

© 1982 ISIJ

論 文

# 溶鉄の窒素溶解度におよぼす C, Al, Si, P, Mn および Ni の影響

石井不二夫\*・萬谷 志郎\*・不破 祐\*

## Solubility of Nitrogen in Liquid Iron Alloys

Fujio ISHII, Shiro BAN-YA, and Tasuku FUWA

### Synopsis:

Solubilities of nitrogen in liquid Fe-C, Fe-Al, Fe-Si, Fe-P, Fe-Mn and Fe-Ni alloys are measured in the temperature range of 1540° to 1680°C by sampling method.

The solubility of nitrogen in liquid iron decreases by addition of C, Al, Si, P and Ni, while it increases by addition of Mn. The effects of alloying elements on the activity of nitrogen in liquid iron at 1580°C are summarized as follows:

$\log f_N^C = 0.13[\%C]$	3%C
$\log f_N^{Al} = 0.010[\%Al]$	3.8%Al, $P_{N_2} = 0.15 - 1.0 \text{ atm}$
$\log f_N^{Si} = 0.060[\%Si]$	3%Si
$\log f_N^P = 0.046[\%P]$	5%P
$\log f_N^{Mn} = -0.020[\%Mn]$	9%Mn
$\log f_N^{Ni} = 0.011[\%Ni]$	10%Ni.

## 1. 緒 言

鉄鋼中の窒素は、その鋼材の性質に種々の影響を与えるだけでなく、合金元素としても添加されている。従って、その溶製には溶鉄中の共存元素と窒素との相互作用に関する基礎的資料が必要である。本報告は溶融鉄合金の窒素溶解度を測定し、窒素の活量に関する資料を提供することを目的としている。

溶鉄の窒素溶解度におよぼす合金元素の影響については、従来より研究されており、間接法による SCHENCK<sup>1)2)</sup> および前川と中川<sup>3)~5)</sup>、SIEVERTS 法による PEHLKE と ELLIOTT<sup>6)</sup> および成田と牧野<sup>7)</sup> による一連の測定があり、本研究で取り扱った合金系も測定されている。しかしながら、既往の研究結果には、報告された数値の上ではよく一致している系も一部あるが、溶鉄の窒素溶解度測定法についての問題点を未解決のまま測定した結果も含まれている。再測定の必要な理由の一つはこの点にある。

著者らは先に溶鉄の窒素溶解度を間接法と SIEVERTS 法とで測定し、この点を究明した<sup>8)</sup>。本研究はその結果に基づき、適用できる測定温度範囲が広い間接法を用いて、溶鉄の窒素溶解度におよぼす添加元素の影響を測定したものである。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置

実験に用いた装置は前報告<sup>8)</sup>の Fe-N の 2 元系に用いた間接法の装置で、ガス精製装置と溶解装置からなっている。試料の溶解には水銀間隙式高周波炉を用い、温度測定には光高温計を用いた。測定用ガスには市販の N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Ar をそれぞれ精製装置を通し十分精製して使用した。

溶解試料として鉄分には再電解鉄を用い、合金元素を配合して約 100 g を使用した。Fe-N-C 系にはあらかじめ溶製した Fe-C 合金および市販の黒鉛を、また Fe-N-P 系には溶製した Fe-P 合金をそれぞれ配合した。Fe-N-Al 系には Al 濃度を種々変えて溶製した Fe-Al 合金を用い、その他の合金元素は市販の純 Si, 電解 Mn および電解 Ni である。

溶解用るつぼは市販の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> るつぼ (SSA-S, SA-II, SA-III, 内径 24 mm, 高さ 50 mm) であり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 製保護るつぼに入れて使用した。

### 2.2 実験操作

試料を反応管内に設置し、2 h 程度約 100 ml/min の水素気流中で溶解して酸素を除去した後、水素を約 150 ml/min の窒素気流に切り換え、一定温度に保ちながら

昭和 50 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 9 月 2 日受付 (Received Sept. 2, 1981)

\* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

\*2 東北大学工学部 (現: 新日本製鉄(株)) 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now Nippon Steel Corp.)

窒素と溶解試料とを平衡させる. 各系ごとに平衡到達時間を検討した結果, 測定温度範囲では, Fe-N-C, Fe-N-Si および Fe-N-Mn の各系が最も短く 30~40 min, 次に Fe-N-Al 系が約 50 min, Fe-N-P と Fe-N-Ni 系は 80~90min であった. それ故, 安全を期するため Fe-N-C と Fe-N-Mn の各系では 60~120min, Fe-N-Al 系では 90~150 min, Fe-N-P, Fe-N-Si, Fe-N-Ni の各系では 120~180 min それぞれ溶解した. また, 窒素溶解度を減少させる合金系のうち, C, Si, P を添加した系では, 熔融鉄合金の平衡窒素濃度に対して溶鉄の溶解窒素が低い側から平衡に近づける方法と溶鉄に窒素を飽和溶解させた後に合金元素を添加して, 溶解窒素が高い側から平衡に近づける方法で測定した.

平衡に達した熔融試料の一部を内径 3~4 mm の不透明石英管で吸引採取し水中急冷した. この凝固試料を窒素および合金元素定量分析に供した. 以上の方法により実験温度 1580°C を主体に 1540~1680°C における熔融鉄合金の窒素溶解度を測定した.

### 2.3 窒素および合金元素分析

採取試料中の窒素定量には酸溶解水蒸気蒸留-比色法を用い, また合金元素の定量には次の JIS 化学分析法によった. C : 燃焼重量法, Al : 吸光光度法および EPMA 併用, Si : 重量法, P : モリブデン青の吸光光度法および重量法, Mn : 滴定量, Ni : 重量法.

### 3. 実験結果および考察

窒素が熔融鉄合金中に窒化物を生成せずに溶解する反応式は(1)式で示される. またガス相中の窒素分圧と窒素溶解度との間には SIEVERTS の法則が成立するので窒素の無限希薄溶液に活量の基準をとり, 窒素濃度を重量百分率で表し, 窒素の活量  $a_N$ , 活量係数  $f_N$  とすると, その平衡定数  $K$  および見掛けの平衡定数  $K'$  は次のように表される.

$$1/2 N_2 = \bar{N} \text{ (in liquid iron alloys)} \quad \dots\dots (1)$$

$$K = a_N / \sqrt{P_{N_2}} = f_N \cdot [\%N] / \sqrt{P_{N_2}} = f_N^j \cdot [\%N] / \sqrt{P_{N_2}} \quad \dots\dots (2)$$

$$K' = [\%N] / \sqrt{P_{N_2}} \quad \dots\dots (3)$$

ここで,  $[\%N]$  は熔融鉄合金中の窒素溶解度,  $f_N^j$  は窒素の活量係数におよぼす合金元素  $j$  成分の影響を示し, (2), (3)式より次のように表される.

$$\log f_N^j = \log K - \log K' \quad \dots\dots (4)$$

$\log K$  は Fe-N 2 元素について間接法により(5)式<sup>9)</sup>のように求められているので, 熔融鉄合金の測定温度と同一温度の値は次式より得られる.

$$\log K = -518/T - 1.063 \quad \dots\dots (5)$$

Table 1. Solubility of nitrogen in liquid Fe-C alloys.

