

氏名	一 瀬 英 爾 いち せ えい じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 331 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	鋼中の窒素に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 盛 利 貞 教授 森山徐一郎 教授 田村今男

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は $\gamma$ 鉄に固溶した窒素の溶解度およびその溶解度に及ぼす共存元素の影響を測定し、これよりえられた熱力学的知見に基づいて理論的検討を加え、さらに固体鉄の脱窒方法について研究した結果を2編13章にまとめたものである。

緒言ではこの研究を行なった理由を述べている。

第1編は $\gamma$ 鉄に固溶した窒素の溶解度およびこれに及ぼす添加元素の影響について述べたもので5章からなっている。

第1章では窒素の固体鉄中での溶解度の表現形式、本編の研究目的である相互作用助係数の定数または同母係数の定義、実験方法として急冷法を採用した理由などを述べている。

第2章は実験装置、試料の作成、鉄中の窒素分析方法、実験操作について述べたもので、窒素の固溶量を求めるにあたって試料の表面酸化の防止にとくに留意し、試料は高純度の原料純鉄および添加元素を高周波真空溶解鑄造し、これを厚さ約0.1 mmの箔に鍛造圧延している。窒素の分析方法は水蒸気蒸留ネスラー比色法を用いているが、学振制定の方法をさらに詳細に検討し改良を加えている。

第3章は実験結果を述べたもので、実験は1,050, 1,150, 1,250°Cの三水準の温度で一気圧以下の窒素と平衡する純鉄および鉄合金中の窒素の溶解度を測定し、添加元素としてはH, C, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As およびWの9元素について研究している。その結果 $\gamma$ 鉄中の窒素の溶解度はジューベルツの法則に従うこと、また窒素の溶解度の温度依存性は次式で与えられることを示した。

$$\log \left\{ \frac{(\%N)}{PN_2^{1/2}} \right\} = 652/T - 2.093$$

窒素の溶解度に対してHは影響しないことを示し、Cについてはガス比 $CO/CO_2$ が一定の混合ガスに窒素を混合して実験し、相互作用助(母)係数としてはじめて信頼すべき値を与え、また $\gamma$ 鉄領域における相互作用助(母)係数の絶対値が溶鉄中のそれに比較して小であり、これはC, Nがともに侵入型元素であるための特異な現象であることを示した。Crの影響についてはCr 15%の高濃度まで実験し、窒素の

溶解度の対数が〔%Cr〕の二次式で表わされること、MnについてはMn 6.2%までの範囲で窒素の溶解度の対数を〔%Mn〕の一次式で示し、Coの影響はCo 82%まで実験し、Coは窒素の溶解度を低下させCoが50%以上になる窒素の溶解度は0.001%以下になること、NiについてはNi 100%まで全濃度範囲にわたって実験し、NiはCoと同様の影響を示すこと、Ni 28%の試料では温度に無関係に窒素溶解度が一定であることなどを明らかにし、Cuの影響はCu 2.8%まで実験し、Cuは窒素の溶解度を僅かに低下させること、Asの影響はAs 1.3%まで実験し、Asは窒素の溶解度を低下させること、またWの影響はW 2.5%まで実験し、Wは僅かながら窒素の溶解度を増加させることを示し、それぞれの相互作用助(母)係数を決定している。さらに多成分系溶体における窒素の溶解度をFe—Cr—Ni系二種類、Fe—Cr—Ni—W系一種類について測定し、ワグナーの与えたテイラー展開の一次近似式による計算値と実測値とがほぼ一致し、またCrの影響を二次式の形で示しても同様にほぼ一致することを示した。

第四章は前章でえられた実験結果に基づき理論的検討を加えたもので、まず統計熱力学的な考え方から相互作用母係数の温度式を導びき、ついで溶鉄および $\gamma$ 鉄中におけるこれらの値の間に直線関係が存在することを見出し、この関係を用いて $\gamma$ 鉄中の窒素に及ぼすAl, Ti, Se, Zr, Nb, Sn, Sb, Taの影響を計算し、さらに原子番号と相互作用助(母)係数をも検討している。

第五章は第一編のまとめである。

第二編は鋼の脱窒に関する研究で、第一章は序章として固体鉄の脱窒を研究するに至った理由を述べている。

第二章は実験装置、試料の作成方法、脱窒の熱処理方法、窒素および炭素の分析方法について述べている。試料としては厚さ0.3~1.2 mmのリムド鋼板二種類および1 mm  $\phi$  のピアノ線材三種類を用い、焼鈍雰囲気としては露点で $-48^{\circ}\text{C}$ 程度の乾燥水素、湿水素、アルゴンあるいは真空を目的に応じて使用している。窒素分析方法は前編と同じであり、炭素分析方法は自動炭素定量法クーロマチックCによっている。

