

2. 特別講演

（創立 50 周年式典に、海外から来日された J. Chipman, A. Scortecchi 両博士に特別に講演を依頼し、東京大学法文経第 2 号館において 400 人の聴講者を前に、非常に有益な講演が行なわれた。次にその講演内容を掲げます。

溶融合金鋼中の非金属性元素に関する熱力学的研究*

ジョン・チップマン

1. はじめに

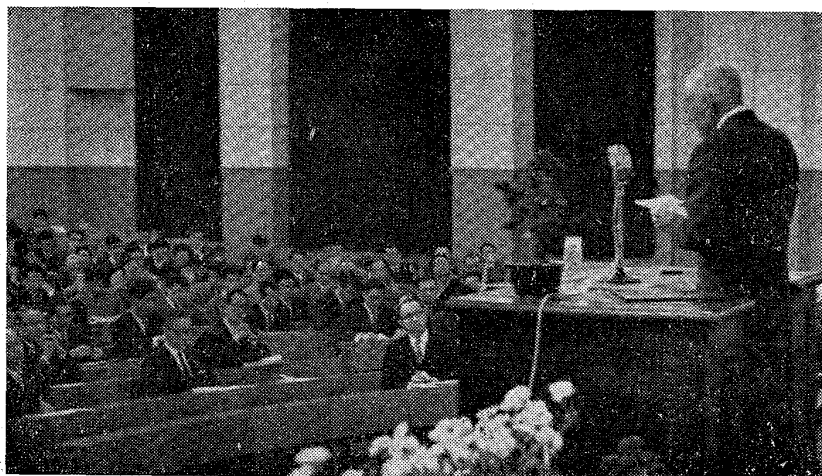
私は昭和 30 年以来日本鉄鋼協会の名誉会員であることを誇りに思っております。その大会で、今回講演する機会を得ましたことを大変嬉しく存じます。私は皆様に日本語でお話しできたらと思いますが、それができませんので、英語で話をする講師を進んでお招き下さったことに対し、またその話を辛抱して聞いて下さることに対して、私がどんなに有難く思っているかを先ず申し述べたいと存じます。同時にまた皆様の米国人の友達が行われている優れた研究の実状を知る上に大きな役割をしています、立派な英文誌 *Tetsu-to-Hagané Overseas* を発行されていることに対して、感謝の意を表したいと存じます。

日本の方々が、米国の国技である野球を上手にされるばかりでなく、日本の鉄鋼業を今日世界で占めている光栄ある地位にまで再建されたすばらしい能力に対して、米国人は全く讃嘆しております。私どもは常々日本の芸術を鑑賞し、かつその真価を高く評価していますし、私の住む市は日本の貴重な芸術品のコレクションを持つており、これを誇りとしています。日本の方々の礼儀正しさと親切なもてなしは、世界中に広く知れわたっています。日本を訪ねた米国やヨーロッパの冶金の専門家達はすべて、日本の自然の美しさと日本の方々の親切さについて、言葉を尽した感激的報告をもつて帰つて参ります。

製鋼に関する化学は鉄、合金元素、不純物、脱酸剤のような特殊添加物、それに耐火物やスラグや燃料およびガスを構成する多くの元素に関係しています。従つて、

それは広い分野にわたっていますが、今日は鋼中の非金属性成分がはたす重要な役割に注意を向けて頂きたいと存じます。ここに製鋼化学のほとんどすべての問題の中心が存しております。

これらの鋼中の非金属性成分は必ずしも常に有害なものというわけでもなく、また必ずしも常に有益なものでもありません。事実、鋼中の成分で全く良い影響のみをあたえるか、あるいは反対に全く悪い影響のみをあたえるという、いずれか一方の役をする元素は今のところ一つも発見されていません。これらの二次的な (minor) 元素は通常望ましくないというある含みをもつて“不純物”と呼ばれ、また私どもはいわゆる“汚れ” (“dirt” は俗語) をきれいにするために“清浄剤” (“scavenger” を俗語として使っている) と呼んでいる添加物を加えます。もし私どもが



講演中の Chipman 博士 “不純物の除去”と

いうことよりも二次的な成分を含めて、組成を科学的に調整することに重点をおくならば、製鋼の実際操業技術はさらに進歩するでありましょう。主要な成分である鉄、炭素、マンガン、必要により加える合金元素を調整することは一般に良い溶解作業を行なう上に普通のことであり、また適当な歩留りを考えて添加物を正確に秤量し、正確に加えることも全く当然のことです。しかしながら二次的な非金属性成分を調整することは、化学的知識を応用することであり、希望する組成の鋼をうまく溶製することは化学的工をよく修得することにか

* 昭和40年4月7日日本会50周年記念特別講演会にて講演

** MIT 名誉教授：日本鉄鋼協会名誉会員

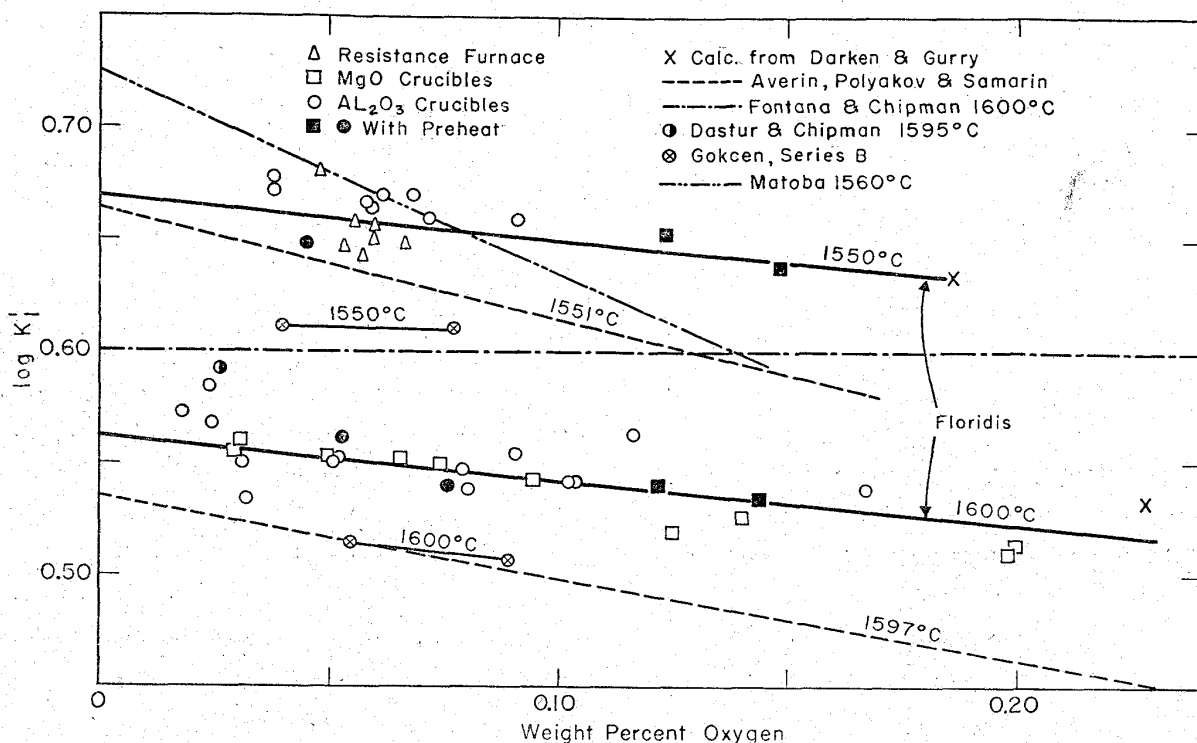


Fig. 1. Effect of oxygen concentration on equilibrium ratio, $K'_1 = P_{H_2O}/P_{H_2}[\%O]$.

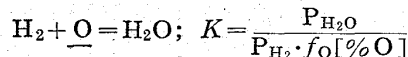
かつております。

過去 25 年間に製鋼化学は相当に進歩しました。この進歩の大部分は私どもが溶鋼とよぶ非常に複雑な液体についての熱力学的性質をよりよく理解したためであります。溶鋼中の非金属性元素は炭素、酸素、硫黄、窒素、水素および燐などありますが、燐についてはほとんどなにもわかつておりません。従つてこの講演では最初の五元素に限り、これらの元素が溶融鉄中で、他の合金元素と、いかに化学的に作用しあつているかを論じたいと存

じます。

2. 溶融合金鉄中の酸素

溶鉄中の酸素に関する私どもの大部分の知識は、次の反応の平衡に関係する研究から得たものであります。



酸素の活量係数 f_o は非常に稀薄な溶液中では 1 であり、酸素の濃度が増加するにつれ少しずつ小さくなります。

Fig. 1 に示すように、 $K' = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot [\%O]$ を縦軸に、

$[\%O]$ を横軸にとると、直線の勾配が $\log f_o$ の値をあたえます。この図は、私の学生である FLORIDIS¹⁾ の学位論文からとつたものですが、仙合でされた的場教授²⁾ の優れた研究および Ann Arbor (註: ミシガン大学の所在地) にいた頃の私の学生だつた FONTANA³⁾ の研究、この二つの論文はともに 1936 年に公表されていますが、これらを含み、数カ国で行なわれた研究結果を示しています。この図にはまた、その後研究した私の学生 DASTUR⁴⁾ の、同じく以前に私の学生だつた SAMARIN⁵⁾ が Moscow で行つたもの、同じく GOKCEN⁶⁾ がミシガンで得た研究結果も示しています。坂尾、佐野両博士⁷⁾ の最近の研究はさらにこの結果の精度を改善しておられます。これらのすべての研究者の間には非常によく一致した結果が得られています。純鉄-酸素系における f_o の値は、沢村、的場両博士⁸⁾ による最近の論

