

論 文

溶鉄の窒素溶解度におよぼす Ti, V, Cr, Mo および
W の影響石 井 不二夫*・不 破 祐*²

Effect of Alloying Element on the Solubility of Nitrogen in Liquid Iron

Fujio ISHII and Tasuku FUWA

Synopsis:

Solubilities of nitrogen in liquid Fe-Ti, Fe-V, Fe-Cr, Fe-Mo, and Fe-W alloys are determined in the temperature range of 1580° to 1680°C by sampling method.

The results obtained show that addition of Ti, V, Cr, Mo, and W increases the solubility of nitrogen in liquid iron. The effects of alloying elements on the activity of nitrogen in liquid iron at 1580°C are expressed as follows:

$$\begin{aligned} \log f_N^{Ti} &= -0.9[\%Ti] < 0.15\%Ti, P_{N_2} = 0.04 \sim 0.17 \text{ atm} \\ \log f_N^V &= -0.10[\%V] < 6.5\%V \\ \log f_N^{Cr} &= -0.047[\%Cr] < 9\%Cr \\ \log f_N^{Mo} &= -0.009[\%Mo] < 9\%Mo \\ \log f_N^W &= -0.003[\%W] < 9\%W. \end{aligned}$$

1. 緒 言

製錬過程において、溶鋼中に溶解した窒素は鋼材の性質に種々の影響を与えるので、その溶製にあたり窒素を除くためにも、また窒素を合金元素として添加するためにも操業上種々の努力が払われている。

著者らは溶融 Fe-N 系における物理化学的基礎資料を得るため、まず溶鉄の窒素溶解度を測定することにより間接法と SIEVERTS 法を比較検討し、その得失を明らかにした¹⁾。その結果、より広い温度範囲に適用できる間接法により 10 元素につき溶融鉄合金の窒素溶解度を測定して、溶鉄中窒素の活量係数におよぼす合金元素の影響を求め一連の研究¹⁾²⁾を行ってきた。

本報告は、その後引き続き測定した溶融 Fe-Ti, Fe-V, Fe-Cr, Fe-Mo および Fe-W 系の結果について報告し、さらにこれまでの測定結果をまとめて検討したものである。

2. 実 験 方 法

実験装置および実験操作は前報告¹⁾²⁾で述べたので、その概略を述べる。

装置はガス精製装置と溶解装置からなっており、反応管は外径 60 mm, 内径 52 mm, 長さ 500 mm の不透明

石英管で、試料の溶解には 10 kVA 真空管式高周波炉を使用した。

溶解試料には再電解鉄と合金元素を配合して約 100 g を用いた。Fe-N-Ti 系では Ti 濃度を変えて溶製した Fe-Ti 合金を用い、その他の系では合金元素として市販の純金属を添加した。また溶解用るつぼには市販の Al₂O₃ るつぼ (内径 24 mm, 高さ 50 mm) を用いた。

実験操作は、まず試料を反応管内に設置し、酸素を除去するため約 2 h 水素気流中で溶解する。その後、1 atm の窒素または P_{N₂} を一定にした N₂-Ar 混合ガス気流 (約 150 ml/min) に切り換えて一定温度に保ち、溶融試料を窒素と平衡させる。平衡時間を検討した結果、Ti 系では 120~180 min, V 系では 180~240 min, Cr, Mo と W の各系では 120~240 min とした。平衡到達後、溶融試料の一部を内径約 4 mm の不透明石英管で吸引採取し水中急冷する。採取試料中の窒素定量には酸溶解水蒸気蒸留-比色法、Ti と Mo には吸光光度法、V と Cr には容量法、W には重量法を用いた。測定温度範囲は 1580°~1680°C である。

3. 実 験 結 果

溶融鉄合金中に窒素が窒化物を生成せずに溶解する反応式および平衡定数 K は (1), (2) 式で示される。また

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.)

溶鉄中の窒素については SIEVERTS の法則が成立するので、純鉄側の無限希薄溶液に活量の基準をとり、合金系の見掛けの平衡定数を K' とすれば、窒素の活量係数におよぼす j 成分の影響 f_N^j は次のように求められる。

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

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

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

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

ここで $[\%N]$ は合金中の窒素を重量百分率で表し、 $\log K$ は Fe-N 系につき間接法により温度依存性が求められているので¹⁾、合金系の測定温度と同一温度の値を使用する。

(1) Fe-N-Ti 系

Ti は窒化物を生成しやすい元素であるので 1 atm の窒素は使用できない。それ故、 P_{N_2} を 0.04~0.17 atm とした 1 atm の N_2 -Ar 混合ガスを用い、1580°~1680°C で測定した。また採取試料の窒素定量では酸不溶解物質が認められるので、残渣処理が必要である。Table 1 に測定結果を示し、Fig. 1 に 1680°C で測定した $[\%N]$ と $[\%Ti]$ の関係を示す。熔融 Fe-Ti 合金の窒素溶解度は窒化物が析出するまで $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例し、 $[\%Ti]$ を増すと $[\%N]$ は著しく増加する。図中の黒丸点は 1680°C、 $\sqrt{P_{N_2}}=0.2$ における窒素の溶解度限で、 $[\%Ti]$ は 0.27% である。1630°C、 $\sqrt{P_{N_2}}=0.2$ では Table 1 に示すように窒素の溶解度限は 0.19%Ti である。また同図には森田ら²⁾による $TiN = Ti + N$ 反応の結果を図示したが、本研究結果に較べて森田らの窒素溶解度限はわずかに $[\%Ti]$ が高い側にある。Fig. 2 に $[\%Ti]$ とその Ti 濃度における K' ($=[\%N] / \sqrt{P_{N_2}}$) の関係を示す。希望した Ti 濃度の合金溶製が困難であり、またそのうえ窒素定量にはいわゆる残渣処理を必要

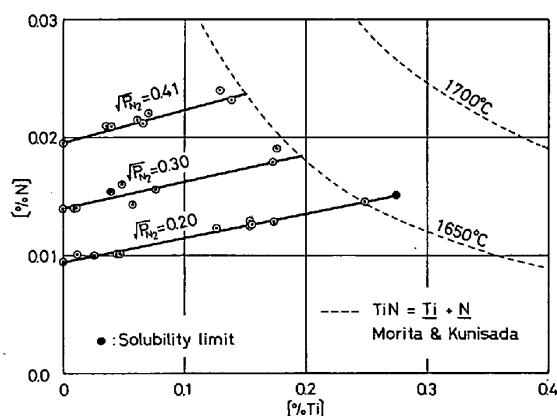


Fig. 1. Solubility of nitrogen in liquid iron-titanium alloys at 1680°C.

