

氏名(本籍)	奈賀正明(富山県)
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第261号
学位授与年月日	昭和45年12月2日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)金属材料工学専攻
学位論文題目	高圧窒素ガスの鉄への溶解度に関する研究

(主査)

論文審査委員	教授 今井勇之進	教授 竹内 栄
	教授 斎藤 恒三	教授 須藤 一

## 論文内容要旨

### 第I章 序 論

最近の化学工業における技術革新, また熱機関などの効率上昇のために鉄鋼材料が高温高圧ガス雰囲気さらされることが多くなり, 高温高圧ガスと鉄鋼との反応を調べる重要な研究課題になりつつある。しかし高圧ガスの研究は気体に貯えられるエネルギーが固体や液体圧力の場合よりはるかに大きいため, 装置や実験技術の上で多くの困難を伴う。著者は高圧窒素ガスの鉄への溶解度に関する研究を企画したが, 実験目的のために目標として最高ガス圧力5000気圧, 最高温度1600℃の高温高圧ガス装置を開発し, 高圧ガス下での装置の特性や問題点を調べた。

窒素は大気の大部分を占める元素であるため製造または熱処理の際に必ず鉄鋼中に吸収され, 材質に対し種々の影響をおよぼすことが知られている。窒素と同様に鉄中に侵入型に固溶する炭素原

子の熱力学的性質についてはCO/CO<sub>2</sub>雰囲気などの常圧下の条件で高濃度まで詳細に研究されているが、一方鉄-窒素侵入型固溶体の場合は1気圧以下での研究のために極低濃度窒素の範囲に限られており、その熱力学的性質は炭素の場合程は理解されていない。

従って高窒素濃度範囲の研究を行なうため、試作した高温高压装置を用いて、種々の温度、圧力範囲における窒素ガスの純鉄オーステナイト相、鉄合金オーステナイト相および溶鉄合金への溶解度を測定し、鉄鋼の変態や析出等の研究の基礎となる鉄-窒素系侵入型固溶体の熱力学的性質を検討した。

## 第二章 金属とガスとの反応を研究するための高温高压ガス実験装置の開発

高压窒素ガス下での金属とガスとの反応または平衡を研究するために最高圧力5000気圧、最高温度1600℃の高温高压ガス実験装置を開発した。圧力発生は2段階で行ない、最初に4段往復ピストン型圧縮機で1000kg/cm<sup>2</sup>まで昇圧し、次に堅型二段増倍式の増圧機により最高圧力5000kg/cm<sup>2</sup>まで増圧する。高温炉本体は高さ869mm、外径400mmの堅型自緊円筒で内部に高温炉を組込むため内径100mm、高さ250mmの円筒空洞を持つ、圧力はストレンゲージ式7000kg/cm<sup>2</sup>用圧力計により測定し、また温度測定には高温炉本体の上蓋3対のPt-Pt·Rh熱電対の電極を用いた。

高压窒素ガス下における高温発生は高压ガスによる異常な程大きい放熱性のため最も困難な問題であった。すなわち常圧下で断熱性が良好な多孔質の耐火断熱材は役立たないので高压容器の内側を緻密なパイロフライトで内張して内部加熱体を密封し、高压ガスの対流放熱などによる熱損失を防いだ。これにより溶融金属と高压ガスとの反応を研究するためにMo線加熱体を持つ間接加熱炉を作製した。また固体金属と高压ガスとの反応を研究するために、ガス中に濃縮された酸素などの不純物による試料表面の汚染を防ぎ再現性の良い結果が得られるようにナトリウム金属を加熱する脱酸炉を取付け、金属試料に直接通電する直接加熱炉を作製し、従来高压ガス下での研究が約500℃以下に限られていた実験温度範囲を広げることができた。

## 第三章 高压窒素ガスの溶鉄への溶解度

金属溶解用間接加熱炉を用い最高温度1550℃、最高圧力3410kg/cm<sup>2</sup>の高压窒素ガスのFe、Fe-C、Fe-Ni、Fe-Mn、Fe-Cr溶鉄合金への溶解度を測定した。測定値はSievertsの法則による予想値より高压になる程減少が認められた。これは溶鉄中の窒素原子間の反発相互作用によるものである。この反発相互作用をFe-C系においてN、Cが侵入型に面心立方格子の八面体侵入位置に無秩序分布をとると仮定することにより求めた。