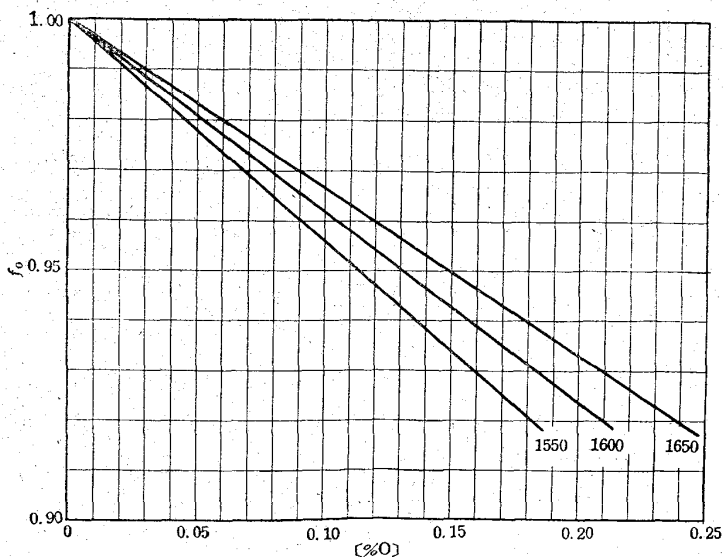


Fig. 2. Relationships between f_o and percent oxygen (SAWAMURA and MATOBA)

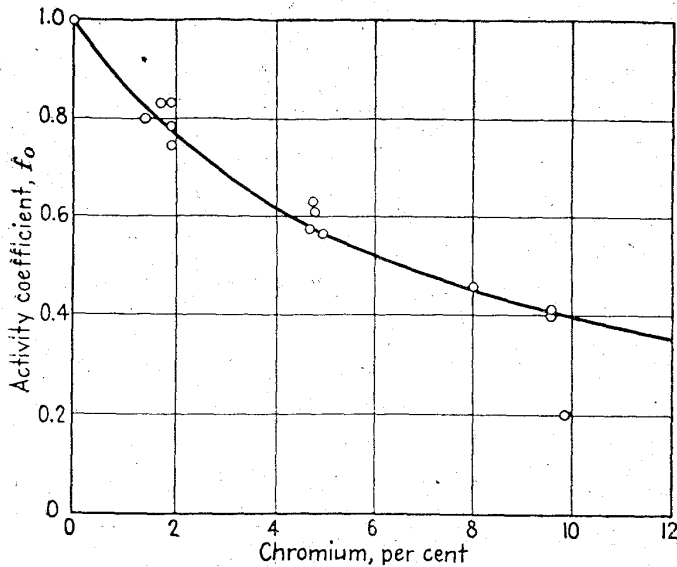


Fig. 3. Activity coefficient of oxygen in iron-chromium alloys. (CHEN)

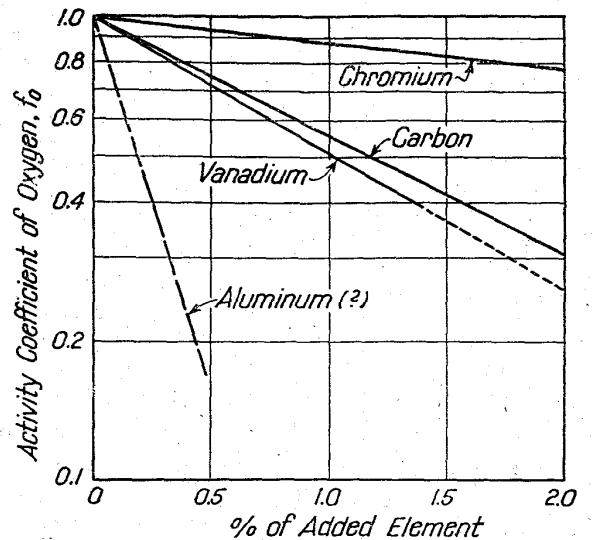


Fig. 4. Effects of several elements on activity coefficient of oxygen. (CHIPMAN 1949)

文からとつて Fig. 2 に示します。

溶鉄中の非金属元素と合金元素の間の相互作用に関する最初の詳しい研究は、私の研究室で H. M. CHEN⁹⁾ によつて行なわれました。彼は溶鉄中の酸素におよぼすクロムの影響について研究し、Fig. 3 に示すように、クロムは酸素の活量係数を減少させる方向に強い影響力をもっていることを示しました。数年おくれて、Minu DASTUR は溶鉄中の酸素におよぼすバナジウムの影響について研究しました。Fig. 4 は 1949 年にした私の講演からとつたものですが、Fig. 4 に示すように fo を縦軸に対数目盛でとり、横軸に添加元素の濃度をとりますと、直線関係が得られます。またごく最近私の学生である FLORIDIS が Fig. 5 に示すように、酸素におよぼす多くの元素の影響を決定しました。この図のどの直線もその勾配は相互作用助係数 $e_j^i = \partial \log f_o / \partial [\% j]$ の値を与えます。他の元素の影響については DUTILLOY¹⁰⁾ や ELLE¹¹⁾ によつて研究されました。

私は皆様溶鉄中の酸素に関するこの研究の国際的性格に注目して頂きたいと存じます。私が今言及しました研究者達は、日本、ソ連、トルコ、ギリシャ、中国、インド、フランス、そして米国にわたつております。

3. 溶融合金鉄中の硫黄

溶鉄中にとけている硫黄の性質については、次の反応を研究してまいりました。

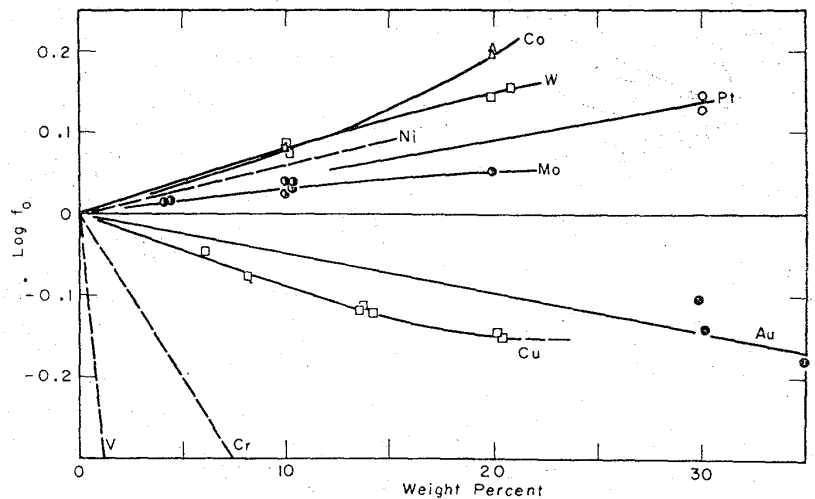
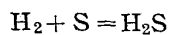


Fig. 5. Effects of alloying elements on activity coefficient of oxygen. (FLORIDIS)

合金元素の影響は、硫黄の平衡濃度におよぼすその元素の影響から決定されます。先ず最初に MORRIS と WILLIAMS¹²⁾ により研究され、最も完備した一連の結果は、Fig. 6 に示すように SHERMAN¹³⁾ によつて得られたものであります。この場合前に述べましたように、活量係数の対数と共存元素の濃度（この図には原子分率）との間にほとんど直線関係が得られ、低濃度範囲の勾配は相互作用係数をあたえます。

これらの測定値が実用上よく利用されたことは衆知のことです。鋼浴中でマンガンは鉄より硫黄とより強く結びついて、硫黄の活量を減少せしめます。炭素と珪素は硫黄の活量を増大し、脱硫を促進します。銑鉄から硫黄を除去することは、低炭素鋼から硫黄を除く場合より 5 倍から 7 倍容易であります。

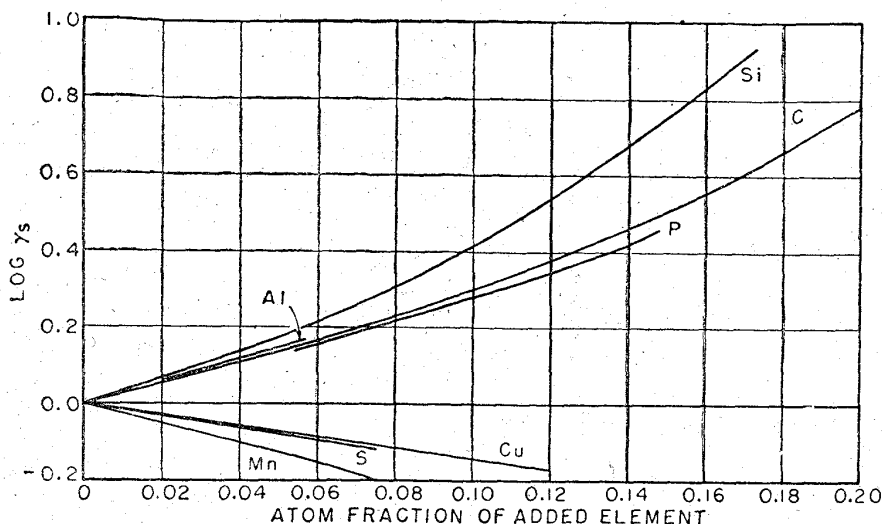


Fig. 6 Comparison of the effects of several elements on the activity coefficient of sulfur. (SHERMAN)