1540°C			1580°C		
Heat No.	%C	%N	Heat No.	%C	%N
NC19	1.60	0.029 <sub>4</sub>	NC13	0.92	0.036 <sub>2</sub>
NC18	1.65	0.029 <sub>4</sub>	NC12	0.95	0.035 <sub>4</sub>
NC17	1.69	0.029 <sub>2</sub>	NC11	0.99	0.036 <sub>8</sub>
*NC29	2.06	0.023 <sub>7</sub>	*NC15	1.48	0.029 <sub>1</sub>
*NC28	2.07	0.024 <sub>9</sub>	*NC16	1.48	0.030 <sub>0</sub>
*NC27	2.12	0.024 <sub>0</sub>	*NC14	1.50	0.030 <sub>6</sub>
NC39	3.79	0.012 <sub>4</sub>	NC21	1.99	0.025 <sub>4</sub>
*NC49	4.06	0.013 <sub>1</sub>	NC22	2.00	0.026 <sub>4</sub>
*NC48	4.09	0.013 <sub>0</sub>	*NC25	2.46	0.021 <sub>0</sub>
*NC47	4.10	0.013 <sub>1</sub>	*NC24	2.46	0.021 <sub>9</sub>
			*NC23	2.50	0.022 <sub>9</sub>
			NC33	2.99	0.017 <sub>7</sub>
			NC32	3.01	0.018 <sub>5</sub>
			NC31	3.14	0.017 <sub>0</sub>
			*NC35	3.45	0.014 <sub>8</sub>
			*NC36	3.46	0.014 <sub>8</sub>
			*NC34	3.55	0.015 <sub>1</sub>
			NC42	4.08	0.013 <sub>1</sub>
			NC41	4.14	0.013 <sub>0</sub>
1630°C					
Heat No.	%C	%N			
NC53	0.57	0.039 <sub>1</sub>			
NC52	0.58	0.039 <sub>3</sub>			
NC51	0.59	0.039 <sub>3</sub>			
NC56	1.91	0.028 <sub>5</sub>			
*NC55	1.93	0.028 <sub>2</sub>			
*NC54	2.01	0.027 <sub>0</sub>			
NC59	2.64	0.020 <sub>2</sub>			
NC58	2.69	0.019 <sub>8</sub>			
NC57	2.72	0.019 <sub>6</sub>			
*NC62	3.93	0.012 <sub>5</sub>			
*NC63	3.93	0.012 <sub>9</sub>			

\* Graphite was added to liquid iron saturated with nitrogen.

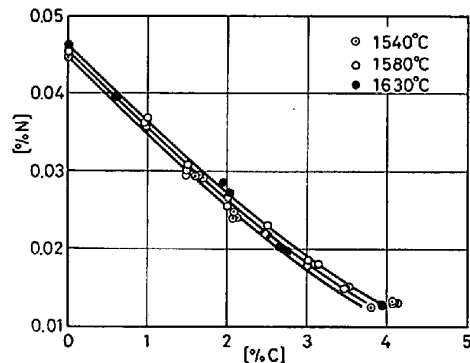


Fig. 1. Solubility of nitrogen in liquid iron-carbon alloys.

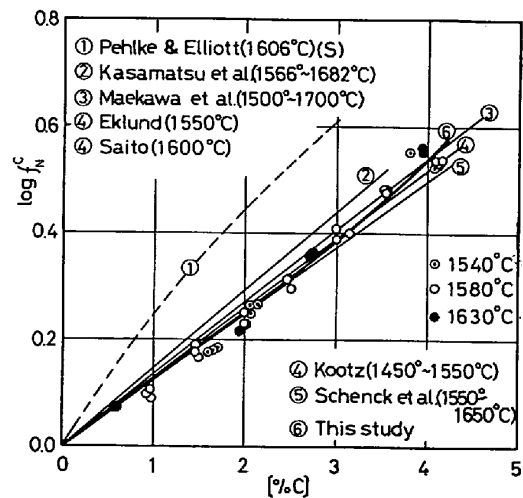


Fig. 2. Effect of carbon on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron at 1540~1630°C.

(1) Fe-N-C 系

測定結果を Table 1 と Fig. 1 に示す. 溶鉄中の炭

素濃度が増加すると窒素溶解度は急激に減少する。得られた結果より  $\log f_N^0$  を求め [%C] に対して図示すると Fig. 2 のようになり、3%C をこえると測定値はわずかに直線から偏倚している。しかし、1540°~1630°C の範囲では温度の影響は認められない。測定数の多い 1580°C の結果は 3%C までは直線関係を示すので、窒素の活量係数におよぼす炭素の影響は次のように表される。

$$\log f_N^0 = 0.13 [\%C] < 3\%C$$

$$\ln r_N^0 = 7.9 N_C < 0.12_6 N_C$$

なお、本研究で求めた相互作用母係数  $(\partial \ln r_N / \partial N_j)_{N_N, N_j \rightarrow 0} = \epsilon_N^j$  はすべて重量百分率から原子分率に濃度変換して最小自乗法により算出した値である。

本系に関する研究<sup>2)3)6)9)-15)</sup>は多く、Fe-N 2 元系の結果は必ずしも一致していないが、Fig. 2 および後述の Table 7 に示されるように間接法による測定結果はよく一致し、相互作用助係数  $e_N^C (= d \log f_N / d [\%C])$  は 0.125 ~ 0.135 の範囲にある。これに対して、SIEVERTS 法で測定した PEHLKE ら<sup>6)</sup>の値は大きく異なる。この理由は溶鉄中の C と酸化物製るつぼが反応して CO を発生するので、窒素吸収量を見掛上小さく測定するためであり、それ故、Fe-C 系を SIEVERTS 法で測定することは不適當である。なお、図中の (S) は SIEVERTS 法を示す。また間接法による測定でも多成分系より求めた COSMA<sup>14)</sup>の値と浮揚溶解法による GOMERSALL ら<sup>13)</sup>および YAVOYSKII ら<sup>15)</sup>の値は小さい。

(2) Fe-N-Al 系

Fe-N-Al 系では窒化物が生成しやすく、EVANS ら<sup>18)</sup>によれば  $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$ , 1700°C では約 2.2%Al 以上で窒化物が析出する。それ故、本研究では測定範囲を広げるため、Al 濃度に応じて  $P_{N_2}$  を 1.0 atm から 0.15 atm まで変化させ、1580°~1680°C で測定した。また窒素定量に際し、採取試料中に析出する AlN が完全に分解していることを確かめるため、いわゆる残渣処理を行って検討した結果、本系の試料では通常の酸溶解で分解することを確認した。測定結果は Table 2 に示すように、Fe-N-Al 系でも窒化物が生成しないかぎり SIEVERTS の法則に従う。Fig. 3 に 1680°C で測定した種々の  $P_{N_2}$  における [%N] と [%Al] の関係を図示する。同一窒素分圧下では [%Al] が増すと [%N] はいずれもわずかに減少し、窒化物が生成すると Table 2 に ※印で示すように [%N] は急激に減少する。EVANS と PEHLKE<sup>18)</sup>は  $\text{AlN} = \text{Al} + \text{N}$  反応を SIEVERTS 法で測定し、WILDER ら<sup>19)</sup>が提出した  $e_{Al}^N (= d \log f_{Al} / d [\%Al]) = 0.048$  を用いて AlN 析出の平衡定数を求めている。しかし

Table 2. Solubility of nitrogen in liquid Fe-Al alloys.