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

1580°C					
Heat No.	$\sqrt{P_{N_2}}$	%Ti	%N		
			Acid sol.	Acid insol.	Total
NTi 7-6	0.20 ₁	0.01 ₀	0.008 ₂	0.000 ₇	0.008 ₉
NTi 6-6	0.20 ₁	0.11 ₀	0.007 ₅	0.004 ₅	0.012 ₀
NTi 6-5	0.20 ₁	0.12 ₈	0.008 ₂	0.004 ₃	0.012 ₅
NTi 18-4	0.20 ₈	0.14 ₀	0.004 ₃	0.008 ₀	0.012 ₃
NTi 9-3	0.20 ₁	0.14 ₇	0.007 ₇	0.003 ₆	0.011 ₃
NTi 13-4	0.19 ₉	0.14 ₈	0.002 ₀	0.010 ₀	0.012 ₀
NTi 21-5	0.29 ₈	0.08 ₃	0.008 ₁	0.007 ₉	0.016 ₀
NTi 24	0.29 ₇	0.08 ₄	0.012 ₅	0.003 ₅	0.016 ₀
NTi 23-4	0.29 ₉	0.09 ₇	0.010 ₆	0.005 ₉	0.016 ₅
NTi 27-5	0.41 ₃	0.03 ₇	0.015 ₇	0.004 ₉	0.020 ₆
NTi 27-4	0.41 ₃	0.05 ₆	0.015 ₄	0.005 ₃	0.020 ₇
NTi 27-3	0.41 ₃	0.06 ₂	0.015 ₇	0.006 ₆	0.022 ₃
NTi 27-2	0.41 ₃	0.07 ₀	0.014 ₆	0.007 ₀	0.021 ₆
NTi 27-1	0.41 ₃	0.07 ₂	0.016 ₀	0.007 ₀	0.023 ₀

1630°C					
Heat No.	$\sqrt{P_{N_2}}$	%Ti	%N		
			Acid sol.	Acid insol.	Total
NTi 7-4	0.20 ₁	0.00 ₉	0.009 ₀	0.000 ₃	0.009 ₃
NTi 19-4	0.19 ₈	0.02 ₀	0.007 ₈	0.001 ₈	0.009 ₆
NTi 5-3	0.20 ₂	0.08 ₅	0.006 ₁	0.005 ₃	0.011 ₄
NTi 3-5	0.21 ₅	0.09 ₆	0.009 ₂	0.002 ₉	0.012 ₁
NTi 3-4	0.21 ₅	0.11 ₉	0.010 ₃	0.002 ₄	0.012 ₇
NTi 6-4	0.20 ₁	0.17 ₅	0.009 ₆	0.003 ₅	0.013 ₁
NTi 18-2	0.20 ₈	0.17 ₆	0.004 ₂	0.009 ₀	0.013 ₂
NTi 18-1	0.20 ₈	0.17 ₈	0.005 ₄	0.007 ₅	0.012 ₉
*NTi 6-3	0.20 ₁	0.19 ₅	0.009 ₀	0.002 ₆	0.011 ₆
NTi 23-2	0.29 ₉	0.13 ₀	0.005 ₃	0.012 ₇	0.018 ₅
NTi 21-4	0.29 ₈	0.13 ₃	0.006 ₄	0.010 ₆	0.017 ₀
NTi 23-1	0.29 ₉	0.13 ₄	0.004 ₉	0.012 ₄	0.017 ₃
NTi 21-3	0.29 ₈	0.13 ₇	0.004 ₉	0.012 ₄	0.017 ₃
NTi 25-6	0.41 ₄	0.02 ₂	0.017 ₄	0.003 ₀	0.020 ₄
NTi 25-5	0.41 ₄	0.02 ₅	0.017 ₂	0.003 ₄	0.020 ₆
NTi 25-4	0.41 ₄	0.03 ₀	0.016 ₄	0.003 ₄	0.019 ₇
NTi 25-3	0.41 ₄	0.04 ₁	0.016 ₃	0.005 ₀	0.021 ₃
NTi 25-2	0.41 ₄	0.06 ₁	0.009 ₉	0.011 ₇	0.021 ₆
NTi 25-1	0.41 ₄	0.89 ₀	0.011 ₉	0.010 ₇	0.022 ₆