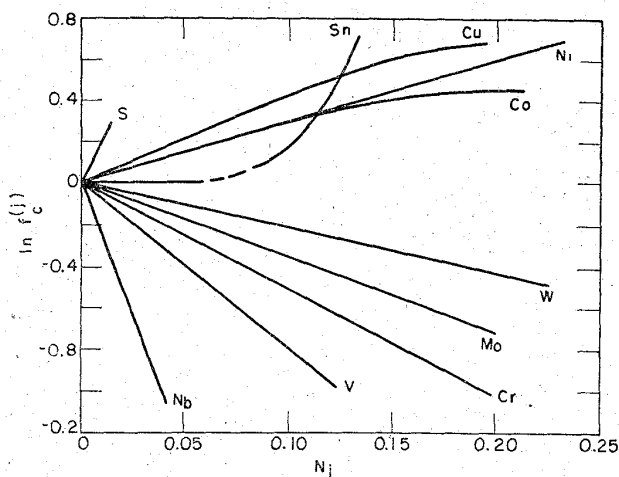


Fig. 7. Interaction between carbon and other solutes in low-carbon melts. (FUWA)

4. 溶融合金鉄中の炭素

溶融鉄-炭素系合金の熱力学的性質は RICHARDSON と DENNIS¹⁴⁾および RIST と CHIPMAN¹⁵⁾によつて研究されました。合金元素の影響についての最も広範な研究は不破¹⁶⁾によつて行われ、Fig. 7に総括されています。ここに製鋼化学におけるいくつかの興味ある点が示めされています。珪素は炭素の活量係数を増加せしめるので、黒鉛化を助成します。またクロムは炭素の活量を減少させるため、不銹鋼の脱炭をより困難にいたします。

これらの元素の影響はまた溶鉄中の炭素の溶解度を減少せしめたり、あるいは増加させたりすることも認められ大谷博士¹⁷⁾や不破博士¹⁸⁾によつて研究されていますが、これらの問題はこの講演の範囲外になります。

5. 熱力学

残りの非金属性元素、すなわち窒素と水素についての

挙動について論ずる前に、溶融鉄の自由エネルギーやエンタルピーと関係する相互作用係数についての熱力学的方程式を顧ることは有益でありましょう。最近窒素や水素の活量係数におよぼす相当数の合金元素の影響とともに、その相互作用係数におよぼす温度の影響が研究されていますので、この二つの元素はことに興味深いのであります。この種の非常に立派な研究が炭素および酸素につき的場・万谷¹⁸⁾両博士によつて始められましたけれども、そのように完全な報告は他の非金属性元素の系については得られておりません。

溶媒、成分1の中に数種の元素が同時にとけている稀薄溶液中では、成分2の活量係数は次の式で表わされます¹⁹⁾。

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^0 + \epsilon_2^{(2)} X_2 + \epsilon_2^{(3)} X_3 + \epsilon_2^{(4)} X_4 + \dots \quad (1)$$

ここに $\epsilon_2^{(j)} \equiv (\partial \ln \gamma_2 / \partial X_j)_{X_1 \rightarrow 1}$ 以下同様に定義されますし、またこの誘導された上式は、無限稀薄溶液の場合に限つて考えられます。この導函数 $\partial \ln \gamma_i / \partial X_j$ がもともと無限稀薄溶液の特長として持つ値を、そのままある濃度、時にはさらに濃い濃度範囲にわたつて同じ値をとる事実が多くの人に発見されています。もし私どもが一般に小さい二次的影響を無視し、また無限稀薄溶液を基準状態としてとるならば、 $\gamma_2^0 = 1$ となり、

$$\ln \gamma_i = \sum_j [\epsilon_i^{(j)} X_j] \dots \dots \dots (2)$$

溶媒1に溶質2という成分の稀薄な二元系の溶液に第三成分を加えると、成分2の化学ポテンシャルはある量増加します。

$$F_2^{X_3} = RT \epsilon_2^{(3)} X_3 \dots \dots \dots (3)$$

$F_2^{X_3}$ という量は成分3の添加によつて起る、成分2の過剰部分モル自由エネルギー (extra partial molal free energy) であります。この過剰自由エネルギーはある濃度範囲内では、少くとも現在行われている実験の正確度の範囲では、濃度と直線関係にあります。例えば溶鉄中の硫黄あるいは酸素または窒素の場合には、その勾配 $\partial \ln \gamma_i / \partial X_j = \epsilon_i^{(j)}$ はニッケルあるいはマンガンまたはクロムの10%あるいはそれ以上の濃度まで一定であります。しかし珪素や炭素のような他の溶質については、低濃度の場合でも直線関係から偏倚しています。

成分3の存在による成分2の過剰部分モルエンタルピーに相応するエンタルピーを表わす項を定義することは便利であります。ある限つた濃度範囲内では、この量は

また濃度に比例します。この範囲について次のように η を定義します。

$$\eta_2^{(3)} \equiv (\partial H_2^{X_3} / \partial X_3)_{X_1 \rightarrow 1} \text{ そして } H_2^{X_3} = \eta_2^{(3)} X_3 \dots\dots\dots (4)$$

同様に過剰部分モルエントロピーについて

$$\sigma_2^{(3)} \equiv (\partial S_2^{X_3} / \partial X_3)_{X_1 \rightarrow 1} \text{ そして } S_2^{X_3} = \sigma_2^{(3)} X_3 \dots\dots\dots (5)$$

純粋な成分 3 にまで拡張される、より広範な濃度範囲にわたる $F_2^{X_3}$ や $H_2^{X_3}$ の変量につき、ALCOCK と RICHARDSON²⁰⁾ が論じています。

この“過剰” とつく量の間には次のような関係があります。

$$F_2^{X_3} = RT \varepsilon_2^{(3)} X_3 = H_2^{X_3} - TS_2^{X_3} = \eta_2^{(3)} X_3 - T \sigma_2^{(3)} X_3 \dots\dots\dots (6)$$

相互作用母係数 $\varepsilon_2^{(3)}$ におよぼす温度の影響は、 $H_2^{X_3}$ の値がわかると決まります。すなわち

$$RX_3 \frac{d \varepsilon_2^{(3)}}{d(1/T)} = \frac{d(F_2^{X_3}/T)}{d(1/T)} = H_2^{X_3} = \eta_2^{(3)} X_3 \dots\dots\dots (7)$$

もし成分 2 が合金にとけこむ場合の溶解熱と、成分 2 が溶媒である熔融金属中にとけこむ場合の溶解熱とが等しいなら、 $\varepsilon_2^{(3)}$ は温度には無関係になることは明らかです。これに反して、もしエントロピー変化がこの二つの場合と同じなら、 $S_2^{X_3} = 0$ 、従つて、(6)式から

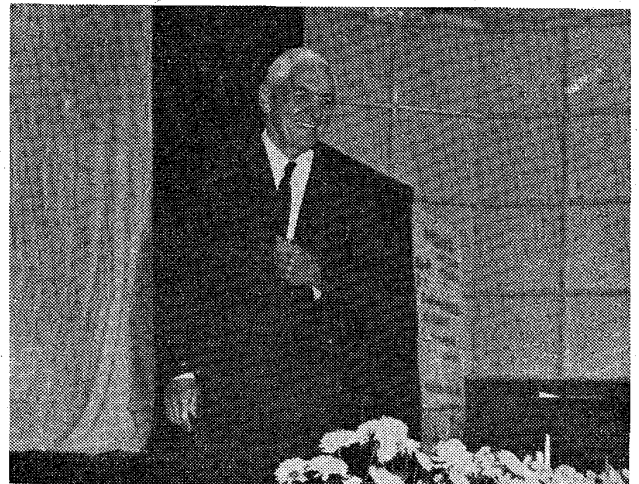
$$\eta_2^{(3)} = RT \varepsilon_2^{(3)} \text{ となり、さらに(7)式から次のようになります。}$$

$$d \varepsilon_2^{(3)} / d(1/T) = \varepsilon_2^{(3)} / (1/T) \quad (S_2^{X_3} = 0 \text{ であるから}) \dots\dots\dots (8)$$

(8)式に示すように、 $\varepsilon_2^{(3)}$ と $1/T$ の間に直接比例関係を成立させる $S_2^{X_3} = 0$ という条件は、次のような溶液中では第二次的規則性 (second-order regularity) を表わすものと考えられましょう。その溶液の中では溶質 i という原子の電子配置および空間配置が溶媒の原子に対すると同様、他の溶質 j の原子に対しても同様な溶液であります。

ALCOCK と RICHARDSON²⁰⁾ によつてこの考え方が裏書きされたにもかかわらず、溶質 j という原子が溶媒の原子に非常に似ている場合、すなわち ε_2^i と ε_2^j が非常に小さい場合を除いては、このような関係が存在し得るようには思えません。