1580°C				1680°C			
Heat No.	$\sqrt{P_{N_2}}$	%Al	%N	Heat No.	$\sqrt{P_{N_2}}$	%Al	%N
NA105-3	0.55 <sub>5</sub>	0.32	0.025 <sub>0</sub>	NA105-1	0.55 <sub>9</sub>	0.50	0.026 <sub>1</sub>
NA11-11	1.	0.50	0.045 <sub>0</sub>	NA1 1-8	1.	0.92	0.045 <sub>9</sub>
NA1 1-6	0.70 <sub>7</sub>	0.98	0.031 <sub>7</sub>	NA1 1-4	0.72 <sub>2</sub>	0.91	0.033 <sub>3</sub>
NA115-6	1.	1.30	0.043 <sub>7</sub>	NA1 1-1	0.55 <sub>2</sub>	0.95	0.025 <sub>4</sub>
NA115-3	0.56 <sub>2</sub>	1.38	0.024 <sub>7</sub>	NA115-4	1.	1.38	0.045 <sub>5</sub>
※NA1 2-9	0.70 <sub>7</sub>	1.58	0.023 <sub>1</sub>	NA115-1	0.56 <sub>0</sub>	1.40	0.025 <sub>5</sub>
NA1 2-3	0.55 <sub>5</sub>	1.77	0.023 <sub>9</sub>	NA1 2-6	1.	1.89	0.044 <sub>0</sub>
※NA1 3-7	0.38 <sub>0</sub>	2.34	0.010 <sub>0</sub>	NA1 2-4	0.86 <sub>7</sub>	1.95	0.039 <sub>0</sub>
				NA1 2-7	0.71 <sub>5</sub>	1.80	0.032 <sub>4</sub>
1630°C				NA1 2-1	0.55 <sub>3</sub>	1.85	0.024 <sub>7</sub>
Heat No.	$\sqrt{P_{N_2}}$	%Al	%N	※NA1 3-4	0.71 <sub>9</sub>	2.67	0.019 <sub>8</sub>
NA105-2	0.56 <sub>0</sub>	0.41	0.025 <sub>4</sub>	NA1 3-1	0.56 <sub>1</sub>	2.74	0.024 <sub>7</sub>
NA11-10	1.	0.80	0.045 <sub>0</sub>	NA1 3-5	0.40 <sub>9</sub>	2.69	0.018 <sub>0</sub>
NA1 1-5	0.70 <sub>8</sub>	0.90	0.032 <sub>3</sub>	※NA1 4-1	0.58 <sub>8</sub>	3.81	0.009 <sub>5</sub>
NA1 1-2	0.54 <sub>6</sub>	0.86	0.024 <sub>5</sub>	NA1 4-2	0.37 <sub>2</sub>	3.80	0.015 <sub>9</sub>
NA115-5	1.	1.35	0.044 <sub>2</sub>				
NA115-2	0.56 <sub>5</sub>	1.39	0.025 <sub>4</sub>				
※NA1 2-5	0.86 <sub>3</sub>	1.60	0.026 <sub>2</sub>				
※NA1 2-8	0.70 <sub>5</sub>	1.70	0.020 <sub>4</sub>				
NA1 2-2	0.54 <sub>1</sub>	1.80	0.024 <sub>1</sub>				
※NA1 3-2	0.55 <sub>8</sub>	2.62	0.015 <sub>4</sub>				
NA1 3-6	0.40 <sub>7</sub>	2.50	0.017 <sub>8</sub>				
※NA1 4-3	0.37 <sub>4</sub>	3.65	0.010 <sub>0</sub>				

※ Nitrides were precipitated.

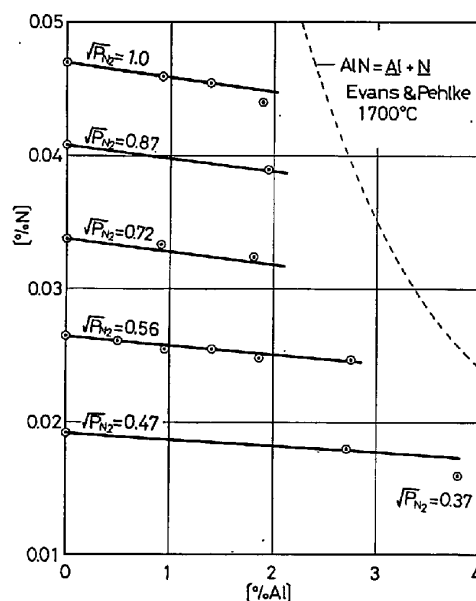


Fig. 3. Solubility of nitrogen in liquid iron-aluminium alloys at 1680°C.

EVANS らの実測値から著者らが直接求めた  $e_{Al}^N = 0.09$  を用いて再計算した析出曲線は Fig. 3 のようになる。本研究の窒素溶解度限は EVANS らの値より [%Al] が低い側にある。Fig. 4 に  $K' (= [\%N] / \sqrt{P_{N_2}})$  と [%Al] の関係を、また Fig. 5 に  $\log f_{Al}^N$  と [%Al] の関係をそれぞれ図示する。これらの関係からは温度依存性が明確ではないので、測定した Al 濃度範囲が広い 1680°C の測定結果より、Fig. 5 に示す直線関係は次のように表される。

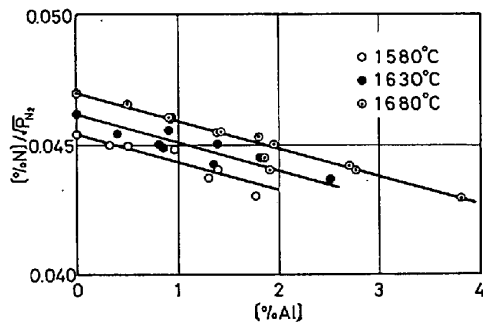


Fig. 4. Relation between  $[\%N]/\sqrt{P_{N_2}}$  and  $[\%Al]$  in liquid iron.

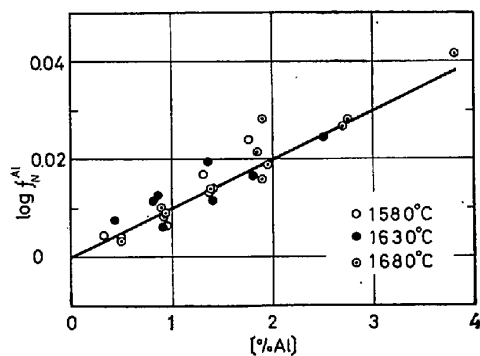


Fig. 5. Effect of aluminium on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron at 1580-1680°C.

