄中においてもCuのところまで一度減少していることが認められたが、CuとAsの間でどのように変化しているかは、この間の実験がないので不明である。

つぎに相互作用母係数と温度との関係を調べてみると、他の元素同様Asによる相互作用母係数は温度の上昇と

もに減少している。Cuによる相互作用母係数もまた温度の上昇とともに減少することが予想されるが、その相互作用が非常に弱く、母係数の絶対値が非常に小さいので、温度による変化を実験的に確かめることは出来なかつた。相互作用母係数の温度依存性を示すため、各温度における母係数を絶対温度の逆数に対して取ると、Fig.7ようになる。前報同様この図の直線の勾配がinterchange energy⁽¹⁴⁾の差となる。Asに対するこの直線は原点を通らず、interchange energyにはエントロピー項が含まれていると考えられる。点線はエントロピー項を含まない場合の原点を通る直線である。Cuによる相互作用母係数の温度依存性を推定するため、母係数が $1/T$ に比例すると仮定すると1250°Cで1.4、1050°Cで1.6となる。本実験の温度範囲から大きく距つた温度における $\epsilon_N^{(Cu)}$ を推定する場合にはこの関係を利用する方がよい。

Fig.7 Temperature dependence of interaction parameters.

V. 結 言

一連の本実験中に得た γ 鉄中の窒素溶解度の測定値をまとめて(1)式を得た。これはWriedt and Gonzalezの報告した結果に一致する。

Fe-AsおよびFe-Cu合金のオーステナイトの1atm窒素ガスの飽和溶解度を測定した。その結果、AsおよびCu

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

(13) H. Schenck, M. G. Froberg and H. Graf.: Arch. Eisenhütt., **29**(1958), 673.

(14) 和田、斎藤: 本誌, **25**(1961), 159.

はオーステナイトに固溶した窒素の活量を増加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と原子番号との関係を検討し Fig. 5 に示した。

最後に相互作用母係数と温度の関係を検討した：

本研究を行なうにあたり、試料の鍛造圧延をお引受け下さった株式会社神戸製鋼所中央研究所に深く感謝する。また実験を行なうにあたって熱心に協力された丹羽康夫、数岡省一郎両工学士に謝意を表する。