#### 第IV章 高圧窒素ガスの純鉄オーステナイト相への溶解度

本研究では0.3, 0.5 mmφの純鉄線に電流を通し加熱する直接加熱炉を用いた。実験は所定圧力に昇圧した後、まず窒素ガス中の酸素をNa金属を約300°, 2~4 hr加熱して除いた後試料を所定温度で一定時間加熱した。加熱後電流を切ることにより急冷した。(平均冷却速度は約500°C/秒であり、高圧ほど大となる。)分析は試料を酸分解し水蒸気蒸溜ネスラー比色法により行なった。この分析精度は窒素量が0.2%で±0.01%以下である。温度精度は低圧で±5°C, 高圧で±10°Cであり、また圧力誤差は0.3%以下であった。以上の実験方法により高圧窒素ガスのオーステナイト相への溶解度を950°~1400°C間で最高圧力1450kg/cm<sup>2</sup>まで測定した。

窒素溶解度は1気圧以下からの外挿直線すなわち圧力の平方根に比例するというSievertsの法則から高圧になるほど低窒素側にずれる傾向にある。また溶解度の温度依存性はほぼ圧力によりほとんど変化せず、オーステナイト相への窒素の溶解エントロピーは圧力により変化しないと考えられる。

認められたSievertsの法則からのずれの原因として次の三つの原因が考えられる。(1)高圧気体の固体に対する純粋な圧力効果による溶解度変化。(2)高圧気体の理想気体からのずれによる変化。(3)固溶体中の溶質窒素原子の増加に伴う溶質原子間の反発相互作用による理想固溶体からのずれによる変化。

(1)の効果による溶解度減少は次式で与えられる。
$$\left(\frac{\partial \ln N_N}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{RT} \left[ \frac{V_{N_2}}{2} - \bar{V}_N^r \right]$$

ここで $N_N$ は窒素原子率、 $V_{N_2}$ ,  $V_N^r$ は各々窒素ガスとオーステナイト中の窒素のモル体積である。この式によれば1000気圧程度の圧力効果はほとんど無視しうる。次に(2)の効果を考える場合、高圧気体では理想気体と異なり、圧力として熱力学的に有効なフガシティー $f_{N_2}$ を用いねばならない。対応臨界状態法則によればフガシティーは本実験温度範囲では測定圧力よりも高く、実在気体の化学ポテンシャルは理想気体の場合よりも高い。従ってこの理想気体からのずれを考えれば高圧になるほど溶解度は増大する方向に動くことになる。しかし実際には理想状態より溶解度の減少が認められている。結局(3)の固溶体中の窒素原子間の反発相互作用のため固溶しにくくなるためと考えられる。

この反発相互作用を侵入型固溶体の統計力学の幾何学モデルおよびエネルギーモデルを用いて見積り、実験結果を表わす溶解度の実験式を求めるとともに、Fe-N系の熱力学的性質について検討した。すなわち幾何学モデルを用いるとFe-Nオーステナイト固溶体は高濃度ほど窒素は無秩序分布よりずれ、窒素原子1個当たり7個の隣接侵入位置まで他の窒素原子を排除すると考えることにより実験結果をよく説明できた。すなわち固溶体中の窒素の活量 $a_N$ を求めて次式を得た。

$$\log a_N = \log \frac{N_N}{1-9N_N} + 3.34 - \frac{427}{T}$$

(標準状態1気圧窒素ガス,  $a_N = f_{N_2}^{1/2} (\text{atm}^{1/2})$ )

$$\log a_N = \log \frac{N_N}{1-9N_N} \quad (\text{標準状態, 無限希薄固溶体})$$

ここで  $a_N$  は窒素の活量,  $N_N$  は窒素原子率,  $f_{N_2}$  は窒素ガスのフガシティーである。上式より Fe-N 系オーステナイトの濃度  $C$ , 圧力  $P$ , 温度  $T$  の  $P-C$ ,  $T-P$ ,  $T-C$  状態図を作成した。

幾何学的モデルにより実験結果をよく説明でき溶解度に対し簡単な表現を与え有用であるが, Fe-N 系の Sieverts の法則からのずれの原因としてエントロピー項のみ着目しており近似としてやや荒い。そこでエネルギー項, エンロピー項両方に着目するエネルギーモデルにより考察した。すなわち Sieverts の法則からの減少は窒素原子間の反発エネルギーによる中での, 擬化学平衡論から求めたその値は  $\epsilon_{NN} = 2350 \text{ cal/mol} (950^\circ\text{C})$ ,  $3110 \text{ cal/mol} (1000^\circ\text{C})$  である。