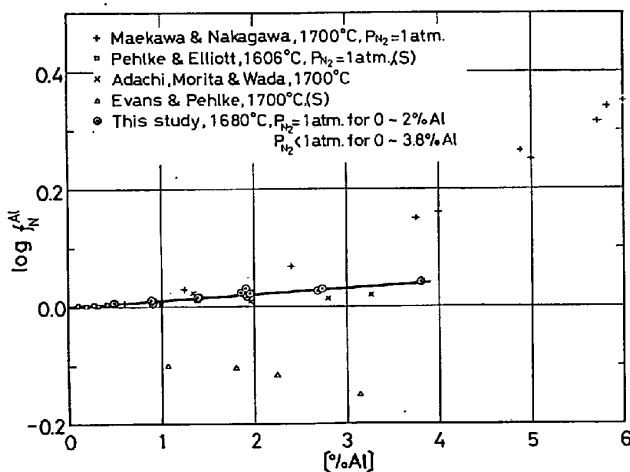


Fig. 6. Comparison of the effect of aluminium on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron.

$$\log f_N^{\text{Al}} = 0.010[\%Al]$$

$$< 3.8\%Al, P_{N_2} = 0.15 \sim 1.0 \text{ atm}$$

$$\ln \gamma_N^{\text{Al}} = 1.7 N_{\text{Al}} \quad < 0.075 N_{\text{Al}}$$

本系に関する過去の研究では、窒素溶解度を増加させる<sup>9)18)21)23)</sup>ものと、減少させる<sup>5)6)20)</sup>ものと相反する測定結果が報告されている。この原因はAlが強脱酸元素であること、あるいは窒化物を生成しやすいこともある

が、本来溶鉄の窒素溶解度におよぼすAlの影響が小さく、hot volumeの大きさや測定誤差が直接影響するためである。従来の研究結果をTable 7およびFig. 6に比較する。SIEVERTS法で測定した結果のうち、PEHLKEら<sup>6)</sup>およびMOROZOVら<sup>22)</sup>の結果以外はすべて溶解度を増加する結果を得ているのはSIEVERTS法の問題点を示している。

他方、間接法ではまず最初に測定したEKLUND<sup>9)</sup>の結果が例外で、すべて窒素溶解度を減少させる結果を得ている。前川と中川<sup>5)</sup>は $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$ ,  $1700^\circ\text{C}$ で約8%Alまで測定したが、本研究の $1680^\circ\text{C}$ ,  $\sqrt{P_{N_2}} = 0.87$ では2.6%AlにおいてAlNの析出を確認しているので、前川ら<sup>5)</sup>の3%Al以上の測定値は窒化物が共存する状態で測定したものと考えられる。また足立、森田、和田<sup>20)</sup>は $P_{N_2}$ を0.04と0.16 atm,  $1600^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で約3%Alまで測定した。その結果、 $1700^\circ\text{C}$ では $\log f_N^{\text{Al}} = 0.008$ を得ており、この値は本研究結果とよく一致している。

### (3) Fe-N-Si系

測定結果をTable 3およびFig. 7に示す。溶鉄中のSi濃度が増加すると窒素溶解度は減少する。得られ

Table 3. Solubility of nitrogen in liquid Fe-Si alloys.

1580°C			1630°C		
Heat No.	%Si	%N	Heat No.	%Si	%N
NSi 62	0.44	0.042 <sub>9</sub>	NSi 65	0.42	0.042 <sub>2</sub>
NSi 60	0.48	0.043 <sub>7</sub>	NSi 64	0.47	0.044 <sub>0</sub>
NSi 61	0.48	0.043 <sub>4</sub>	NSi 63	0.48	0.042 <sub>1</sub>
*NSi 2	0.85	0.039 <sub>5</sub>	*NSi 37	0.83	0.040 <sub>0</sub>
*NSi 1	0.88	0.038 <sub>9</sub>	*NSi 36	0.85	0.038 <sub>8</sub>
*NSi 3	0.89	0.039 <sub>6</sub>	NSi 17	1.56	0.036 <sub>8</sub>
NSi 7	1.61	0.035 <sub>3</sub>	NSi 28	1.86	0.035 <sub>3</sub>
NSi 8	1.61	0.035 <sub>4</sub>	NSi 23	2.82	0.029 <sub>6</sub>
NSi 9	1.61	0.035 <sub>3</sub>	NSi 24	2.82	0.029 <sub>3</sub>
NSi 5	2.52	0.031 <sub>1</sub>	NSi 18	3.54	0.027 <sub>9</sub>
NSi 6	2.57	0.031 <sub>1</sub>	*NSi 32	3.69	0.027 <sub>6</sub>
NSi 4	2.58	0.032 <sub>3</sub>	*NSi 31	3.71	0.028 <sub>3</sub>
*NSi 12	3.61	0.027 <sub>5</sub>	*NSi 30	3.75	0.028 <sub>8</sub>
*NSi 11	3.65	0.027 <sub>4</sub>	NSi 20	4.54	0.024 <sub>5</sub>
NSi 15	4.72	0.023 <sub>5</sub>	NSi 19	4.64	0.024 <sub>8</sub>
NSi 14	4.77	0.024 <sub>4</sub>	NSi 39	4.69	0.025 <sub>6</sub>
NSi 13	4.79	0.023 <sub>9</sub>	NSi 38	4.72	0.025 <sub>7</sub>
			NSi 40	4.83	0.024 <sub>3</sub>

1680°C		
Heat No.	%Si	%N
NSi 68	0.45	0.043 <sub>1</sub>
NSi 66	0.48	0.044 <sub>6</sub>
NSi 67	0.48	0.043 <sub>5</sub>
*NSi 44	0.97	0.040 <sub>2</sub>
*NSi 45	0.97	0.039 <sub>2</sub>
NSi 43	1.65	0.037 <sub>8</sub>
NSi 42	1.70	0.037 <sub>7</sub>
NSi 41	1.74	0.037 <sub>0</sub>
NSi 50	2.79	0.033 <sub>1</sub>
NSi 51	2.80	0.031 <sub>6</sub>
NSi 49	2.82	0.032 <sub>3</sub>
*NSi 54	3.52	0.030 <sub>1</sub>
*NSi 53	3.60	0.029 <sub>9</sub>
*NSi 52	3.64	0.029 <sub>4</sub>
NSi 34	3.66	0.029 <sub>3</sub>
NSi 57	4.50	0.027 <sub>2</sub>
NSi 56	4.54	0.026 <sub>8</sub>
NSi 55	4.59	0.027 <sub>4</sub>

\* Si was added to liquid iron saturated with nitrogen.

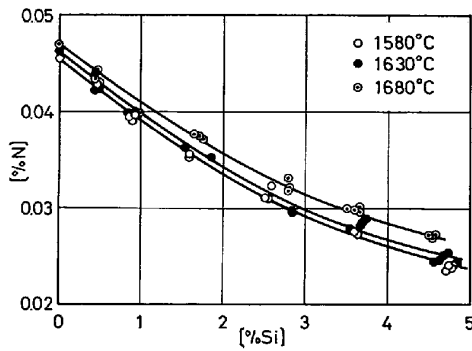


Fig. 7. Solubility of nitrogen in liquid iron-silicon alloys.