第三章は脱窒実験の結果を述べたもので、 $500\sim 1,000^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において水素雰囲気中の脱窒焼鈍を行ない、温度、水素流量、焼鈍時間、水分の影響などを調べ、また水素雰囲気と真空もしくは減圧状態とを交互に繰返しつつ行なった脱窒焼鈍についても上記の諸条件の影響を調べた結果、脱窒熱処理中の昇温および冷却段階ならびに単なる真空加熱のみでは脱窒はほとんど進行しないこと、水素による鋼の脱窒は $700\sim 720^{\circ}\text{C}$ でもっとも迅速に進行し、焼鈍温度がこれ以上でもまた以下でも脱窒速度が急激に低下すること、従来その影響が明確でなかった水素中の水分については水素流量と関連があること、連続水素気流による脱窒処理と水素導入、減圧の繰返し脱窒処理とを比較すると、同一脱窒度に達するための水素所要量は後者の方が少量で足り、この効果は水素流量が小なるほど顕著であることなどを明らかにし、リムド鋼を非時効性にするために必要な脱窒処理条件を決定している。さらにピアノ線材についても同様な脱窒焼鈍を行ない乾燥水素を使用して $700^{\circ}\text{C}$ で焼鈍すると脱炭を伴わずに脱窒できることを示している。

第四章は脱窒の反応機構を解明するために行なった追加実験について述べたもので、乾燥水素および湿水素を反応管内に封じ込んだ静止雰囲気における脱窒実験を行ない、また律速段階を検討するため水素を流した場合の排気水素中のアンモニアを捕捉定量している。

第五章は以上の実験結果および従来の研究報告を参照して脱窒反応機構を考察したもので、鋼の脱窒現

象は固溶窒素が窒素ガス分子を形成して気相中に入るのではなく、まず水素と反応してアンモニアを生成しこれが気相中において一部解離すると結論し、さらに脱窒反応の律速段階については前述の結果からアンモニアの生成反応そのものではなく、水素の流量が支配的でこれが小なる場合は脱窒速度が窒素の平均濃度に比例し、水素流量が大になると固溶窒素の拡散が律速することを理論的に説明している。また水素導入と減圧の繰返し焼鈍処理が水素流量の少ない場合ほど有効な理由も同じ観点から説明し、併わせて本法の工業的利点を述べている。

第六章は中間工業規模で行なった乾燥水素による脱窒実験について述べ、約500 kgのリムド鋼板を現場のオープンコイル焼鈍炉を用いて脱窒焼鈍を行ない、通常の脱窒焼鈍材に比較して形状性鋼板としてすぐれていることを各種の機械的諸特性を比較して述べている。

第七章は第二編のまとめである。

### 論文審査の結果の要旨

固体鉄中に含有される固溶窒素に関する熱力学的数値はほとんどないが、 $\gamma$ 鉄中の窒素の溶解度およびその溶解度に及ぼす添加元素の影響を知ることは、鋼中窒素の拡散とか鋼の脱窒などを考えるうえで学問的にも工業的にも意義のあることである。

この論文は高純度の純鉄および添加元素を用いて試料を作成し、オーステナイト温度範囲における窒素の溶解度およびこれに及ぼす添加元素の影響を研究して相互作用助係数あるいは同母係数を求め、えられた知見を鋼の脱窒方法に応用したもので2編13章からなっており、論文の内容についてとくに重要な項目を列挙するとつぎのとおりである。

- 1)  $\gamma$ 鉄中の窒素の溶解度はジューベルツの法則に従うことを確認し、その溶解度を次式で与えている。

$$\log\left\{\frac{[\%N]}{PN_2^{1/2}}\right\} = 652/T - 2.093$$

これは実測値の多い点でも、また実験精度のうえからも現在もっとも信頼すべき数値であると考えられる。

- 2) 窒素の溶解度に及ぼす H, C, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As および W の影響を調べ、1,050~1,250 °C の温度範囲において相互作用助 (母) 係数の温度依存性を決定している。このうち H, Cu, As および W については従来測定値はまったくなく、C の影響についてはシエンクらの値が理論的見地から妥当性に欠けることを示し、また相互作用助 (母) 係数が溶鉄中におけるそれより絶対値が小となることをはじめて明らかにし、その理由を侵入型原子間の相互作用によって説明している。この事実は従来知られていなかった重要な新しい知見である。

- 3) 溶鉄および  $\gamma$ 鉄中における相互作用助 (母) 係数の間に良好な直線関係が存在することを見出し、この関係を用いて鉄中の窒素に対する Al, Ti, Se, Zr, Nb, Sb, Ta の相互作用助 (母) 係数を求めている。これらの諸元素については実験がきわめて困難で実測はほとんど不可能である。以上の直線関係は添加元素が置換型の場合にのみ成立し、侵入型の場合には成立しないことも示している。

- 4) 相互作用助 (母) 係数と元素の周期律との関係を検討し、原子番号との間に一定の関係が存在することを示している。

5) 水素による固体鉄の脱窒のための最適熱処理条件を決定し、水素流量が少ない場合には脱窒速度は試料中の平均窒素濃度に比例するが水素流量が大になると固体鉄中の窒素の拡散が律速すること、水素導入と減圧とを交互に繰返す脱窒処理が極低窒素鋼の製造上有利なことなどを説明し、中間工業規模で純水素による脱窒焼鈍処理を行ない形状性鋼板の製造方法として見込みがあることを示している。

これを要するにこの論文は $\gamma$ 鉄中の窒素の溶解度およびこれに及ぼす添加元素の影響を実験的に決定して、これに基づき多くの新しい熱力学的数値をえるとともに相互作用助(母)係数の特性について有益な知見を与え、さらに固体鉄の脱窒方法を研究して見るべき成果を収めたもので学術上にも実際上にも寄与するところが少なくない。

よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。