1680°C					
Heat No.	$\sqrt{P_{N_2}}$	%Ti	%N		
			Acid sol.	Acid insol.	Total
NTi 16-3	0.20 ₁	0.01 ₃	0.007 ₈	0.002 ₅	0.010 ₃
NTi 17-1	0.21 ₃	0.02 ₅	0.007 ₈	0.002 ₆	0.010 ₄
NTi 16-1	0.20 ₁	0.04 ₄	0.007 ₆	0.002 ₅	0.010 ₁
NTi 19-1	0.19 ₉	0.04 ₇	0.009 ₀	0.001 ₁	0.010 ₁
NTi 18-5	0.20 ₇	0.12 ₆	0.005 ₂	0.007 ₁	0.012 ₃
NTi 5-2	0.20 ₂	0.15 ₂	0.003 ₇	0.009 ₂	0.012 ₉
NTi 3-2	0.21 ₃	0.15 ₃	0.004 ₄	0.008 ₁	0.012 ₅
NTi 3-3	0.21 ₃	0.15 ₅	0.002 ₆	0.010 ₁	0.012 ₇
NTi 5-1	0.20 ₂	0.17 ₃	0.002 ₂	0.010 ₆	0.012 ₈
NTi 6-2	0.20 ₁	0.24 ₈	0.009 ₉	0.004 ₃	0.014 ₂
*NTi 6-1	0.20 ₁	0.27 ₄	0.006 ₆	0.008 ₅	0.015 ₁
*NTi 13-1	0.19 ₉	0.35 ₃	0.001 ₀	0.009 ₄	0.010 ₄
NTi 20-2	0.29 ₅	0.00 ₈	0.012 ₂	0.002 ₀	0.014 ₂
NTi 21-1	0.29 ₅	0.01 ₀	0.012 ₃	0.001 ₈	0.014 ₁
NTi 23-7	0.29 ₉	0.03 ₈	0.012 ₅	0.002 ₈	0.015 ₄
NTi 22-2	0.29 ₈	0.04 ₈	0.013 ₀	0.003 ₁	0.016 ₁
NTi 23-6	0.29 ₉	0.05 ₆	0.012 ₂	9.002 ₁	0.014 ₃
NTi 23-5	0.29 ₉	0.07 ₆	0.013 ₉	0.001 ₆	0.015 ₅
NTi 21-2	0.29 ₈	0.17 ₂	0.003 ₉	0.014 ₁	0.018 ₀
NTi 21-1	0.29 ₈	0.17 ₇	0.005 ₄	0.013 ₆	0.019 ₀
NTi 26-7	0.41 ₅	0.03 ₄	0.018 ₅	0.002 ₅	0.021 ₀
NTi 26-6	0.41 ₅	0.03 ₉	0.017 ₉	0.002 ₉	0.020 ₈
NTi 26-5	0.41 ₅	0.06 ₁	0.013 ₀	0.008 ₅	0.021 ₅
NTi 26-4	0.41 ₅	0.06 ₆	0.012 ₄	0.008 ₈	0.021 ₂
NTi 26-3	0.41 ₅	0.07 ₀	0.011 ₃	0.010 ₇	0.022 ₀
NTi 26-2	0.41 ₅	0.13 ₀	0.007 ₅	0.016 ₄	0.023 ₉
NTi 26-1	0.41 ₅	0.13 ₈	0.007 ₆	0.015 ₆	0.023 ₂

* Nitrides were precipitated.

とするため、誤差が重なり測定値のばらつきが認められる。これらの結果より Fig. 3 に $\log f_N^j$ と $[\%Ti]$ につき図示すると、次の関係が得られる。

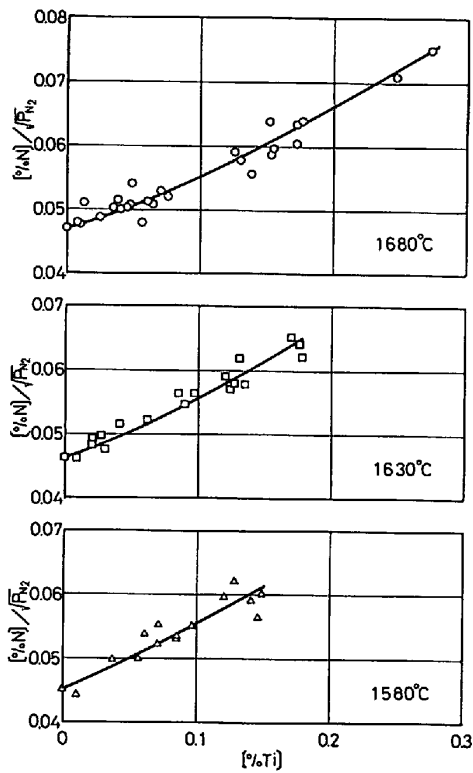


Fig. 2. Relation between $[\%N]/\sqrt{P_{N_2}}$ and $[\%Ti]$ in liquid iron.

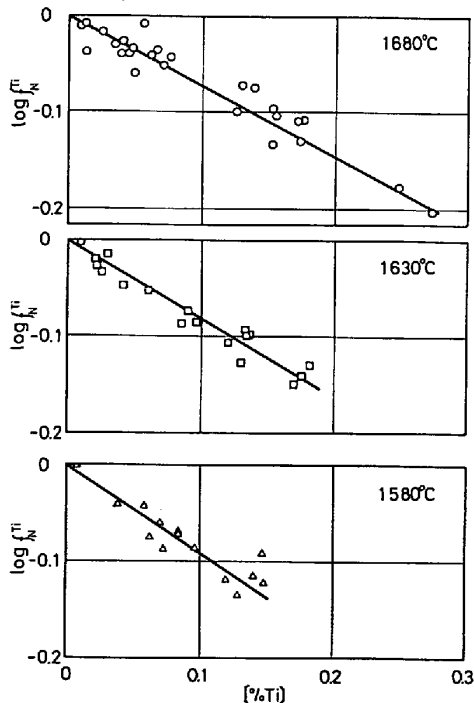


Fig. 3. Effect of titanium on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron.

$$\log f_N^{Ti} = \begin{cases} -0.70[\%Ti] & \text{at } 1680^\circ\text{C} \\ -0.80[\%Ti] & \text{at } 1630^\circ\text{C} \\ -0.90[\%Ti] & \text{at } 1580^\circ\text{C} \end{cases}$$

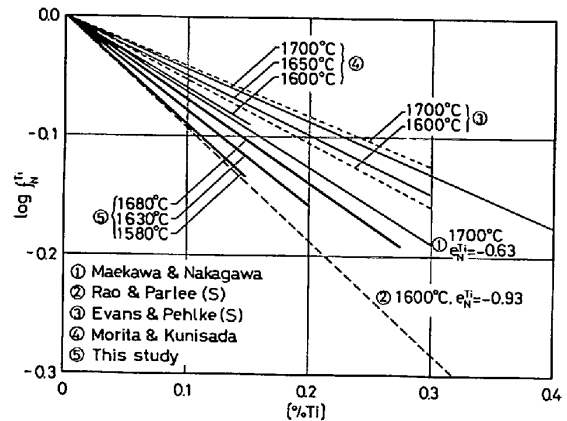


Fig. 4. Comparison of the effect of titanium on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron.