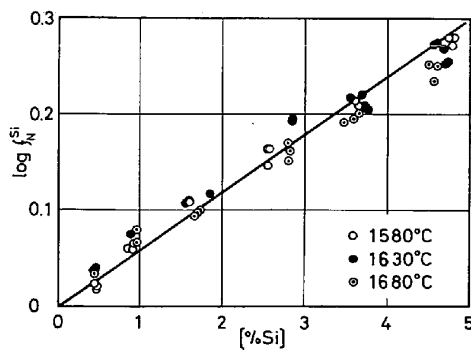


Fig. 8. Effect of silicon on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron at 1580°-1680°C.

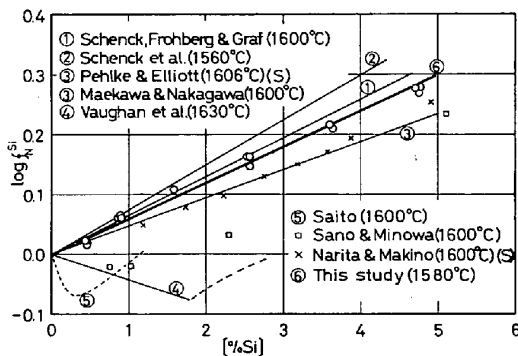


Fig. 9. Comparison of the effect of silicon on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron.

た結果を  $\log f_N^{Si}$  と [%Si] につき Fig. 8 に図示する。各温度の測定値にはばらつきが認められるが、温度依存性は明確ではなく、3%Si までを直線関係とすると次のように表される。

$$\log f_N^{Si} = 0.060[\%Si] < 3\%Si$$

$$\ln r_N^{Si} = 7.8N_{Si} < 0.058N_{Si}$$

以上の結果を従来の研究結果と比較して Fig. 9 に図示する。SIEVERTS 法による VAUGHAN と CHIPMAN<sup>25)</sup> および間接法による佐野と蓑輪<sup>26)</sup> らの実測では約 2%Si までは窒素溶解度が増加し、それ以上の Si 濃度範囲では減少する傾向を示す。また齊藤<sup>11)</sup> は SIEVERTS 法と間

接法とで検討し、溶鉄中に微量の Si が存在すると窒素溶解度が増加する結果を得ている。この現象が起こる理由として CHIPMAN<sup>16)</sup> は 2%Si 以上では  $Si_3N_4$  が徐々に蒸発するためと考え、2%Si 以下の範囲で  $e_N^{Si} = -0.038$  を与えた。しかし、それ以降の測定結果にはこのような現象は認められていない。従来の測定結果に基づく  $e_N^{Si}$  の値は 0.046~0.070 の範囲にある。

(4) Fe-N-P 系

1580°C における測定結果を Table 4 および Fig. 10 に示す。溶鉄中の P 濃度が増加すると窒素溶解度は減少する。Fig. 11 に  $\log f_N^P$  と [%P] につき図示するが、5%P 以下では次の関係が成立する。

$$\log f_N^P = 0.046[\%P] < 5\%P$$

$$\ln r_N^P = 6.3N_P < 0.087N_P$$

本系については間接法による KOOTZ<sup>10)</sup> と SIEVERTS 法による成田ら<sup>7)</sup> の研究があり、KOOTZ の測定結果は本研究結果とよく一致している。

(5) Fe-N-Mn 系

Fe-Mn 合金では Mn の蒸気圧が高く、約 150 ml/min の窒素気流中で 2 h 溶解すると溶鉄に添加した Mn 量はその 20~25% が蒸発減少した。しかし、Mn 蒸気による測温上の困難は感じなかつたが、Table 5 および

Table 4. Solubility of nitrogen in liquid Fe-P alloys.

1580°C			1580°C		
Heat No.	% P	% N	Heat No.	% P	% N
*NP 14	0.32	0.043 <sub>3</sub>	NP 8	0.78	0.043 <sub>3</sub>
*NP 15	0.47	0.042 <sub>7</sub>	NP 9	0.79	0.043 <sub>6</sub>
*NP 16	0.48	0.044 <sub>3</sub>	NP 7	0.83	0.042 <sub>9</sub>
*NP 4	0.54	0.041 <sub>8</sub>	NP 2	1.33	0.040 <sub>1</sub>
*NP 5	0.59	0.041 <sub>8</sub>	NP 3	1.33	9.039 <sub>3</sub>
*NP 27	1.55	0.037 <sub>6</sub>	NP 1	1.34	0.040 <sub>3</sub>
*NP 28	1.57	0.037 <sub>7</sub>	NP 17	1.51	0.038 <sub>1</sub>
*NP 26	1.58	0.037 <sub>9</sub>	NP 19	1.51	0.037 <sub>9</sub>
*NP 29	3.25	0.032 <sub>8</sub>	NP 18	1.79	0.037 <sub>7</sub>
*NP 31	3.35	0.032 <sub>8</sub>	NP 21	4.48	0.026 <sub>8</sub>
*NP 30	3.38	0.033 <sub>2</sub>	NP 20	4.50	0.026 <sub>3</sub>
*NP 25	4.99	0.028 <sub>0</sub>	NP 22	4.65	0.026 <sub>7</sub>
*NP 24	5.00	0.027 <sub>3</sub>			
*NP 23	5.21	0.026 <sub>8</sub>			

\* Fe-P alloy was added to liquid iron saturated with nitrogen.

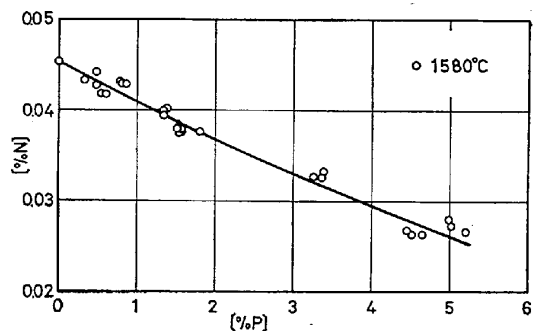


Fig. 10. Solubility of nitrogen in liquid iron-phosphorus alloys.

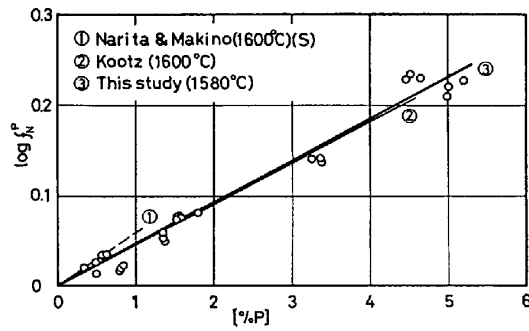


Fig. 11. Effect of phosphorus on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron.

Table 5. Solubility of nitrogen in liquid Fe-Mn alloys.