## 第V章 高圧窒素ガスの鉄合金オーステナイト相への溶解度

高圧窒素ガスの鉄合金への溶解度を測定することは侵入型原子である窒素原子と置換型原子との相互作用を窒素の高濃度範囲で研究するために必要である。本研究で最高圧力  $920 \text{ kg/cm}^2$  までの窒素ガスの鉄合金 (Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Mo, Fe-W) オーステナイト中への溶解度を  $1000^\circ\text{C}$  で測定を行ない, 窒素濃度と圧力の平方根との関係を各合金元素について求めた。さらに一定窒素濃度における各合金元素と窒素ガスの平方根との関係, および一定窒素ガス圧力における窒素濃度と合金元素との関係を求めた。各合金とも窒素溶解度は1気圧からの外挿直線である Sieverts の法則からの偏倚が認められる。この原因を調べるため窒素濃度と窒素ガスのフガシティーの平方根との関係を各合金元素について求め統計力学的考察を行なった。

すなわち Fe-N 2 元素侵入型固溶体と比較した際の Fe-X-N 3 元素侵入型固溶体の過剰自由エネルギーは置換型原子濃度に対して直線関係で表わされる。従って  $1000^\circ\text{C}$  では,

$$\log f_{N_2}^{1/2} = \log \frac{N_N}{1-9N_N} + 3.0 + BN_X$$

ここで  $N_X$  は Fe-X 2 元素の第3元素 X の原子率, B は定数である。合金に対し次式を得た。

$$\text{Fe-N, } \log f_{N_2}^{1/2} = \log \frac{N_N}{1-9N_N} + 3.0 \quad (1000^\circ\text{C})$$

$$\text{Fe-Cr-N}, \log f_{\text{N}_2}^{1/2} = \log \frac{N_{\text{N}}}{1-9N_{\text{N}}} + 3.0 - 4.02 N_{\text{Cr}}$$

$$\text{Fe-Mn-N}, \log f_{\text{N}_2}^{1/2} = \log \frac{N_{\text{N}}}{1-9N_{\text{N}}} + 3.0 - 3.07 N_{\text{Mn}}$$

$$\text{Fe-Co-N}, \log f_{\text{N}_2}^{1/2} = \log \frac{N_{\text{N}}}{1-9N_{\text{N}}} + 3.0 + 1.45 N_{\text{Co}}$$

$$\text{Fe-Ni-N}, \log f_{\text{N}_2}^{1/2} = \log \frac{N_{\text{N}}}{1-9N_{\text{N}}} + 3.0 + 1.91 N_{\text{Ni}}$$

$$\text{Fe-Mo-N}, \log f_{\text{N}_2}^{1/2} = \log \frac{N_{\text{N}}}{1-9N_{\text{N}}} + 3.0 - 7.40 N_{\text{Mo}}$$

$$\text{Fe-W-N}, \log f_{\text{N}_2}^{1/2} = \log \frac{N_{\text{N}}}{1-9N_{\text{N}}} + 3.0 - 8.43 N_{\text{W}}$$

## 第VI章 総括

(1) 高圧窒素ガス下での金属とガスとの反応または平衡を研究するために最高圧力5000気圧、最高温度1600℃の高温高圧ガス実験装置を開発した。加熱炉は緻密なパイロファイライト耐火物で構成した高圧ガス下での金属溶解用のMo線加熱体を持つ間接加熱炉および試料に直接電流を通ず直接加熱炉である。

(2) 高圧窒素ガスの溶鉄合金への溶解度を最高温度1550℃、最高圧力3410kg/cm<sup>2</sup>まで測定を行なった。その結果溶鉄合金においてSievertsの法則からの偏倚が認められ、Fe-C系においてその偏倚の原因である溶鉄中における窒素原子間の反発相互作用を統計熱力学的処理により求めた。