$$\log f_N^{Ti} = (-7240/T + 3.00) \cdot [\%Ti]$$

$$\ln r_N^{Ti} = \begin{cases} -144 N_{Ti} & \text{at } 1680^\circ\text{C} \\ -160 N_{Ti} & \text{at } 1630^\circ\text{C} \\ -176 N_{Ti} & \text{at } 1580^\circ\text{C} \end{cases}$$

なお、本研究で求めた相互作用母係数 $(\partial \ln r_N / \partial N_j)_{N_N}$, $N_{j \rightarrow 0} = \epsilon_N^j$ はすべて原子分率に濃度変換して算出した値である。

得られた結果を従来の測定結果と比較して Fig. 4 に示す。まず間接法による研究では、前川ら⁴⁾は $P_{N_2} = 1$ atm, 1700°C において $0.3\%Ti$ まで測定し、相互作用助係数 $d \log f_N / d[\%Ti] = \epsilon_N^{Ti} = -0.63$ を得た。また森田ら³⁾は P_{N_2} を $0.04 \sim 0.36$ atm, $1600^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で測定し、本研究結果より Ti の影響が小さい結果を得ている。

他方、SIEVERTS 法では RAO ら⁵⁾は P_{N_2} が $0.0025 \sim 1.0$ atm, 1600°C で検討し、窒化物が析出しない範囲の結果より $\epsilon_N^{Ti} = -0.93$ を得た。また EVANS ら⁶⁾は Fig. 4 に示すように森田ら³⁾の値に近い結果を得ているが、実測値のばらつきが大きく認められる。本系のように P_{N_2} が小さい混合ガスを用いる測定に SIEVERTS 法を適用することについては、なお検討の必要があると考える。

以上のごとく、Fe-N-Ti 系では窒素溶解度におよぼす Ti の影響が極めて大きく、しかも測定濃度範囲が限定されるため、従来の結果を 1600°C の ϵ_N^{Ti} で比較すると $-0.53 \sim -0.93$ と大きな差違がある。

(2) Fe-N-V 系

本系については P_{N_2} を $0.09 \sim 1.0$ atm, $1580^\circ \sim 1680^\circ\text{C}$ の範囲で測定した。測定結果を Table 2 に示し、 1580°C の結果を Fig. 5 に図示する。溶鉄中の V は窒素溶解度を増加させ、 $P_{N_2} = 1$ atm, 1580°C では約 $6.6\%V$ で窒化物が熔融試料表面に析出する。また熔融 Fe-V 合金中の窒素溶解度は SIEVERTS の法則に従う。

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

1 580°C				1 680°C			
Heat No.	$\sqrt{P_{N_2}}$	%V	%N	Heat No.	$\sqrt{P_{N_2}}$	%V	%N
NV 4-2	1.	0.83	0.054 ₅	NV 4-6	1.	0.84	0.056 ₃
NV 3-1	0.70 ₈	0.97	0.038 ₀	NV 3-3	0.70 ₈	0.98	0.039 ₉
NV 3-6	0.58 ₄	0.98	0.030 ₀	NV 3-4	0.58 ₄	0.98	0.032 ₅
NV 6-1	1.	2.54	0.082 ₆	NV 6-3	1.	2.50	0.082 ₈
NV14-6	0.70 ₉	2.87	0.068 ₁	NV14-4	0.70 ₉	2.89	0.065 ₆
NV14-1	0.61 ₀	2.85	0.058 ₅	NV14-3	0.59 ₈	2.88	0.054 ₇
NV16-2	1.	5.01	0.148 ₃	NV16-6	1.	4.82	0.134 ₉
NV 5-1	0.70 ₉	4.87	0.103 ₈	NV 5-3	0.70 ₉	4.74	0.097 ₉
NV 8-3	0.59 ₈	4.92	0.089 ₄	NV 8-1	0.59 ₈	4.78	0.080 ₆
*NV13-2	1.	6.64	0.220 ₇	NV24-6	1.	6.52	0.204 ₇
*NV13-1	0.97 ₀	6.71	0.219 ₀	NV 7-4	0.71 ₀	6.71	0.152 ₇
NV 7-6	0.71 ₀	6.73	0.160 ₈	NV 7-1	0.59 ₈	6.79	0.134 ₆
NV 7-3	0.59 ₈	6.67	0.137 ₇	*NV29-4	1.	9.74	0.334 ₁
*NV27-4	0.60 ₈	8.62	0.215 ₇	NV29-3	0.80 ₀	9.79	0.288 ₂
*NV27-3	0.56 ₈	9.78	0.201 ₄	NV29-2	0.71 ₂	9.84	0.257 ₀
NV27-2	0.52 ₂	9.76	0.188 ₄	NV29-1	0.56 ₃	9.87	0.204 ₇
NV27-1	0.42 ₇	9.72	0.147 ₃	*NV18-10	0.73 ₀	13.1 ₉	0.352 ₁
				*NV18-9	0.73 ₀	13.2 ₃	0.367 ₈
				NV18-8	0.47 ₆	13.6 ₈	0.265 ₅
				NV18-4	0.30 ₀	15.1 ₂	0.213 ₆
				NV18-3	0.34 ₅	15.1 ₆	0.286 ₅

1 630°C			
Heat No.	$\sqrt{P_{N_2}}$	%V	%N
NV 4-4	1.	0.84 ₅	0.056
NV 3-2	0.70 ₈	0.98	0.040 ₂
NV 3-5	0.58 ₄	0.97	0.033 ₅
NV 6-2	1.	2.50	0.083 ₂
NV14-5	0.70 ₉	2.87	0.066 ₂
NV14-2	0.61 ₀	2.88	0.057 ₀
NV16-4	1.	4.87	0.148 ₄
NV 5-2	0.70 ₉	4.67	0.100 ₈
NV 8-2	0.59 ₈	4.82	0.086 ₃
NV24-3	1.	6.64	0.217 ₉
NV 7-5	0.71 ₀	6.76	0.146 ₀
NV 7-2	0.59 ₈	6.73	0.133 ₇
*NV28-4	1.	9.03	0.344 ₅
*NV28-3	0.80 ₉	9.77	0.287 ₃
NV28-2	0.66 ₇	9.79	0.243 ₃
NV28-1	0.55 ₀	9.83	0.204 ₈
*NV18-7	0.47 ₆	13.9 ₉	0.331 ₁
*NV18-6	0.47 ₆	14.3 ₀	0.356 ₆
NV18-5	0.30 ₀	14.7 ₁	0.227 ₂
NV18-2	0.34 ₅	15.2 ₂	0.298 ₀

* Nitrides were precipitated.