1540°C			1580°C		
Heat No.	%Mn	%N	Heat No.	%Mn	%N
NMn 94	1.39	0.047 <sub>1</sub>	NMn 3	0.75	0.046 <sub>0</sub>
NMn 93	1.46	0.047 <sub>5</sub>	NMn 2	0.81	0.046 <sub>9</sub>
NMn 95	1.49	0.049 <sub>9</sub>	NMn 1	0.86	0.046 <sub>7</sub>
NMn 92	1.52	0.047 <sub>1</sub>	NMn 21	1.52	0.049 <sub>5</sub>
NMn 61	2.63	0.049 <sub>5</sub>	NMn 20	1.70	0.048 <sub>1</sub>
NMn 62	2.65	0.049 <sub>8</sub>	NMn 19	1.90	0.050 <sub>3</sub>
NMn 60	2.71	0.050 <sub>1</sub>	NMn 30	2.31	0.048 <sub>7</sub>
NMn 98	2.86	0.053 <sub>1</sub>	NMn 29	2.87	0.050 <sub>2</sub>
NMn 97	2.88	0.052 <sub>1</sub>	NMn 28	2.96	0.049 <sub>9</sub>
NMn 96	3.07	0.052 <sub>3</sub>	NMn 24	2.66	0.052 <sub>9</sub>
NMn 59	4.30	0.054 <sub>6</sub>	NMn 23	2.98	0.051 <sub>4</sub>
NMn 58	4.47	0.056 <sub>0</sub>	NMn 22	3.38	0.052 <sub>4</sub>
NMn 57	4.67	0.054 <sub>5</sub>	NMn 27	3.58	0.052 <sub>5</sub>
NMn 56	4.70	0.055 <sub>6</sub>	NMn 26	4.04	0.053 <sub>6</sub>
NMn 55	4.82	0.054 <sub>5</sub>	NMn 25	4.26	0.053 <sub>8</sub>
NMn 78	5.23	0.055 <sub>5</sub>	NMn 91	5.22	0.059 <sub>2</sub>
NMn 77	5.33	0.055 <sub>9</sub>	NMn 89	5.44	0.058 <sub>2</sub>
NMn 76	5.41	0.058 <sub>0</sub>	NMn 87	6.21	0.059 <sub>3</sub>
NMn 66	6.28	0.061 <sub>0</sub>	NMn 88	6.22	0.059 <sub>8</sub>
NMn 65	6.34	0.059 <sub>3</sub>	NMn 86	6.26	0.060 <sub>4</sub>
NMn 64	6.50	0.060 <sub>5</sub>	NMn 84	7.97	0.064 <sub>6</sub>
NMn 63	6.56	0.062 <sub>0</sub>	NMn 83	8.20	0.066 <sub>8</sub>
NMn 75	6.93	0.060 <sub>9</sub>			
NMn 74	6.99	0.060 <sub>2</sub>			

1630°C		
Heat No.	%Mn	%N
NMn 33	0.75	0.047 <sub>7</sub>
NMn 32	0.81	0.048 <sub>6</sub>
NMn 31	0.86	0.047 <sub>5</sub>
NMn 101	1.24	0.049 <sub>7</sub>
NMn 100	1.31	0.049 <sub>5</sub>
NMn 102	1.38	0.048 <sub>3</sub>
NMn 99	1.43	0.048 <sub>0</sub>
NMn 36	2.36	0.051 <sub>2</sub>
NMn 34	2.58	0.051 <sub>9</sub>
NMn 46	2.89	0.052 <sub>4</sub>
NMn 45	2.90	0.050 <sub>9</sub>
NMn 44	3.08	0.054 <sub>7</sub>
NMn 43	3.13	0.054 <sub>1</sub>
NMn 39	4.17	0.056 <sub>4</sub>
NMn 28	4.21	0.054 <sub>3</sub>
NMn 37	4.50	0.057 <sub>7</sub>
NMn 41	6.11	0.062 <sub>7</sub>
NMn 40	6.14	0.062 <sub>2</sub>
NMn 42	5.88	0.062 <sub>1</sub>
NMn 48	7.24	0.062 <sub>8</sub>
NMn 47	7.30	0.063 <sub>1</sub>
NMn 51	8.34	0.065 <sub>9</sub>
NMn 50	8.48	0.064 <sub>5</sub>

Fig. 12 に示すように測定結果にばらつきが認められるのは、真の平衡というより、それに近い値を求めているためと考える。得られた結果を  $\log f_N^{Mn}$  と [%Mn] について図示すると、Fig. 13 のようになり、温度依存性

は認められず、約 9%Mn まで直線関係で表される。

$$\log f_N^{Mn} = -0.020[\%Mn] \quad < 9\%Mn$$

$$\ln f_N^{Mn} = -4.46N_{Mn} \quad < 0.091N_{Mn}$$

この系に関する過去の研究には BEER<sup>24)</sup> および DODD と GOKCEN<sup>25)</sup> らのように Mn 蒸気を考慮して間接法により Fe-Mn 2 元系全域にわたる測定結果がある。また SAITO<sup>23)</sup> は同様な理由から熔融試料を CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> スラグで覆い、Mn 蒸気を防いで間接法で測定した。他方、PEHLKE ら<sup>6)</sup> および成田<sup>7)</sup> は SIEVERTS 法で測定したが、本系の測定では Mn 蒸気と蒸着金属による窒素吸収が予想される。しかし、PEHLKE ら<sup>6)</sup> は反応管内を真空排気する際に、熔融試料を一旦凝固させる手法で Mn の蒸発を防いだと報告している。Table 7 に従来の研究結果を比較する。間接法による SCHENCK ら<sup>28)</sup>,

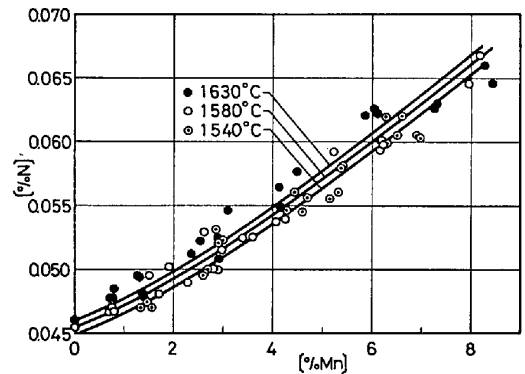


Fig. 12. Solubility of nitrogen in liquid iron-manganese alloys.

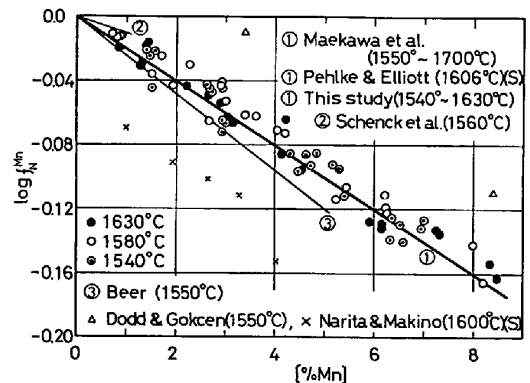


Fig. 13. Effect of manganese on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron at 1540°C-1630°C.

Table 6. Solubility of nitrogen in liquid Fe-Ni alloys.