ある場合には重量百分率と常用対数を使うことが便利であります。このためには私どもは活量係数 $f_2 = a_2 / [\%]$



質問に答えて

2], そして相互作用助係数 $e_2^{(3)} \equiv (\partial \log f_2 / \partial [\% 3])_{[\% 1] \rightarrow 100}$ を用います。SCHENCK と FROBERG と STEINMETZ²¹⁾ によつて誘導されました 2 つの相互作用係数、すなわち相互作用母係数 $\varepsilon_2^{(3)}$ と相互作用助係数 $e_2^{(3)}$ の間の正しい関係は次のようになります。

$$\varepsilon_2^{(3)} = 230 \frac{M_3}{M_1} e_2^{(3)} + \frac{M_1 - M_3}{M_1} \dots\dots\dots (9)$$

ここに M はそれぞれ原子量を示します。エンタルピーとエントロピーに相応する項は $h_2^{(3)} = \partial H_2^{X_3} / \partial [\% 3]$ と $S_2^{(3)} = \partial S_2^{X_3} / \partial [\% 3]$ になります。モル分率でこれらの関係を表しますと

$$\eta_2^{(3)} = 100 \frac{M_3}{M_1} h_2^{(3)} \dots\dots\dots (10)$$

$$\sigma_2^{(3)} = 100 \frac{M_3}{M_1} S_2^{(3)} - \left[\frac{M_1 - M_3}{M_1} \right] R \dots\dots (11)$$

従来の文献は一定温度で多くの ε_2^i を決定したものを報じていますが、それから η_2^i や σ_2^i の数値を求め得るような測定値は非常に限られています。合金の組成の影響と同時に温度の影響については、ほんの数少一連の合金系について、実験的に研究されているにすぎません。この講演の一つの目的は、上に定義した各量の間が存在するなんらかの一般的関係、あるいは経験的關係を明らかにしようという見地から、使用し得る限られた測定値を検討することでありませう。この検討は溶質濃度が稀薄な溶液に限られていますので、溶融合金鉄の炭素の飽和溶解度に関しては相当多くの測定値がありますが、この考察からは除外致した次第でございます。

6. 溶融合金鉄中の窒素

純鉄中の窒素およびここに考察するすべての合金中の窒素の溶解度は、Sieverts の法則に従うことが知られています。従つて一定の組成の合金中の窒素の活量はそ

の濃度に比例し、 $\epsilon_N^N = 0$ となります。任意の温度で、Fe-N 二元系合金中の窒素の活量は、その重量百分率にひとしいものとして定義されます。溶融合金中の窒素の活量係数は、同一温度、かつ同一窒素分圧の場合に次のようになります。

$$f_N = a_N / [\%N] \\ = [\text{鉄中の}\%N]_{T,P} / [\text{合金中の}\%N]_{T,P} \dots (12)$$

$\log f_N$ を組成の函数として表わすと便利であります。

$$\log f_N = e_N^j [\%j] + e_N^k [\%k] + \dots (13)$$

この方程式は、その組成で e が無限稀薄溶液の特長を示す値をとるような場合に限定して成立致します。PEHLKE と ELLIOTT²²⁾ による溶解度の測定値から演繹した $\log f_N^j$ の値を Fig. 8 に示します。

PEHLKE と ELLIOTT²²⁾ によれば標準状態を 1% と仮定した溶鉄中で、鉄中への窒素の標準溶解自由エネルギーは

$$\frac{1}{2} N_2 = \underline{N}; \Delta F^\circ = 860 + 5.71T \dots (14)$$

これはまた、どの溶融合金鉄中への窒素の標準溶解自由エネルギーをも示します。

今ある合金鉄中において、標準状態をその合金中の窒素 1% と仮定し、 ΔF^a をその溶液中における窒素 0.5

モルの溶解自由エネルギーを表わすものとしましょう。これは“標準”自由エネルギーの性質を持っておりますが、併し合金組成の函数であります。私どもは次のように書くことができます。

$$\frac{1}{2} N_2 = \underline{N}(\text{合金中}); \Delta F^a = -RT \ln \frac{[\%N]^a}{P^{1/2} N_2} \dots (15)$$

ΔF^a に対応して、 ΔH^a と ΔS^a も一気圧の窒素のもとで、ある与えられた合金中で 1% 窒素に基準をおいています。前者は次式により、溶解度に関する温度係数から算出できます。

$$\frac{d(\Delta F^a/T)}{d(1/T)} = \Delta H^a = -R \left(\frac{\delta \ln [\%N]^a}{\delta [1/T]} \right)_{P_{N_2}} \dots (16)$$

合金元素 j の存在に基づく窒素の過剰自由エネルギーは

$$F_N^{Xj} = -RT \ln [\%N]^a / [\text{鉄中の}\%N] \\ = +RT \ln f_N[\text{合金中}] \dots (17)$$

活量係数におよぼす温度の影響は次の式であたえられます。

$$\frac{d(F_N^{Xj}/T)}{d(1/T)} = H^{Xj} = R \frac{d \ln f_N}{d(1/T)} \\ = 4.575 [\%j] \frac{d e_N^j}{d(1/T)} \dots (18)$$

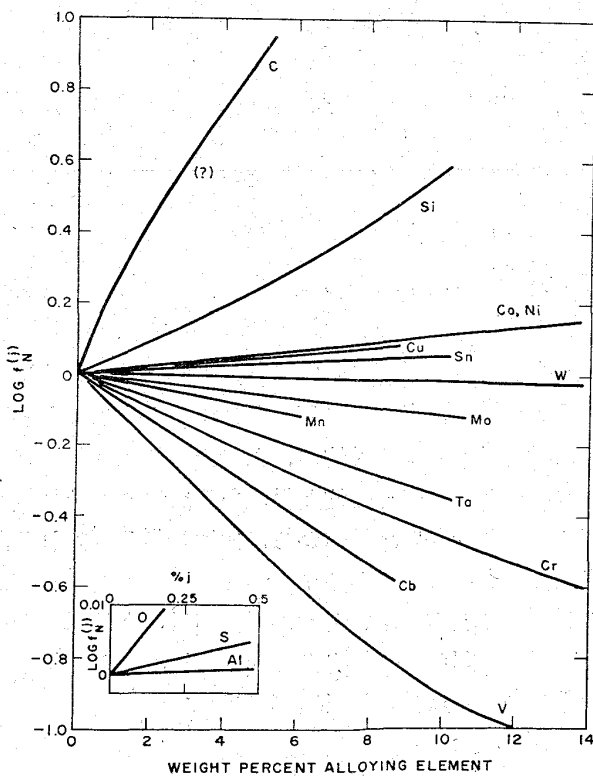


Fig. 8. Effects of alloying elements on the activity coefficient of nitrogen in binary Fe-j alloys at 1600°C. (PEHLKE and ELLIOTT)

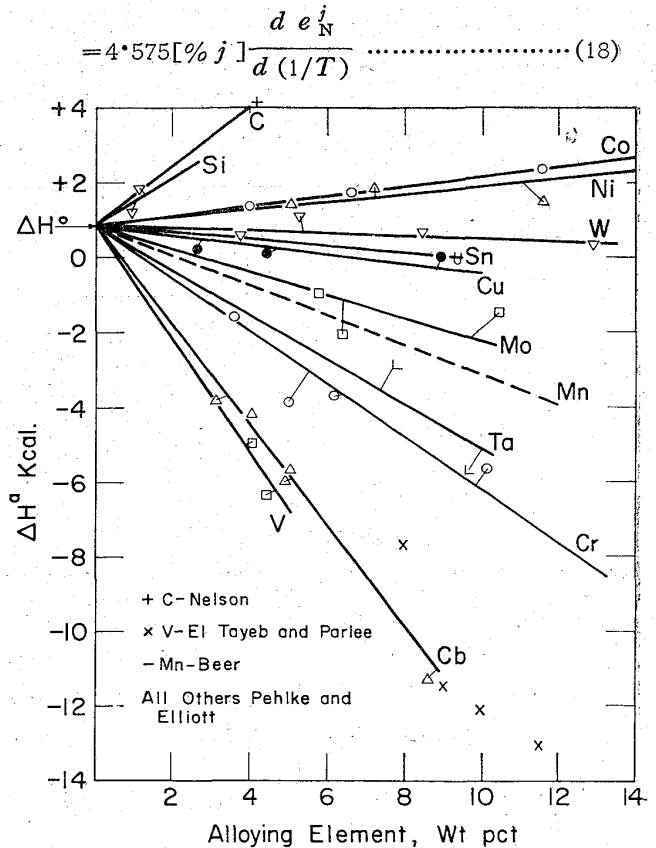


Fig. 9. Heat of solution of nitrogen in liquid iron alloys.