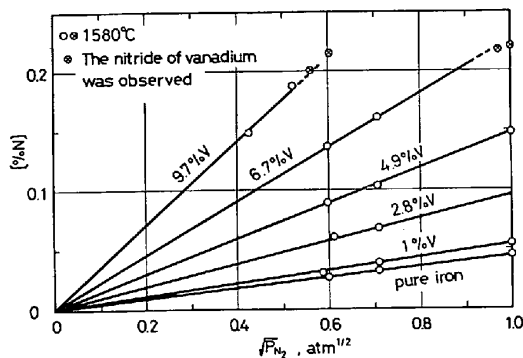


Fig. 5. Solubility of nitrogen in liquid iron-vanadium alloys at 1580°C.

$\log f_N^V$ と [%V] について図示すると Fig. 6 のように約 7%V まで直線関係を示し、温度の影響は明瞭には認められない。

$$\log f_N^V = -0.010[\%V] \quad < 6.5\%V$$

$$\ln \gamma_N^V = -21.2N_V \quad < 0.07N_V$$

V の影響については多くの測定結果が報告されており、後述の Table 6 に比較するように間接法と Sie-

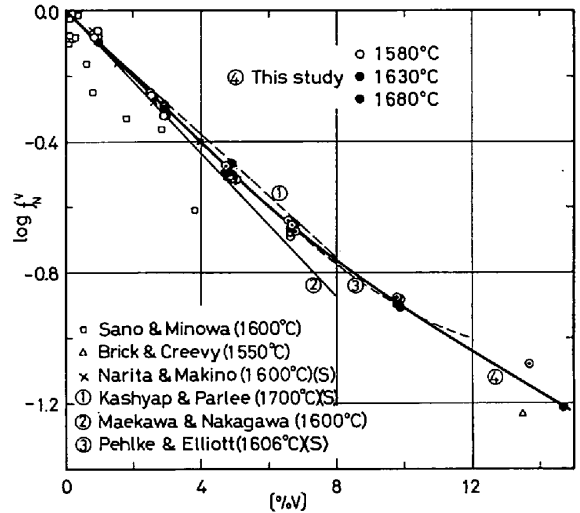


Fig. 6. Effect of vanadium on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron at 1 580°-1 680°C.

VERTS 法による測定結果の差違は小さい。これは $P_{N_2} = 1$ atm 下で測定可能な範囲が広く、また 10%V 以下の合金系では V の蒸発も少ないためと考えられる。従来の測定結果に基づく e_N^V の値は $-0.09 \sim 0.11$ の範囲にあり、比較的一致している。

(3) Fe-N-Cr 系

Fe-N-Cr 系については $P_{N_2} = 1$ atm, 1 580°~1 680°C の範囲で測定し、その結果を Table 3 および Fig. 7 に示す。Cr は溶鉄の窒素溶解度を増加させる。各温度における $\log f_N^{Cr}$ と [%Cr] について図示すると Fig. 8 のように約 9%Cr まで直線関係を示す。温度の影響については Table 3 に示すように、Cr 濃度が高くなる

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

1 580°C			1 630°C		
Heat No.	%Cr	%N	Heat No.	%Cr	%N
NCr 1-1	1.21	0.051 ₆	NCr 1-3	1.34	0.051 ₀
NCr 1-2	1.34	0.050 ₅	NCr 1-4	1.35	0.052 ₀
NCr 3-1	3.00	0.061 ₁	NCr 3-4	2.92	0.064 ₂
NCr 3-2	3.10	0.063 ₅	NCr 3-3	2.98	0.061 ₉
NCr 5-3	4.75	0.076 ₂	NCr 5-4	4.56	0.076 ₄
NCr 5-2	4.85	0.076 ₆	NCr 5-5	4.62	0.077 ₂
NCr 5-1	4.90	0.079 ₉	NCr 7-4	6.83	0.096 ₄
NCr 7-1	6.74	0.097 ₂	NCr 7-3	6.95	0.090 ₃
NCr 7-2	7.02	0.095 ₂	NCr 9-2	8.51	0.110 ₄
NCr 10-6	9.36	0.129 ₅	NCr 9-1	8.69	0.115 ₅
NCr 10-2	9.40	0.129 ₇	NCr 10-4	9.11	0.119 ₈
NCr 10-1	9.50	0.131 ₃	NCr 10-3	9.36	0.129 ₅
NCr 15-2	14.8	0.203 ₆	NCr 15-4	13.1	0.178 ₃
NCr 15-1	15.6	0.216 ₃	NCr 15-3	13.7	0.186 ₂
NCr 20-1	17.6	0.256 ₁	NCr 20-3	16.6	0.250 ₇
NCr 20-2	17.8	0.255 ₄	NCr 25-4	19.4	0.303 ₂
NCr 25-2	19.8	0.316 ₄	NCr 25-3	19.6	0.306 ₄
NCr 25-1	20.1	0.322 ₇			
NCr 30-2	24.6	0.507 ₀			
NCr 30-1	25.9	0.585 ₆			

1 680°C		
Heat No.	%Cr	%N
NCr 1-6	1.36	0.052 ₄
NCr 7-6	6.75	0.090 ₂
NCr 7-5	6.83	0.090 ₇
NCr 9-4	8.47	0.110 ₄
NCr 9-3	8.53	0.114 ₈

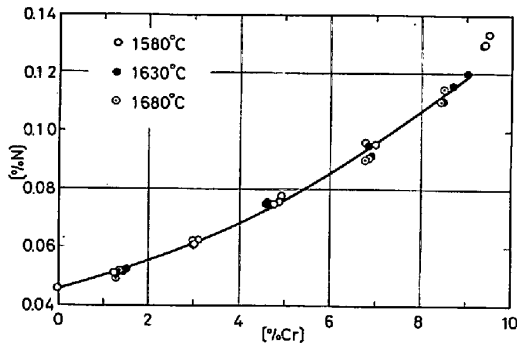


Fig. 7. Solubility of nitrogen in liquid iron-chromium alloys.