1580°C			1580°C		
Heat No.	%Ni	%N	Heat No.	%Ni	%N
NNi 6	5.02	0.040 <sub>3</sub>	NNi 4	10.3	0.034 <sub>9</sub>
NNi 7	5.00	0.040 <sub>3</sub>	NNi 5	10.2	0.034 <sub>8</sub>
NNi 8	5.01	0.040 <sub>4</sub>	NNi 9	15.2	0.030 <sub>8</sub>
NNi 3	10.2	0.034 <sub>8</sub>	NNi 10	15.2	0.030 <sub>4</sub>

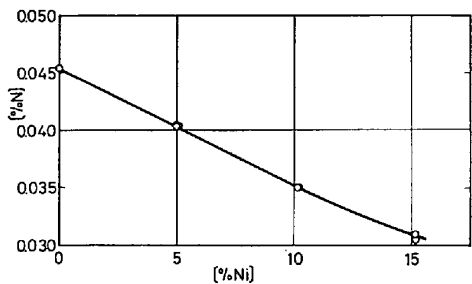


Fig. 14. Solubility of nitrogen in liquid iron-nickel alloys at 1580°C.

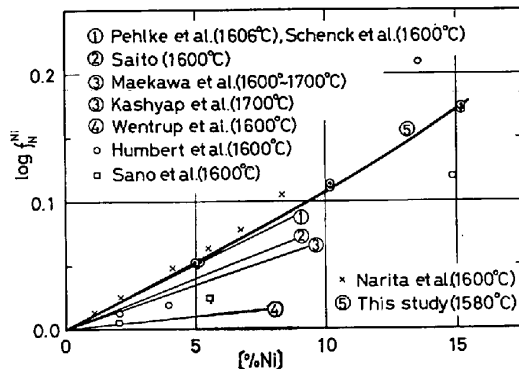


Fig. 15. Effect of nickel on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron at 1580°C.

SIEVERTS 法による成田ら<sup>7)</sup> および WADA ら<sup>36)</sup>、間接法で多成分系の測定より求めた COSMA<sup>14)</sup> らの値を除くと、Mn が蒸発しやすいにもかかわらず、 $e_N^{Ni}$  値は  $-0.018 \sim -0.024$  の範囲にある。

(6) Fe-N-Ni 系

熔融 Ni は溶鉄に較べて窒素溶解度が小さく<sup>8)</sup>、溶鉄に Ni を添加すると、Table 6 および Fig. 14 に示すように窒素溶解度は減少する。Fig. 15 の  $\log f_N^{Ni}$  と [%Ni] との関係は直線からわずかに偏倚しているが、10%Ni 以下の範囲では窒素の活量係数は次のように表される。

$$\log f_N^{Ni} = 0.011[\%Ni] \quad < 10\%Ni$$

$$\ln r_N^{Ni} = 2.7N_{Ni} \quad < 0.014N_{Ni}$$

この系についても数多くの研究がある。KASHYAP と PARLEE<sup>37)</sup> は 1600°~1800°C の範囲で SIEVERTS 法により測定し、また前川と中川<sup>4)</sup> は 1550°~1700°C の範囲で間接法により測定しているが、いずれも窒素溶解度におよぼす温度の影響は認められていない。従来の主な研究結果は Table 7 と Fig. 15 に示すように、 $e_N^{Ni}$  の値が 0.002~0.012 の範囲にある。Fe-N-Ni 系では Ni の蒸発も Fe に近く SIEVERTS 法の欠陥が一番少ない系であり、SIEVERTS 法と間接法の結果がよく一致していることを示している。最近の研究結果より  $e_N^{Ni}$  は 0.010~0.011 の値が適正と考える。

4. 結 言

以上 6 種の 2 元系溶融鉄合金の窒素溶解度を 1540°~1680°C の範囲で測定し、これより窒素の活量係数におよぼす合金元素の影響を求めた。その結果は Table 7 に示す本研究の結果のようになる。

終わりに当たり、当時学部学生として研究遂行に協力された川崎製鉄・安野元造学士、新日鉄・佐藤宜雄修士、神戸製鋼・澤博之および中野善文の両学士の諸氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and H. GRAF: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 673
- 2) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and H. GRAF: 同上, 30 (1959), p. 533
- 3) 前川静弥, 中川義隆: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 748
- 4) 前川静弥, 中川義隆: 同上, 46 (1960), p. 972
- 5) 前川静弥, 中川義隆: 同上, 46 (1960), p. 1438
- 6) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 1088
- 7) 成田貴一, 牧野武久: 神戸製鋼所, 中研第2087号 (1968)
- 8) 石井不二夫, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 946
- 9) L. EKLUND: Jernkont. Ann., 123 (1939), p. 545
- 10) T. KOOTZ: Arch. Eisenhüttenw., 15 (1941), p. 77
- 11) T. SAITO: Sci. Rep. RITU, A-2 (1950), p. 909
- 12) 的場幸雄, 笠松 裕: 学振 19 委-No. 5107 (昭和 33 年 7 月)
- 13) D. W. GOMERSALL, A. MCLEAN, and R. G. WARD: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1309
- 14) D. COSMA: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 195
- 15) V. I. YAVOYSKII, A. G. SVYAZHIN, G. M. CHURIN, and A. F. VISHKAREV: The 3rd Japan-USSR Joint Sym. on Phy. Chem. of Metall. Processes (1971), p. 62
- 16) J. CHIPMAN: JISI, 180 (1955), p. 97
- 17) 不破 祐, 石井不二夫: 学振 19 委-No. 7941 (昭和 40 年 9 月)
- 18) D. B. EVANS and R. D. PEHLKE: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 1651
- 19) T. C. WILDER and J. CHIPMAN: J. Electrochem. Soc., 107 (1960), p. 628
- 20) 足立 彰, 森田善一郎, 和田 淳: 学振 19 委-No. 8134 (昭和 41 年 5 月)
- 21) V. F. ISAEV and A. N. MOROZOV: Izv. VU-Zov. Cher. Met. (1962) 11, p. 57
- 22) A. N. MOROZOV, V. F. ISAEV, and L. G. KOROLEV: Izv. Akad. Nauk SSSR, Met. (1963) 4, p. 141
- 23) H. WADA and R. D. ELLIOTT: Met. Trans., B, 9B (1978), p. 441

Table 7. Interaction parameters of nitrogen in liquid iron.