Table 1. Enthalpy and interaction coefficients; Nitrogen in liquid iron at about 1600°C
(Data of PEHLKE and ELLIOTT²²⁾ except as indicated)

Third element	h_N^j kcal	e_N^j P. and E.	e_N^j others	Ref.	η_N^j	ϵ_N^j
C	1.0 ± 0.2	+0.2 (?)	+0.13	26	22 ± 4	7.0
Si	0.62 ± 0.25	+0.047	+0.065	27	31 ± 12	5.9
Co	0.13 ± 0.01	+0.011	+0.007	27	11 ± 1	2.7
Ni	0.10 ± 0.04	+0.010	+0.010	27	10 ± 4	2.5
W	-0.04 ± 0.04	-0.002			-13 ± 13	-3.8
Sn	-0.09 ± ?	+0.006			-19 ?	+1.8
Cu	-0.13 ± 0.04	+0.009	+0.002	27	-15 ± 5	+1
Mo	-0.31 ± 0.10	-0.011	-0.013	29	-53 ± 17	-5.0
Mn	-0.40 ± ?	-0.02	-0.023	28	-40	-5.2
Ta	-0.60 ± 0.09	-0.034			-195 ± 29	-27.2
Cr	-0.70 ± 0.05	-0.045	-0.045	24	-68 ± 5	-9.6
Cb	-1.34 ± 0.10	-0.067			-220 ± 16	-26.3
V	-1.44 ± 0.10	-0.100	-0.094	25	-132 ± 9	-20.9

合金鉄中の窒素の溶解熱の値 ΔH^a は PEHLKE と ELLIOTT²²⁾ により与えられています。彼らの論文の Fig. 22 は彼らが述べているように、窒素の 1 モル当たりというよりむしろ窒素のグラム原子当りの熱の影響を示しています。それは PEHLKE²³⁾ の学位論文にある彼自身の測定値から改めて描き直されたもので、Fig. 9 にそれを示します。この図には原著者の論文にはある曲線で表したものを、むしろ平均値 (best average) をとつて直線で示しています。HUMBERT と ELLIOTT²⁴⁾ が行なつた Fe-Cr-N 系の結果とはよく一致しています。EL TAYEB と PARLEE²⁵⁾ が行なつた Fe-V-N 系と NELSON²⁶⁾ による Fe-C-N 系の測定結果もあわせて示しています。

Fig. 9 の直線から読みとつた h_N^j の値を、予測される誤差範囲と一緒に Table 1 に示しました。また PEHLKE と ELLIOTT の研究から主にとつた e_N^j の値を、彼らの論文に引用している、従来の測定値を含めて Table 1 に表示しています。さらに (9) 式と (10) 式によつて、前に述べたように算出した ϵ_N^j と η_N^j の値もまた表示しました。

Fig. 10 は熔融 Fe-N-j 系について有効に利用できるすべての測定値から、約 1600°C における η_N^j の値と ϵ_N^j の値を比較するために図示したものであります。

Fig. 10 で目立つ特長は ϵ_N^j と η_N^j の間に大体直線関係が成立することです。この直線関係が成立することは、もし私どもが溶解度を増加させる化学的相互作用がまた溶解熱を大きく負の値にするものと考えらるならば、全く予期されないことではありません。実験上の不確かさからくる誤差範囲と一緒に、大部分の測定値を Fig. 10 に示していますが、最良の平均の直線は原点を通過し、この直線は次式により表されます。

$$\eta_N^j(\text{kcal}) = 7.0 \epsilon_N^j \quad \dots\dots\dots (19)$$

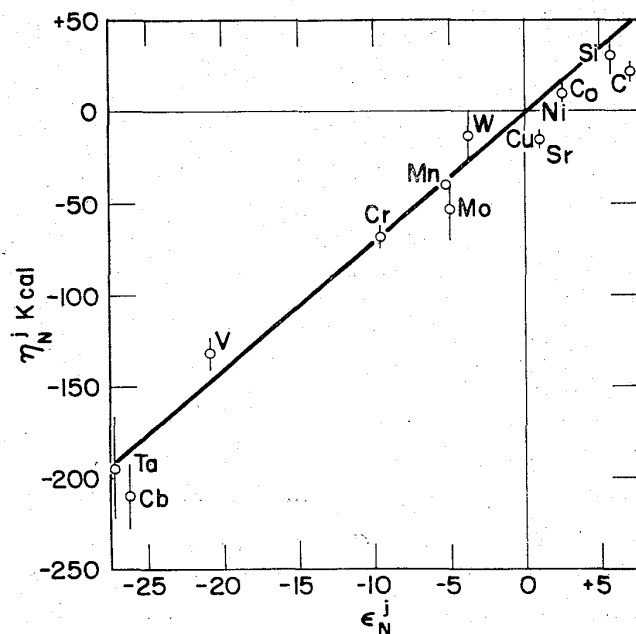


Fig. 10. Comparison of enthalpy and interaction coefficients; Nitrogen in liquid iron alloys at 1600°C.

ここに ϵ_N^j は温度 1873°K における値であります。

(19) 式に示すように、過剰エンタルピーと過剰自由エネルギーの間に密接な対応があることは、エントロピーに関するある種の規則性を示唆していますし、また (8) 式に対する試みを提供しています。Fe-V-N 系に関する EL TAYEB と PARLEE²⁵⁾ の測定値は ϵ_N^V と $1/T$ の間に直線関係があることを示していますが、併し直接比例関係は示していません。さらに $S_N^{Xj} = 0$ でありますから次の関係がえられます。

$$\eta_N^j = RT \epsilon_N^j (S_N^{Xj} = 0 \text{ であるから}) \quad \dots\dots (20)$$

あるいは Fig. 10 と (19) 式から実験値 7.0 kcal の代りに約 $\eta_N^j / \epsilon_N^j = 3.73 \text{ kcal}$ となります。

窒素の溶解熱も、溶解にともなうエントロピーの変化

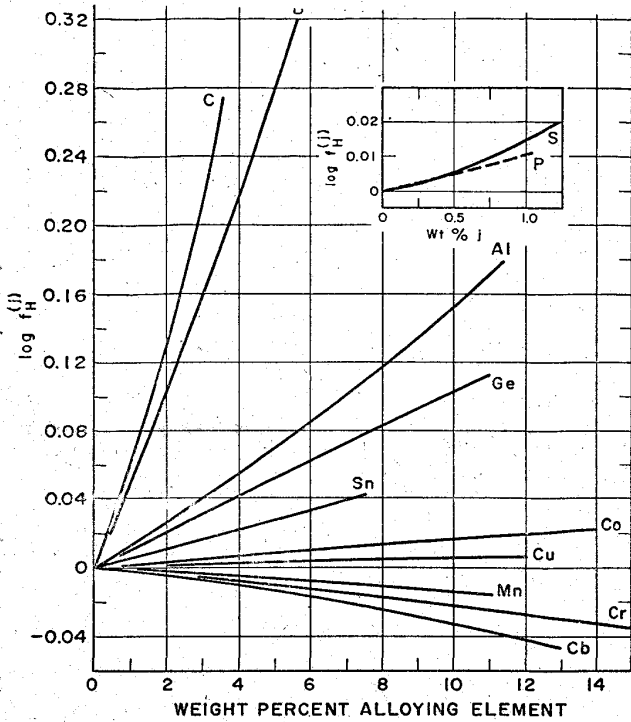


Fig. 11. Effects of alloying elements on the activity coefficient of hydrogen in binary iron alloys at 1592°C. (WEINSTEIN and ELLIOTT)

のいずれも、合金の成分には無関係であることが、今や明らかになりました。Fig. 10 の測定値と (19) 式に表わされた結果を平均すると次のようになります。

$$\sigma_N^j = 1.75 \epsilon_N^j \dots\dots\dots (21)$$

窒素の活量係数 $f_N = a_N / [\%N]$ 、と X_j が直線関係にある濃度範囲では、どんな溶鉄中においても、任意の温度で窒素の活量係数は (約 1600°C における) ϵ_N^j という一つのパラメーターと合金元素の濃度の項で表わされます。

$$\begin{aligned} (\ln f_N)_T &= (\epsilon_N^j)_T X_j \\ &= \left[\frac{3520}{T} - 0.88 \right] (\epsilon_N^j)_{1873} X_j \dots\dots\dots (22) \end{aligned}$$

もしある温度でこの値が知られるか、あるいは相互作用係数が 1600°C で知られたら、この式は任意の温度における合金鋼中の窒素の溶解度を見積るために使うことができます。このことについては後の項で論じます。

7. 溶融合金鉄中の水素

溶鉄中の水素と合金元素との相互作用係数に関しては、従来相当数の元素について報告されています。LI-ANG, BEVER, FLOE³⁰⁾ の研究によれば Fe-Si 系合金では 21.7% Si までは温度には全く無関係に水素と正の相互作用を示しています。前川, 中川両博士³¹⁾は、水素

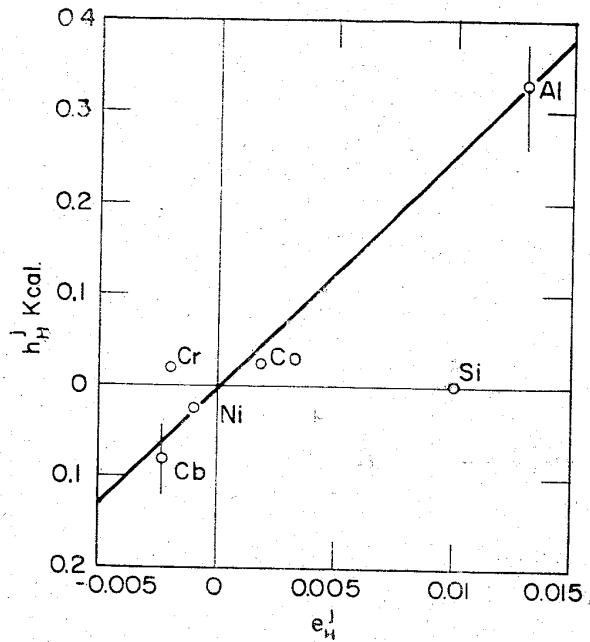


Fig. 12. Enthalpy and interaction coefficients; Hydrogen in liquid iron alloys at 1592°C.