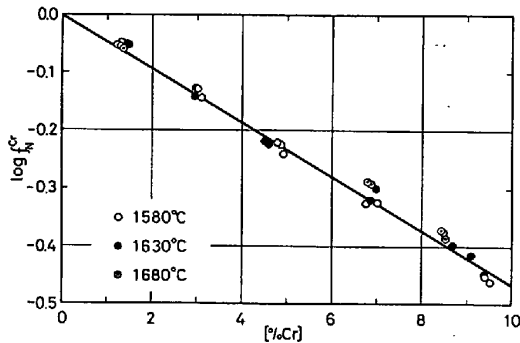


Fig. 8. Effect of chromium on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron.

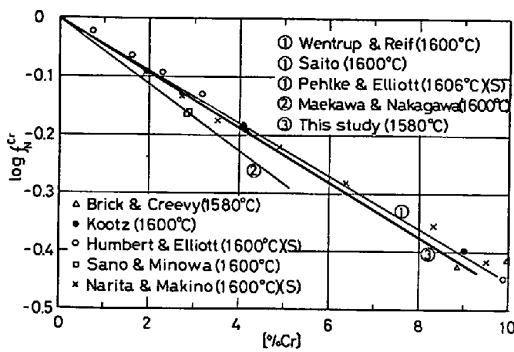


Fig. 9. Comparison of the effect of chromium on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron.

と 1580°C の窒素溶解度は 1630°C の値よりわずかに高値を示す。したがって、温度依存性は存在すると思われるが、本研究で測定した温度範囲からは温度の影響を明らかにすることはできなかった。1580°C の測定値のみをとれば次の関係が得られる。

$$\log f_N^{Cr} = -0.047[\%Cr] \quad < 9\%Cr$$

$$\ln r_N^{Cr} = -10.1 N_{Cr} \quad < 0.096 N_{Cr}$$

Cr の影響に関する研究は多く、本研究結果と比較して Fig. 9 に図示する。熔融 Fe-Cr 系では Cr の蒸気圧が高く、SAITO¹⁹⁾ も報告しているように、約 10%Cr 以上では Cr の蒸発減少が著しい。それ故、SIEVERTS 法で Fe-N-Cr 系を測定すると Cr 蒸気およびその窒素吸収による誤差を含む可能性があるが、それにもかかわら

ず本系の e_N^{Cr} は本研究結果を含めて $-0.044 \sim -0.048$ とよく一致している。しかし、Cr が 10% 以上の合金系の測定に SIEVERTS 法を適用することは不適當である。

(4) Fe-N-Mo 系

本系では $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$, 1580°C~1680°C の範囲で測定した、本系の採取試料は酸に溶解しにくいので、窒素定量では特に試料の酸溶解に十分留意した。その測定結果を Table 4 および Fig. 10 に示す。Mo は溶鉄の窒素溶解度を増加させるが、 $\log f_N^{Mo}$ と [%Mo] の関係では Fig. 11 に図示するように温度の影響は認められない。

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

1580°C			1630°C		
Heat No.	%Mo	%N	Heat No.	%Mo	%N
NMo 1-4	0.98	0.046 ₀	NMo 1-2	1.00	0.046 ₉
NMo 1-1	1.01	0.046 ₄	NMo 5-3	5.14	0.051 ₄
NMo 3-4	2.96	0.048 ₁	NMo 7-2	6.60	0.052 ₇
NMo 5-1	5.01	0.050 ₀	NMo 9-2	9.01	0.056 ₁
NMo 5-2	5.17	0.050 ₉	NMo 9-3	9.08	0.056 ₃
NMo 7-4	7.02	0.053 ₂			
NMo 9-1	9.02	0.053 ₆			

1680°C		
Heat No.	%Mo	%N
NMo 1-5	1.02	0.047 ₃
NMo 3-3	3.22	0.049 ₅
NMo 5-4	5.18	0.051 ₃
NMo 7-3	6.59	0.053 ₈
NMo 9-4	9.03	0.058 ₀

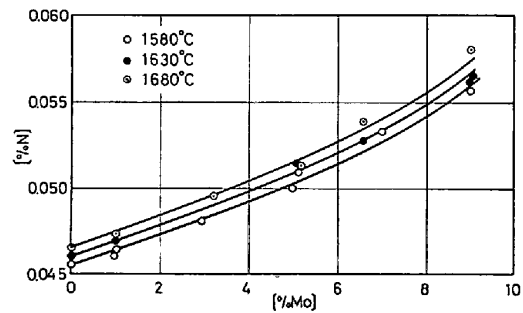


Fig. 10. Solubility of nitrogen in liquid iron-molybdenum alloys.

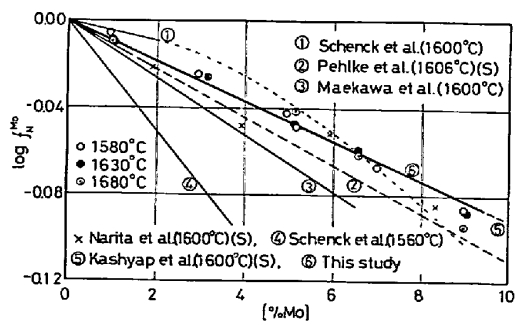


Fig. 11. Effect of molybdenum on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron at 1580°C-1680°C.

$$\log f_N^0 = -0.009[\%Mo] < 9\%Mo$$

$$\ln r_N^0 = -4.6 N_{Mo} < 0.054 N_{Mo}$$

Fe-N-Mo系の過去の研究には、SIEVERTS法によるKASHYAPら¹¹⁾ PEHLKEら¹³⁾および成田ら¹⁵⁾の測定結果があり、後述のTable 6とFig. 11に比較するように、これらの e_N^0 は $-0.009 \sim -0.012$ である。