Element	Investigators	Ref.	$e_N^I$	$\epsilon_N^I$	Ranges
C	EKLUND	9	0.13 <sup>16)</sup>	7.22	4% C, 1550°C
	KOOTZ	10	0.13 <sup>6)</sup>	7.22	2% C, 1600°C~1630°C
	SAITO	11	0.13 <sup>17)</sup>	7.22	2% C, 1450°C~1550°C
	MATOBA & KASAMATSU	12	0.147	8.06	5.5% C, 1566°, 1682°C
	SCHENCK et al.	2	0.125	6.97	4% C, 1550°C~1650°C
	MAEKAWA & NAKAGAWA	3	0.135	7.46	4% C, 1500°C~1700°C
	PEHLKE & ELLIOTT	6	0.25	13.2	1.6% C, 1606°C, (S)
	GOMERSALL et al.	13	0.103	5.88	5% C, 1600°C, (L)
	COSMA	14	0.028	2.88	0.15% C, 1600°C
	YAVOYSKII et al.	15	0.067	4.10	3% C, 1600°C, (L)
	This study		0.13	7.9	3% C, 1540°C~1630°C
Al	EKLUND	9	-0.0106	-0.63	3% Al, 1550°C
	MAEKAWA & NAKAGAWA	5	0.006	1.18	0.6% Al, 1700°C
	PEHLKE & ELLIOTT	6	0.0025	0.795	0.5% Al, 1606°C, (S)
	ISAEV & MOROZOV	21	-0.025	-2.26	5.7% Al, 1580°C, (S)
	MOROZOV et al.	22	0.0836	9.81	5.78% Al, 1580°C, (S)
			0.0870	10.2	5.9% Al, 1675°C, (S)
	EVANS & PEHLKE	18	-0.028	-2.59	1.7% Al, 1600°C, (S)
			-0.044	-4.37	2.2% Al, 1650°C, (S)
			-0.051	-5.15	3.2% Al, 1700°C, (S)
			-0.062	-6.37	3.2% Al, 1750°C, (S)
	ADACHI et al.	20	0.025	3.29	3.2% Al, 1600°C
		0.016	2.30	2.1% Al, 1650°C	
		0.008	1.41	3.3% Al, 1700°C	
WADA & PEHLKE	23	-0.023	-2.04	3% Al, 1600°C, (S)	
This study		0.010	1.63	1680°C	
Si	VAUGHAN & CHIPMAN	25	-0.038 <sup>16)</sup>	-3.90	2% Si, 1600°C
	SANO & MINOWA	26	-0.03 <sup>24)</sup> 31)	-2.97	1% Si, 1600°C
	FEDOTOV et al.	27	0.125	14.9	4% Si, 1580°C
	SCHENCK et al.	2	0.065	8.02	5% Si, 1600°C
	MAEKAWA & NAKAGAWA	3	0.048	6.05	3.5% Si, 1550°C~1700°C
	PEHLKE & ELLIOTT	6	0.047	5.93	5% Si, 1606°C, (S)
	SCHENCK et al.	28	0.070	8.6	3.5% Si, 1560°C
	TURNOCK & PEHLKE	29	0.047	5.93	6% Si, 1600°C, (S)
	NARITA & MAKINO	7	0.046	5.82	3.5% Si, 1600°C, (S)
	LEEWIS et al.	30	0.057	7.1	11% Si, 1550°C~1650°C, (L)
	This study		0.060	7.8	5% Si, 1580°C~1680°C
P	KOOTZ	4	0.045 <sup>1)</sup>	6.19	1600°C~1630°C
	NARITA & MAKINO	7	0.059	7.97	1% P, 1600°C
	This study		0.046	6.6	5% P, 1580°C
Mn	WENTRUP & REIF	32	-0.024 <sup>31)</sup>	-5.41	6% Mn, 1600°C
	SAITO	33	-0.018 <sup>17)</sup>	-4.06	10% Mn,
	MAEKAWA & NAKAGAWA	3	-0.020	-4.51	4% Mn, 1550°C~1700°C
	PEHLKE & ELLIOTT	6	-0.020	-4.51	1606°C, (S)
	BEER	34	-0.023	-5.19	1550°C
	DODD & GOKCEN	35	-0.013	-3.0	1550°C
	SCHENCK et al.	28	-0.010	-2.25	1% Mn, 1560°C
	NARITA & MAKINO	7	-0.040	-9.03	3% Mn, 1600°C, (S)
	COSMA	14	-0.0137	3.08	7% Mn, 1600°C
	WADA & PEHLKE	36	-0.036	-8.13	5% Mn, 1600°C, (S)
	This study		-0.020	-4.46	9% Mn, 1540°C~1630°C
Ni	WENTRUP & REIF	32	0.002 <sup>31)</sup>	0.43	20% Ni, 1600°C
	SAITO	33	0.008 <sup>31)</sup>	1.88	20% Ni, 1600°C
	SANO & MINOWA	26	0.004 <sup>17)</sup>	0.92	15% Ni, 1600°C
	KASHYAP & PARLEE	37	0.007 <sup>17)</sup>	1.64	10% Ni, 1700°C, (S)
	SCHENCK et al.	1	0.0095	2.25	3% Ni, 1600°C
	MAEKAWA & NAKAGAWA	4	0.007	1.64	5.5% Ni, 1600°C~1700°C
	HUMBERT & PEHLKE	38	0.011	2.61	25% Ni, 1600°C, (S)
	PEHLKE & ELLIOTT	6	0.010	2.37	10% Ni, 1606°C, (S)
	TURNOCK & PEHLKE	29	0.0107	2.54	1600°C, (S)
	BLOSSEY & PEHLKE	39	0.011	2.61	1600°C, (S)
	WADA, GUNJI & WADA	40	0.0102	2.42	2000°C, (S)
	NARITA & MAKINO	7	0.012	2.85	7% Ni, 1600°C, (S)
	COSMA	14	0.0007	0.12	16% Ni, 1600°C
	LAKOMSKII et al.	41	0.0101	2.39	1600°C, (L)
	GUNJI et al.	42	0.010	2.37	30% Ni, 1600°C
	WADA & PEHLKE	43	0.0063	1.47	1600°C, (S)
This study		0.011	2.7	10% Ni, 1580°C	

(L): Levitation melting, (S)SIEVERTS' method

- 24) 大谷正康, 三本木貢治: 東北大学選研彙報, 11 (1955), p. 217
- 25) J. C. VAUGHAN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 140 (1940), p. 224
- 26) 佐野幸吉, 渡輪 晋: 日本金属学会誌, 21 (1957), p. 569
- 27) V. P. FEDOTOV and A. M. SAMARIN: Doklady Akad. Nauk SSSR, 122 (1958), p. 597
- 28) H. SCHENCK, M. G. FROBERG, and H. HEI-
- NEMANN: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 593
- 29) P. H. TURNOCK and R. D. PEHLKE: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1540
- 30) K. G. LEEWIS and A. McLEAN: Can. Met. Quart., 18 (1979), p. 333
- 31) 的場幸雄, 不破 祐: 学振 19 委-No. 5593 (昭和 34 年 7 月)
- 32) H. WENTRUP and O. REIF: Arch. Eisenhüt-



- enw., 20 (1949), p. 359
- 33) T. SAITO: Sci. Rep. RITU, A-1 (1949), p. 419
- 34) S. BEER: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 2
- 35) R. A. DODD and N. A. GOKCEN: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 233
- 36) H. WADA and R. D. PEHLKE: Met. Trans. B, 8B (1977), p. 675
- 37) V. KASHYAP and N. PARLEE: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 86
- 38) J. C. HUMBERT and J. F. ELLIOTT: 同上, 218 (1960), p. 1076
- 39) R. G. BLOSSEY and R. D. PEHLKE: 同上, 242 (1968), p. 2457
- 40) 和田春枝, 郡司好喜, 和田次康: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 933
- 41) V. I. LAKOMSKII, G. M. GRIGORENKO, G. F. TROKHOV, and Yu. M. POMARIN: The 3rd Japan-USSR Joint Sym. on Phy. Chem. of Met. Processes (1971), p. 72, Doklady Akad. Nauk Ukrain. Rsr, (1972) 3, p. 268, Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally (1972) 4, p. 32
- 42) K. GUNJI, K. SUDO and E. ISHIKAWA: The 4th Japan-USSR Joint Sym. on Phy. Chem. of Met. Processes (1973), p. 185
- 43) H. WADA and R. D. PEHLKE: Met. Trans., B, 8B (1977), p. 443