溶解度におよぼす数種の添加元素の影響につき研究をしています。WEINSTEIN と ELLIOTT³²⁾ は 1592°C における溶鉄中の水素の溶解度におよぼす添加元素の影響および数種の溶融合金鉄中への水素の溶解熱を測定しております。Fig. 11 は水素の活量係数におよぼす合金元素の影響を示しています。Fig. 12 は h_H^j とそれに対応する系の e_H^j との関係を示しています。この関係は Fe-Si-H 系の結果は著しい例外であります、その他の非金属元素を含む系 (例えば Fe-j-N 系) で得られた関係と同じ特性を示しています。水素の場合は珪素を除けば平均の直線は $h_H^j(\text{kcal}) = 25 e_H^j$ または $\eta_H^j = 10.8 \epsilon_H^j$ に相当し、窒素の場合に見出された同様な直線よりかなり高い比を示しています。

溶融合金鉄中の水素の溶解度と窒素の溶解度に関する不破・万谷両氏の非常に立派な研究³³⁾は、この論文を書き終った直後に私の注意をひきました。これらの著者等が印刷するに先立つて論文の写しを下さつたことを非常に感謝していますが、彼らの結果は後に述べるように私が得た多くの結論を支持しています。

8. 考 察

溶鉄中の酸素、硫黄、炭素と個々の元素との相互作用におよぼす温度の影響についてはまだ詳細には研究されていません。従つてこれらの系については、以上述べて参りました熱力学的計算は行ない得ません。いくつかの

Table 2. Summary.

Group	Temp. °C	$\eta_i^j / \varepsilon_i^j$ kcal	$T\sigma_i^j / \eta_i^j$	$RT\varepsilon_i^j / \eta_i^j$
Fe-j-N liquid	1600	7.0	0.47	0.53
Fe-j-N solid	1200	8.7	0.66	0.34
Cu-j-S liquid	1400	11.0	0.69	0.31
Fe-j-H liquid	1592	10.8	0.66	0.34
Al-j-H liquid	900	10?	0.76	0.24?

他の系のグループにつき、そしてあるものは非鉄に関する系であります。研究されています。おのおののグループ内で、相互作用係数と溶質の過剰エンタルピーとの間に近似的関係が成立します。ことに $\eta_i^j / \varepsilon_i^j$ の比は各グループ内ではいくつかの系につき、ことに η_i^j も ε_i^j のいずれも負の値をとる系においては、この比がほとんど一定であります。例外は、これらの量が正か零の値をとる系の間に見出されます。

$\eta_i^j / \varepsilon_i^j$ の平均値を Table 2 に総括しました。各グループの間に物理的性質の著しい差があるにもかかわらず、そのグループの間にある類似性がむしろ目立っています。過剰自由エネルギーの過剰エンタルピーに対する比、 $RT\varepsilon_i^j / \eta_i^j$ と $T\sigma_i^j / \eta_i^j$ の比もまた表示されています。いかなる場合にもエントロピーの項を無視できません。事実大部分のグループではエントロピーの値はエンタルピーの 1/2 から 1/3 の間の値をとります。従つて過剰自由エネルギーとして有効なエンタルピーの割合は、ほんの 1/3 から 1/2 にすぎません。

大きくその活量係数を減少させる金属元素の添加による非金属性溶質の部分モルエントロピーの著しい増加は、これらの非金属性成分のまわりに金属原子のクラスタリング (clustering) が出来る影響として解釈されます。これは ε_i^j と σ_i^j が大きな負の値をとる系では支配的影響となるように思われます。Fe-H-Al 系のような ε_i^j と σ_i^j が大きな正の値をとる系では、このクラスタリングは非金属性成分を除外するように二つの金属性種 (species) を含んでいます。 ε_i^j が小さい場合は、 σ_i^j もまた小さく符号は正負逆になりましょう。これは二つの相反する傾向に、あるいはここでは考えなかつた他の異なる種類の力に起因するようです。

結局、相互作用係数に及ぼす温度の影響という問題は、過去に持った以上に、もつと研究するに値する問題であることが認識されます。先入観あるいは是認されない仮定に基づいてあまりに多くの曲線が引かれております。過剰エンタルピーやエントロピーに関するもつと信頼できる測定値が得られれば、実際上の冶金界にも有効に応用されるでありましょう。またこのような測定値は溶融

金属の構造をより良く理解する上に大変貢献致しましょう。

9. 溶鋼の窒素溶解度の推測

合金鋼を含めて溶鋼中の窒素の溶解度を推測する方法は、数年前 LANGENBERG³⁴⁾ により提案されました。その当時に利用し得る実測値は約 1600°C という温度に限られていましたので、彼の推測法には自ら制限がありました。その後 NELSON²⁶⁾ はより高温における窒素の溶解度を推定するためにその方法を改めました。最近の報告で、CHIPMAN と CORRIGAN³⁵⁾ は、1600°C で知られている相互作用係数から、製鋼温度範囲内の任意の温度における窒素の溶解度を予測する方法を提案しました。

窒素の活量係数は(12)式に示すように定義されます。あらゆる合金中で活量係数は組成と共に変化し、 $\log f_N$ は低濃度では合金元素の百分率の一次函数となります。次のような計算を行ないうる合金の組成は、この直線関係を示す濃度範囲に限られます。大部分の系においてこの直線関係を示す濃度は、かなり広い範囲にわたつて、例えばバナジウムは 5% まで、クロムやニッケルは 10% までであります。この組成範囲で

$$e_N^j = \left(\frac{\partial \log f_N}{\partial [\%j]} \right)_{j=0} = \frac{\log f_N}{[\%j]} \dots \dots \dots (23)$$

同時に多種の元素を含む合金では、活量係数は(13)式で表わされます。そして複雑な合金内の e_N^j の値は、Fe-N-j 三元系の溶液における場合と同様であると仮定されます。LANGENBERG の予測の方法は(13)式に基づき、種々の添加物に対する $\log f_N$ の値をグラフから求めるものであります。(13)式に示されるような簡単な加え算を用いる代りに、彼は MORRIS と BUEHL³⁶⁾ が Fe-S-j 系合金に対して示唆したもつと複雑な方法を用いました。(23)式があてはまる組成範囲では、この二つの方法はひとしいのであります。

NELSON は $\log f_N$ が絶対温度に反比例するという仮定をして、他の温度に拡張して窒素の溶解度を予測しました。もし窒素の部分モルエントロピーが合金元素の添加によりなんら影響されないなら、反比例することは結

果として NELSON が“正則”溶液と呼んだ仮定が成り立つことになり、このことは前の章で示しました。この仮定がよい近似ではないことも前の章で示して参りました。

溶融鉄合金中の窒素の溶解熱は Table 1 に総括され、Fig. 9 に示されています。

窒素について先に論じた時は、熱力学の式にはモル分率を用いました。実際上応用するには重量百分率を用いることがより簡単で、これは正確度を犠牲にしないで使うことができます。[%j] あたり過剰エンタルピーを h_N^j の符号で表しますと、

$$H_N^{Xj} = \Delta H_N^a - \Delta H_N^0 \text{ そして } H_N^{Xj}/[\%j] = h_N^j \dots\dots\dots(24)$$

h_N^j と e_N^j の値を Table 1 に示します。

過剰エンタルピーは、過剰自由エネルギー F_N^{Xj} と、過剰エントロピー S_N^{Xj} と、[%j] に関して誘導したものと比較されるべきであります。すなわち

$$F_N^{Xj} = 2.3 RT \log f_N^j \text{ そして } d F_N^{Xj}/d[\%j] = 2.3 RT e_N^j \dots\dots\dots(25)$$

$$S_N^{Xj} = (H_N^{Xj} - F_N^{Xj})/T \text{ そして } d S_N^{Xj}/d[\%j] = s_N^j \dots\dots\dots(26)$$

Fig. 13 は利用できる測定値のあるすべての系の、約 1600°C における h_N^j と e_N^j の値を比較したものであります。Fig. 10 に明らかなように、エンタルピーと相互作用係数の間に直接比例関係があることは、重量百分率を用いて単純化しても差支えないことを示しています。Fig. 13 の最良の平均直線は原点を通過し、次の式によつて表わされます。

$$h_N^j \text{ (cal)} = 15,000 e_N^j \dots\dots\dots(27)$$

(27)式に表わされる結果は、NELSON によつて用いられた意味での“正則”溶液に期待される結果と比較されましょう。このような溶液において窒素の過剰エントロピーは零であり、従つて

$$h_N^j = 2.3 RT e_N^j = 8580 e_N^j \text{ (} s_N^j = 0 \text{ であるから) } \dots\dots\dots(28)$$

この結果は(27)式に示されるように実験上見出されたものから全く異つています。(27)式に基づいて窒素の溶解度を予測する方法は、(28)式に基づく方法よりは実験で得られた値と、必然的によく一致しましょう。