他方、間接法では、前川ら¹²⁾およびGUNJIら¹⁷⁾は e_N^0 として -0.013 を得ているが、繰り返し測定したSCHENCKらの結果²⁹⁾³⁰⁾はいずれも大きな差異を示している。この差は試料中の窒素定量などの測定誤差によるものと推察される。従来の測定結果に基づく e_N^0 は $-0.009 \sim -0.013$ の範囲にある。

(5) Fe-N-W系

Fe-N-W系の1580°Cにおける測定結果をTable 5およびFig. 12に示す。この系の採取試料もまたFe-N-Mo系の場合と同じく、酸に難溶性であるので窒素定量は容易でなく、測定値にばらつきが認められる。Wは溶鉄の窒素溶解度をわずかに増加させ、窒素の活量係数におよぼすWの影響はFig. 13より次のように得られた。

$$\log f_N^W = -0.003[\%W] < 9\%W$$

$$\ln r_N^W = -4.6 N_W < 0.029 N_W$$

本系についてはSIEVERTS法によるPEHLKEら¹³⁾および成田ら¹⁵⁾の研究があり、いずれも e_N^W 値として -0.002 を報告している。

4. 考 察

以上5種の2元系溶融鉄合金について、窒化物を生成

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

1580°C			1580°C		
Heat No.	%W	%N	Heat No.	%W	%N
NW 1	1.05	0.046 ₁	NW 7-2	7.04	0.048 ₁
NW 3-2	2.98	0.047 ₃	NW 7-1	7.10	0.047 ₁
NW 3-1	3.20	0.046 ₁	NW 9	8.97	0.048 ₆
NW 5	5.33	0.047 ₄			

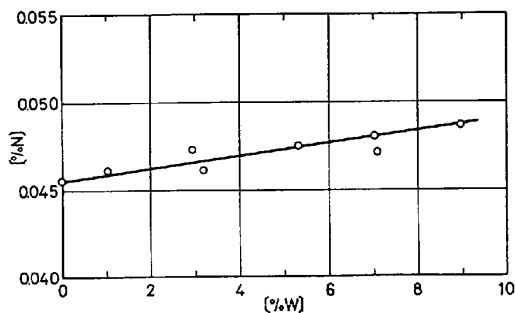


Fig. 12. Solubility of nitrogen in liquid iron-tungsten alloys.

しやすい系ではArを添加して P_{N_2} を低下させた1 atmの混合ガスを用い、その他の系では窒素1 atmにおける窒素溶解度を測定し、溶鉄中の窒素の活量係数にお

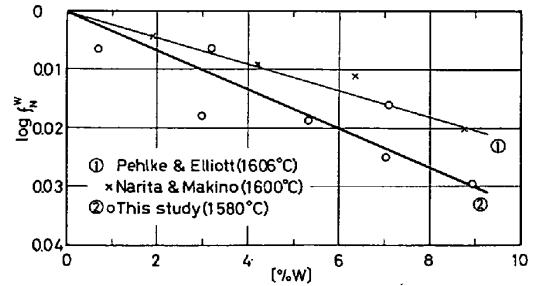


Fig. 13. Effect of tungsten on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron at 1580°C.

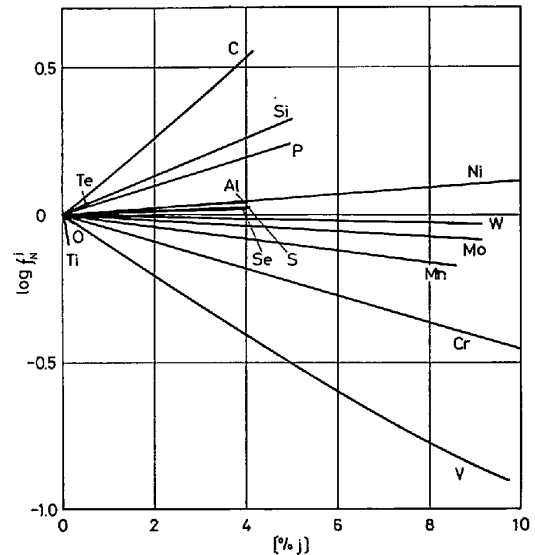


Fig. 14. Effects of alloying elements on $\log f_N^j$ in liquid iron at 1580°C.

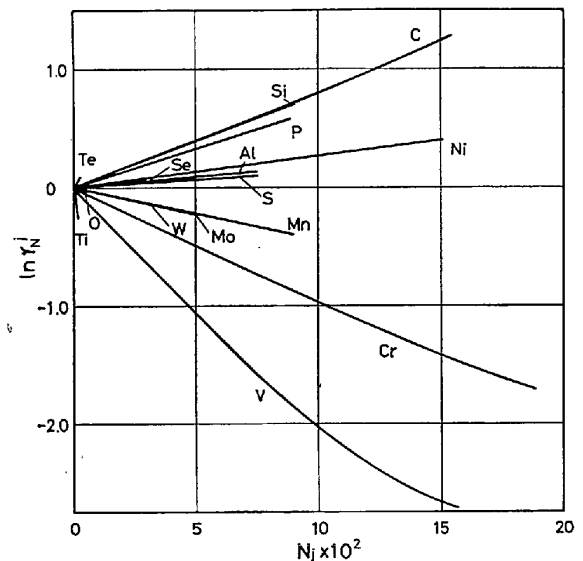


Fig. 15. Effects of alloying elements on $\ln r_N^j$ in liquid iron at 1580°C.

Table 6. Interaction parameters of nitrogen in liquid iron.

