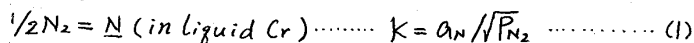


東北大学工学部 石井不夫 井口養孝 高谷志郎

1. 緒言：溶融クロムの窒素溶解度については幾つかの報告^{1)~5)}があり、その窒素溶解度は大きく、Sierertsの法則より偏倚することが知られている。しかし従来の研究では、窒素分圧や温度などについて詳細な測定は少なく、測定値も可成り相違している。本研究は溶融クロムおよび溶融クロム・鉄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間接法で測定したものである。窒素は溶鉄中に侵入型として溶解するといわれているので、得られた測定結果を侵入型溶体モデルに従って整理した。

2. 実験方法：装置は従来、溶融鉄合金系の窒素溶解度を測定した同一装置を用い、クロム試料は板状クロム、坩堝はアルミナ坩堝を用いた。実験操作は予め溶解したクロムまたはクロム鉄合金、80~100gを坩堝に入れて反応管内に設置し、管内を真空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2hr溶解してから、窒素または窒素-アルゴン混合ガスの気流中で所定の温度に3~4hr保持して溶融試料と窒素とを平衡させ、内径約3mmの石英管にて溶融試料約5gを採取する。この試料中の窒素は水蒸気蒸留-比色法、クロムはJIS容量法でそれぞれ定量した。また溶解雰囲気中の窒素アルゴン混合ガスはガスクロマトグラフによりガス比を測定した。温度の測定には予め補正したPt-色温度計を用い、1700°, 1750°, 1780°Cにて測定した。

3. 実験結果と考察：溶融クロムの窒素溶解反応式は(1)式で表わされる。



上式に侵入型溶体モデルを適用すれば

$$a_N = \psi_N \cdot Z_N, \quad Z_N = n_N / (n_{Cr} - n_N) = X_N / (1 - 2X_N) \cdots \cdots (2)$$

$$\theta_N^N = \partial \ln \psi_N / \partial \ln Y_N, \quad Y_N = n_N / n_{Cr} = X_N / (1 - X_N) \cdots \cdots (3)$$

上式の関係を(1)式に代入して対数をとれば(4)式が得られる。

$$\log Z_N / \sqrt{P_{N_2}} = \log a_N / \sqrt{P_{N_2}} - \log \psi_N = \log K - (\theta_N^N / 2.3) \cdot Y_N \cdots \cdots (4)$$

Fig. 1は溶融クロムの窒素溶解度を $\sqrt{P_{N_2}} = 0.2 \sim 1.0$ 気圧で測定した結果を(4)式に従って整理したものであり、見掛けの平衡定数 $\log K(2)$ ($= \log Z_N / \sqrt{P_{N_2}}$)と窒素濃度 Y_N との間にはよい直線関係が認められる。これより $\log K(2)$ の温度依存性は次のように得られた。

$$\log K(2) = 11,400/T - 6.10$$

溶融クロム鉄合金の窒素溶解度は1750°C、 $\sqrt{P_{N_2}} = 0.2 \sim 1.0$ 気圧で検討した結果、50%Fe以上ではSiererts則が成立する。Fig. 2はこの結果に侵入型溶体モデルを適用して整理したものであり、これより相互作用係数は次のように得られた。

$$\theta_{Fe}^{Fe} = 2.30 \times 1.80 < 0.6 Y_{Fe} \quad \text{at } 1750^\circ\text{C}$$

$$\theta_{Cr}^{Cr} = -2.30 \times 3.00 > 0.6 Y_{Fe} \quad \text{at } 1750^\circ\text{C}$$

以上のように溶融クロムおよび溶融クロム鉄合金系の窒素の活量は侵入型溶体モデルに適合する。

4. 参考文献：1) 有藤：Sci. Rep. RITU. A-1 (1949) 419

2) Mozdorovits：Doklady Akad. Nauk. SSSR, 74 (1950) 729. 3) Humbert：Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960) 1076

4) 和田ら：日本金属誌, 32 (1968) 933 5) 津ら：日本金属誌, 43 (1979) 71

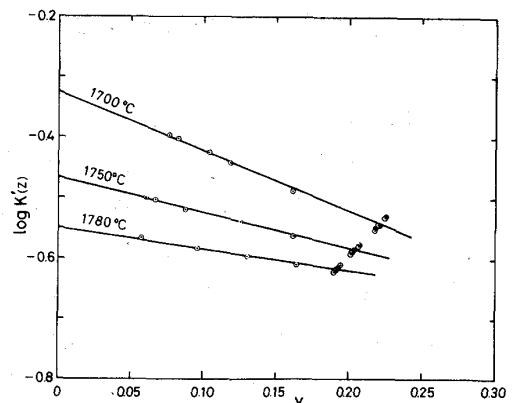


Fig. 1. Relation between apparent equilibrium constant and concentration of nitrogen in liquid chromium.

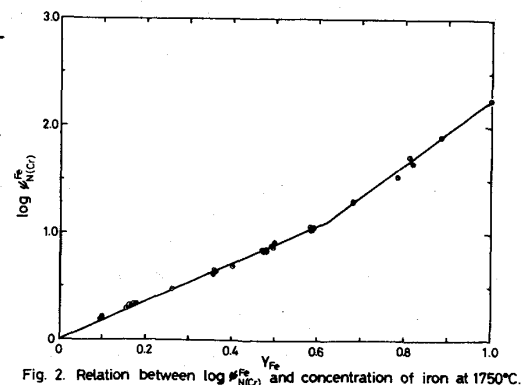


Fig. 2. Relation between $\log K(2)$ and concentration of iron at 1750°C.