(27)式に総括した実験的測定から、また(26)式によつて、次の結果を得ます。

$$s_N^j = 3.44 e_N^j \dots\dots\dots(29)$$

従つて任意の温度 T における相互作用係数は、

$$2.3 RT e_N^j(T) = 15,000 e_N^j_{1873} - 3.44 T e_N^j_{1873} \dots\dots\dots(30)$$

そして任意の溶液中の窒素の活量係数は、

$$\log f_{N(T)} = \left[\frac{3280}{T} - 0.75 \right] \sum_j e_N^j_{1873} [\%j] \dots\dots\dots(31)$$

(31) 式の妥当性の検討として、EL TAYEB と PARLEE²⁵⁾ が得た式、 $e_N^j = 0.075 - 317/T$ と非常によく一致する $e_N^j = 0.070 - 308/T$ という式がバナジウムの相互作用係数を示すものとして得られました。

PEHLKE と ELLIOTT によれば、溶融純鉄中の一気圧下の窒素の溶解度は、

$$\log [\%N] \text{ (鉄中)} = -188/T - 1.25 \dots\dots\dots(32)$$

この式と(12)式と(31)式を組合わせると、次式が得られます。この式から(23)式があてはまり、1600°C における e_N^j の値がわかっている溶融鉄合金の、一気圧のもとで任意の温度における溶解度を予測することができます。

$$\log [\%N] = -188/T - 1.25 - [3280/T - 0.75] \sum_j e_N^j_{1873} [\%j] \dots\dots\dots(33)$$

(33)式から窒素の溶解度の正確な値を得ることは期待されません。それは平均値に基づく直線からの偏差は、ある場合には実験誤差として認められる値よりより大きいことが、Fig. 13 からわかります。それにもかかわらず以前に示唆された予測を改良しようとしています。Fig. 14 は5%バナジウム合金について、(33)式によるものと、Nelsonの方法によつて予測した値を、KASHYAP

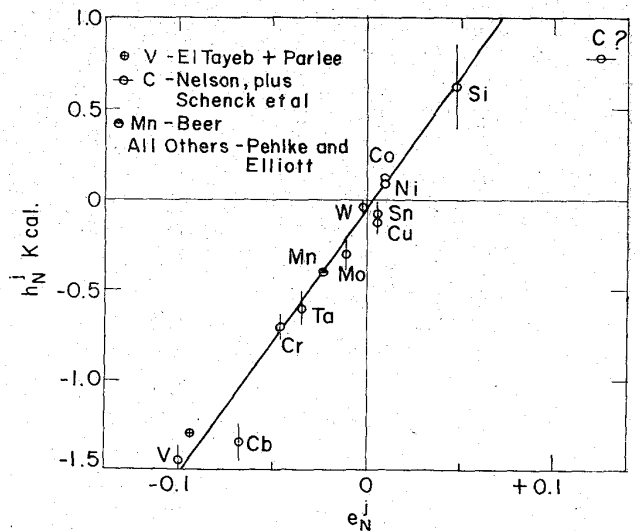


Fig. 13. Comparison of enthalpy and interaction coefficient of nitrogen in iron alloys at about 1600°C.

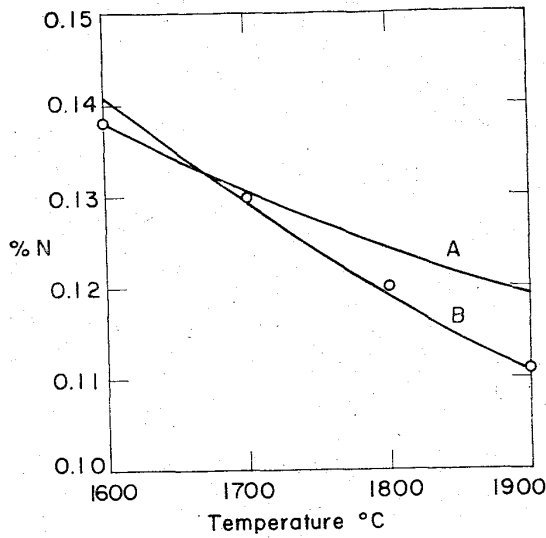


Fig. 14. Solubility of N₂ in Fe-5% V.
 ○ obs., KASHYAP and PARLEE.
 Line A calcd., NELSON; B calcd Eq 33.

と PARLEE²⁹⁾による実測値と比較したものであります。実験上の測定値同様、この新しい方法による予測は、Nelson の“反比例の方法”によるものよりより大きく温度の影響をうけることを示し、そして実測値によりよく適合することを示しています。

KASHYAP と PARLEE²⁹⁾による溶融 Fe-Mo-V-N 系合金についての測定値は、もっと複雑な合金における温度の影響を説明しています。Table 3 は 1600°C から 1900°C までの温度における二つの組成の合金中の窒素溶解度を(33)式により計算した値と、彼らの実験的に得た値を示しています。表示した実測値は、KASHYAP と PARLEE²⁹⁾による幾らか散らばっている実験結果よりむしろ、彼らの論文にある Fig. 9 の曲線上の数点を温度に対応してよみとつたものであります。この両者間の差は 1600°C における個々の測定者による不一致ほど大きくはなく、またこの差は実験的誤差によるか、あるいはまた考え得る Mo-V 間の相互作用の影響を無視するこ

Table 3. Observed and calculated nitrogen solubilities (P_{N₂}=1 atm.)

Alloy	Temp. (°C)	Pct N obs. KASHYAP and PARLEE	Pct N calculated Eq. 33
Fe-3%Mo -3%V	1600	0.099	0.096
	1700	0.094	0.091
	1800	0.089	0.086
	1900	0.083	0.082
Fe-5%Mo -3%V	1600	0.108	0.101
	1700	0.102	0.095
	1800	0.096	0.090
	1900	0.090	0.086

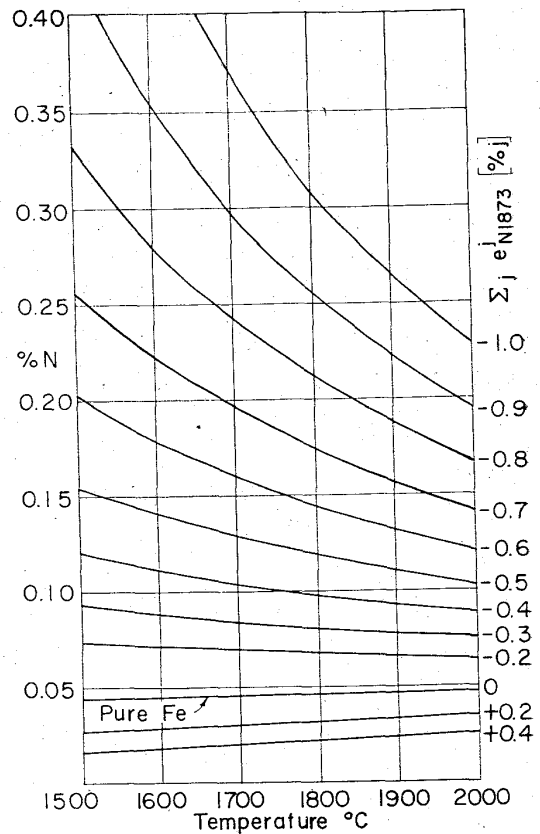


Fig. 15. Chart for predicting solubility of nitrogen in liquid iron alloys.

とによるものと説明出来ましょう。

総括として Fig. 15 は 1500°C から 2000°C の範囲内で $\sum_j e^i_{N1873} [\%j]$ の数個の値に対し予測される溶解度を示しています。それから e^i_N の値が 1600°C で知られている時、任意の温度における溶解度は予測されましょう。窒素の溶解度がある一つの温度で知られているなら、このチャートはどんな複雑な合金にも有益なことが証明されましょう。

10. 水素溶解度の推測

窒素溶解度を推測するために採用した同様の計算が、水素の溶解度がある温度で知られている時、任意の温度における水素の溶解度の推測に適用されます。Fig. 12 から平均値として次の値が得られます。

$$h^i_H \text{ (cal)} = 25,000 e^i_{H1865} \dots\dots\dots (34)$$

それから

$$2.3 RT e^i_H = (25,000 - 8.77T) e^i_{H1865} \dots\dots\dots (35)$$

これは次のように簡単にできます。

$$e^i_H = \left(\frac{5450}{T} - 1.92 \right) e^i_{H1865} \dots\dots\dots (36)$$

WEINSTEIN と ELLIOTT³²⁾によれば、水素の一気圧のもとにおける純鉄の水素の溶解度は

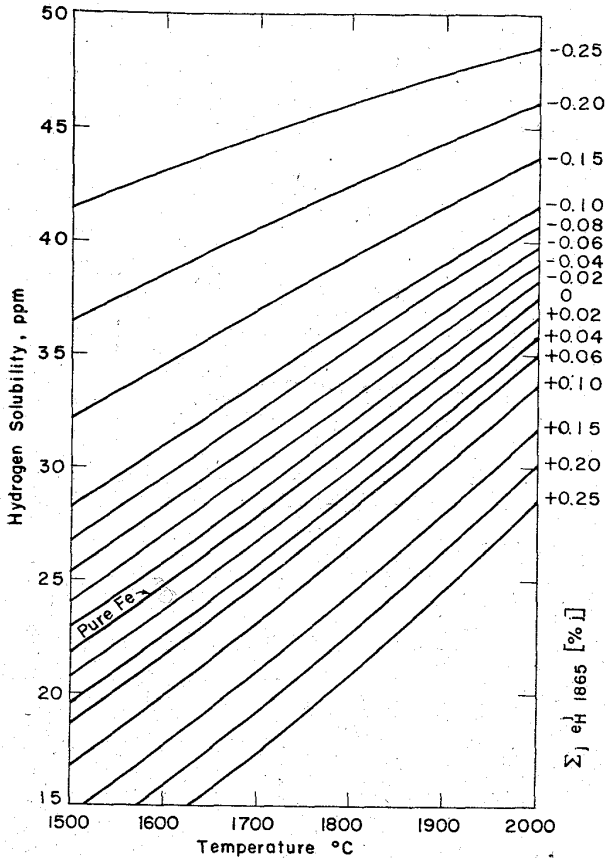


Fig. 16. Chart for predicting solubility of H₂.