(3) 最高圧力1450kg/cm<sup>2</sup>までの高圧窒素ガスの純鉄オーステナイト相への溶解度を950°~1400℃間で測定を行なった。窒素溶解度は1気圧以下からの外挿直線すなわち圧力の平方根に比例するというSievertsの法則から高圧になるほど低窒素側にずれる傾向にある。このSievertsの法則からの偏倚の原因であるオーステナイト中の窒素原子間の反発相互作用を統計熱力学的に求めると共にFe-N系オーステナイトの熱力学的性質を解明した。窒素原子は固溶体中では高濃度になるほど無秩序分布よりずれ、窒素原子1個当たり7個の隣接侵入位置まで他の窒素原子を排除すると考えることにより実験結果をよく説明できた。また窒素溶解度の実験式を作成した。

$$\log f_{\text{N}_2}^{1/2} = \log \frac{N_{\text{N}}}{1-9N_{\text{N}}} + 3.34 - \frac{427}{T} \quad \text{ここで } f_{\text{N}_2} \quad \text{ここで } f_{\text{N}_2} \text{ は窒素ガスのフガシテ}$$

1- ,  $N_N$  は窒素原子率である。

(4) 最高圧力  $920 \text{ kg/cm}^2$  までの窒素ガスの鉄合金オーステナイト相への溶解度を Fe-Cr, Mn, Co, Ni, Mo, W 合金について  $1000^\circ\text{C}$  で測定した。各合金とも窒素溶解度は Sieverts の法則からの偏倚が認められ, この原因について統計熱力学的考察を行ない。さらに 3 元系侵入型固溶体の熱力学的性質を解明するとともに各合金の窒素溶解度の実験式を求めた。すなわち  $1000^\circ\text{C}$

では  $\log f_{N_2}^{1/2} = \log \frac{N_N}{1-9N_N} + 3.0 + BN_X$  が成立つ。B は定数で各合金元素に対し Cr =

-4.02, Mn = -3.07, Co = +1.45, Ni = +1.91, Mo = -7.40, W = -8.43 を得た。

## 審査結果の要旨

最近、高温高压工業の勃興により鉄鋼材料と高温高压窒素ガスとの反応または平衡関係を調べる事が重要となってきた。従来、鉄鋼と高温窒素ガスとの反応については高々1000℃、65気圧までの研究が行なわれたにすぎないが、本研究では最高圧力5000気圧、最高温度1600℃の高温高压ガス実験装置を開発するとともに、この装置により種々の温度、圧力範囲においてオーステナイト純鉄、鉄合金および溶鉄への窒素溶解度を測定している。

本論文は、その測定結果に統計熱力学的考察を加えた研究をまとめたもので全編6章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では試作した高温高压ガス実験装置と、これによる高温窒素ガス溶解度の測定方法について述べている。加熱にはMo線コイルによる間接加熱法と、試料に直接電流を通ず直接加熱法を用いている。

第3章では最高圧力3410 Kg/cm<sup>2</sup>までの高温窒素ガスの溶鉄への溶解度を測定し、溶鉄-窒素系の熱力学的性質について考察している。

第4章は、本研究の主要部をなすもので、最高圧力1450 Kg/cm<sup>2</sup>までの窒素ガスの純鉄オーステナイト相への溶解度を950°~1400℃間で測定を行ない、その結果に統計熱力学的考察を加えている。すなわち、統計熱力学的に導出した溶解度式により鉄-窒素系オーステナイトにおける窒素濃度と温度、圧力との関係などを検討して、この系の熱力学的性質を解明している。また、約100気圧を起えると窒素溶解度は、Sievertsの法則から偏倚することを認めているが、この原因を固溶体中の窒素原子間の反発相互作用によるとしている。

第5章では侵入型窒素原子と置換型原子との相互作用を窒素の高濃度範囲で調べるため、最高圧力920 Kg/cm<sup>2</sup>までの高温窒素ガスの鉄合金(Fe-Cr, Mn, Co, Ni, Mo, W)オーステナイト相への溶解度を1000℃で測定している。その結果各合金に対する窒素濃度と圧力の平方根との関係、一定窒素濃度における合金元素濃度と圧力の平方根との関係などを明らかにしている。また、3元系侵入型固溶体の溶解度に対しては、鉄-窒素2元系侵入型固溶体の溶解度式に置換型溶質原子濃度の比例項を加えた実験式を導いている。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、高温高压ガス実験装置を開発し、高温窒素ガスの鉄および鉄合金への溶解度を測定して、鉄-窒素および鉄合金-窒素系の熱力学的性質を解明したものである。

この成果は、金属と高压ガスとの反応究明に重要な知見を加えたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。