$$\log [\text{ppm } H] = -1904/T + 2.41 \dots\dots\dots (37)$$

もしその合金について $\Sigma_j e_{H1865}^j [\%j]$ が $\log f_H$ の値の和を表わすとすれば、複雑な合金についての水素の溶解度の予測は、

$$\log [\text{ppm } H] = -1904/T + 2.41 - \left(\frac{5450}{T} - 1.92 \right) \Sigma_j e_{H1865}^j [\%j] \dots\dots\dots (38)$$

この式を用いて 1500°C から 2000°C の範囲で、 $\Sigma_j e_{H1865}^j [\%j]$ の種々な値に対して予測される水素の溶解度を座標にとつたものが Fig. 16 であります。この曲線は、ある一つの温度で溶解度が知られているなら、あらゆる温度における溶解度を推測するために同様に使うことができます。

Fig. 16 の妥当性を検討するために、最後に私は不破、万谷両氏³³⁾の未発表の測定値を利用させていただきたいと思ひます。彼らは、1548, 1610, 1672°C で水素の溶解度を測定しています。三つの合金についての彼らの測定値は Fig. 17 に示され、同図にはまた Fig. 16 から推測された線がひかれています。線の勾配によつて代表される温度係数は、バナジウム合金とニオブ合金について正しく推測されています。チタン合金の場合には、この勾配は推測されるものより大きく、従つて他の方法により予測されるものより遙かに大きくなっています。

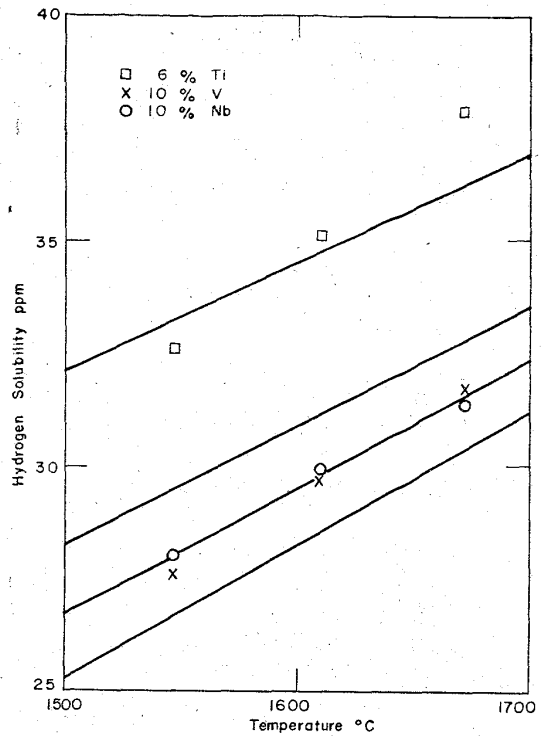


Fig. 17. Effect of temperature on solubility of H₂. Lines predicted; Ppoints observed, FUWA and BAN-YA.

11. 結 言

今までお話しした推測の方法は、実験により得られた限られた測定値から、高温におけるガスの溶解度を大まかに予測することを意図したものであります。このような実験による相関関係は、もつと注意深く正確な測定をする必要性をわれわれに促しています。予測はすべての場合に正しいことを期待できません。ガスの溶解度に関する今後の研究がさらに鼓舞されること、そしてまたここに用いられた実験による相関関係は、溶融金属中において金属性溶質と非金属性溶質の間の相互作用についての完全な理論的理解によつて究極において支持されることが私の希望でございます。

最後にこの研究を助け批判してくれた私の学生 CLAUDE LUPIS と DONALD CORRIGAN に、また不破教授らの時宜を得た論文に謝意を表したいと存じます。この講演の基礎になっている多くの研究は、MIT の大学院学生によつて行なわれ、またアメリカ鉄鋼連盟からの強力な経済的援助によつたことを感謝したいと存じます。

各大学において、学問がますます深められるために、また基礎的研究が行なわれるために、この種の援助が世界の鉄鋼業界によつて継続され、かつ拡大されることが私の最も願っていることでございます。

本論文の翻訳にあたられた東北大学工学部不破祐教授に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) T. FLORIDIS and J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 212 (1958), p. 549~553
- 2) S. MATOBA: Anniversary Volume, Tōhoku Imperial University, Sendai, Japan, dedicated to Prof. K. HONDA, (1936), p. 548
- 3) M. G. FONTANA and J. CHIPMAN: *Trans. Amer. Soc. Metals*, 24 (1936) p. 313
- 4) M. N. DASTUR and J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 185 (1949), p. 441
- 5) V. V. AVERIN, A. Y. POLYAKOV and A. M. SAMARIN: *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Tekn. Nauk No. 3* (1955), p. 90
- 6) N. A. GOKCEN: *Trans. Amer. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 206 (1956), p. 1558
- 7) K. SANO and H. SAKAO: *Trans. J. I. M.*, 1 (1960) p. 38
- 8) H. SAWAMURA and S. MATOBA: "Recommended Equilibrium Values for the Reaction $O + H_2 = H_2O$," The Japan Society for the Promotion of Science, Committee 19, Subcommittee for Physical Chemistry of Steel-making: Special Report No. 2 (1961)
- 9) H. M. CHEN and J. CHIPMAN: *Trans. Amer. Soc. Metals*, 38 (1947), p. 70
- 10) D. DUTILLOY and J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 218 (1960), p. 428~430
- 11) M. ELLE and J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 221 (1961), p. 701~703
- 12) J. P. MORRIS and A. J. WILLIAMS: *Trans. Amer. Soc. Metals*, 41 (1949), p. 1425
- 13) C. W. SHERMAN and J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 194 (1952), p. 597~602
- 14) F. D. RICHARDSON and W. E. DENNIS: *Trans. Faraday Soc.*, 49 (1953), p. 171~180
- 15) A. RIST and J. CHIPMAN: *Rev. de Metallurgie*, 53 (1956), 10; *The Physical Chemistry of Steelmaking*, (1958), p. 3, John Wiley and Sons.
- 16) T. FUWA and J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 215 (1959), p. 708~716
- 17) M. OHTANI: *Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A.*, 7 (1955), p. 487
- 18) S. BAN-YA and S. MATOBA: *Tetsu-to-Hagane Overseas*, 3 (1963), p. 309~316
- 19) C. WAGNER: *Thermodynamics of Alloys*, p. 51, Addison Wesley Press, Cambridge, Mass. 1952
- 20) C. B. ALCOCK and F. D. RICHARDSON: *Acta Met.*, 6 (1958), p. 385~395
- 21) H. SCHENCK, M. G. FROBERG and E. STEINMETZ: *Archiv. Eisenhüttenw.*, 31 (1960), p. 671~676
- 22) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met & Pet. Eng.*, 218 (1960), p. 1088~1101
- 23) R. D. PEHLKE, *Sc. D. THESIS*, 1960, p. 286, Mass. Inst. of Technology, Cambridge, Mass
- 24) J. C. HUMBERT and J. F. ELLIOTT: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng.*, 218 (1960), p. 1076~1088
- 25) N. M. ELTAYEB and N. A. D. PARLEE: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met. & Pet. Eng.*, 227(1963), p. 929~939
- 26) E. C. NELSON: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 227 (1963), p. 189~191
- 27) H. SCHENCK, M. G. FROBERG and H. GRAF: *Arch. Eisenhüttenw.*, 29 (1958), p. 673; 30 (1959), p. 533
- 28) S. Z. BEER: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 221 (1961), p. 2~8
- 29) V. C. KASHYAP and N. PARLEE: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 212(1958), p. 86~91
- 30) H. LIANG, M. B. BEVER and C. F. FLOE: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 167 (1946), p. 395~403
- 31) S. MAEKAWA and Y. NAKAGAWA: *J. Japan Inst. Metals*, 25 (1961), p. 573~580.
- 32) M. WEINSTEIN and J. F. ELLIOTT: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 227 (1963), p. 382~393
- 33) T. FUWA and S. BAN-YA: "The Solubility of Hydrogen and Nitrogen in Liquid Iron Alloys," Unpublished manuscript
- 34) F. C. LANGENBERG: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 206 (1956), p. 1099~1101
- 35) J. CHIPMAN and D. A. CORRIGAN: Paper submitted to *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*,
- 36) J. P. MORRIS and R. C. BUEHL: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 188 (1950), p. 317~322