Element	Investigators	Ref.	ϵ_N^j	ϵ_N^j	Ranges	
Ti	MAEKAWA & NAKAGAWA	4	-0.63	-124.1	0.3 %Ti, 1700°C	
	RAO & PARLEE	5	-0.93	-183.3	0.8 %Ti, 1600°C, (S)	
	MOROZOV et al.	8	-0.176	-34.6	0.42%Ti, 1580°C, (S)	
	EVANS & PEHLKE	6		-0.260	-51.1	0.41%Ti, 1675°C, (S)
				-0.53	-104.4	0.3 %Ti, 1600°C, (S)
				-0.42	-82.7	0.3 %Ti, 1650°C, (S)
	FISCHER et al.	7		-0.27	-53.1	0.3 %Ti, 1700°C, (S)
				-0.53	-104.4	0.3 %Ti, 1600°C, (S)
	MORITA & KUNISADA	3		-0.60	-118.2	1600°C
				-0.49	-96.5	1650°C
	This study			-0.44	-86.6	1700°C
			-0.90	-177.4	1580°C	
			-0.80	-157.7	1630°C	
			-0.70	-137.9	1680°C	
V	BRICK & CREEVY	10	-0.09 ⁴⁴⁾	-18.8	13.5%V, 1530°~1590°C	
	SANO & MINOWA	9	-0.19 ⁴⁵⁾	-39.8	4%V, 1600°C	
	KASHYAP & PARLEE	11	-0.095 ⁴⁶⁾	-19.8	10%V, 1700°C, (S)	
	MAEKAWA & NAKAGAWA	12	-0.11	-23.0	8%V, 1600°~1750°C	
	PEHLKE & ELLIOTT	13	-0.10	-21.9	6%V, 1606°C, (S)	
	RAO & PARLEE	5		-0.094	-19.6	10%V, 1700°C, (S)
				-0.094	-19.6	10%V, 1604°C, (S)
	EVANS & PEHLKE	6		-0.089	-18.6	10%V, 1661°C, (S)
				-0.085	-17.7	10%V, 1709°C, (S)
				-0.159	-33.3	7.7%V, 1580°C, (S)
				-0.093	-19.4	15%V, 1600°C, (S)
				-0.088	-18.4	15%V, 1650°C, (S)
				-0.083	-17.3	15%V, 1700°C, (S)
	NARITA & MAKINO	15		-0.079	-16.5	15%V, 1750°C, (S)
				-0.099	-20.7	5%V, 1600°C, (S)
	WADA, GUNJI & WADA	16	-0.063	-13.1	2000°C, (L)	
	GUNJI et al.	17	-0.093	-19.4	6%V, 1600°C, (S)	
	POMARIN et al.	18	-0.116	-24.2	11%V, 1600°C, (L)	
This study			-0.101	-21.2	6.5%V, 1580°~1680°C	
Cr	BRICK & CREEVY	10	-0.045	-9.57	10%Cr, 1580°C	
	KOOTZ	20	-0.045	-9.57	9.5%Cr, 1600°C	
	WENTRUP & REIF	21	-0.045	-9.57	10%Cr, 1600°C	
	KUROCHKIN et al.	22	-0.025	-5.28	1550°C	
	SAITO	9	-0.045	-9.57	1560°~1650°C	
	SANO & MINOWA	9	-0.048	-10.2	3%Cr, 1600°C	
	HUMBERT & ELLIOTT	23	-0.045	-9.57	3%Cr, 1600°C, (S)	
	MAEKAWA & NAKAGAWA	12	-0.057	-12.1	5%Cr, 1600°~1700°C	
	PEHLKE & ELLIOTT	13	-0.045	-9.57	10%Cr, 1606°C, (S)	
	TURNOCK & PEHLKE	24	-0.0468	-9.95	5%Cr, 1600°C, (S)	
	WADA, GUNJI & WADA	25	-0.032	-6.7	7%Cr, 2000°C, (L)	
	NARITA & MAKINO	15	-0.047	-10.0	9.5%Cr, 1600°C, (S)	
	COSMA	26	-0.0459	-9.76	1600°C	
	FISCHER et al.	7	-0.044	-9.35	17%Cr, 1600°C	
	LAKOMOSKII et al.	27	-0.042	-8.93	1600°C, (L)	
	GUNJI et al.	17	-0.043	-9.14	15%Cr, 1600°C	
	WADA & PEHLKE	28	-0.046	-9.78	1600°C, (S)	
	This study			-0.047	-10.1	9%Cr, 1580°C
Mo	KASHYAP & PARLEE	11	-0.009	-4.27	10%Mo, 1700°C, (S)	
	SCHENCK et al.	29	-0.0043	-2.42	2%Mo, 1600°C	
	MAEKAWA & NAKAGAWA	12	-0.013	-5.85	7.5%Mo, 1600°~1700°C	
	PEHLKE & ELLIOTT	13	-0.011	-5.06	10.5%Mo, 1606°C, (S)	
	SCHENCK et al.	30	-0.025	-10.6	3.4%Mo, 1560°C	
	TURNOCK & PEHLKE	24	-0.0106	-4.91	1600°C	
	NARITA & MAKINO	15	-0.012	-5.46	4%Mo, 1600°C, (S)	
	GUNJI et al.	17	-0.013	-5.85	15%Mo, 1600°C	
WADA & PEHLKE	31	-0.011	-5.06	8%Mo, 1600°C, (S)		
This study			-0.009	-4.6	9%Mo, 1580°~1680°C	
W	PEHLKE & ELLIOTT	13	-0.002	-3.81	15%W, 1606°C, (S)	
	NARITA & MAKINO	15	-0.002	-3.81	15%W, 1600°C, (S)	
	This study			-0.003	-4.6	9%W, 1580°C,

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

よばす合金元素の影響を求めた。1580°Cにおけるこれらの結果を総括し、他の研究者の結果と比較してTable 6に示す。これより、本研究結果を含め、V, Cr, MoおよびWをそれぞれ添加した系の測定結果はほぼ一致していることがわかる。また本研究結果と著者らがさきに測定した¹⁾²⁾15元素について、窒素の活量係数におよぼす合金元素の影響をまとめて図示するとFig. 14およびFig. 15のようになる。

従来、溶鉄中の水素、炭素、硫黄などの活量係数にお

よばす合金元素の影響について多くの研究結果が報告され、これらの測定値より未測定元素の影響を推測する方法として相互作用母係数と元素周期律との関連性などが検討されている。溶融 Fe-N-j 3元系における相互作用母係数と元素周期律との関係については OHTANI と GOKCEN³²⁾をはじめ、2, 3の研究者ら^{33)~35)}により述べられているが、著者らの全測定値と SCHENCK ら²⁹⁾³⁷⁾および SIEVERTS 法ではあるが PEHLKE ら¹³⁾と EVANS ら³⁶⁾の一部の値をまとめると Fig. 16 のようになる。

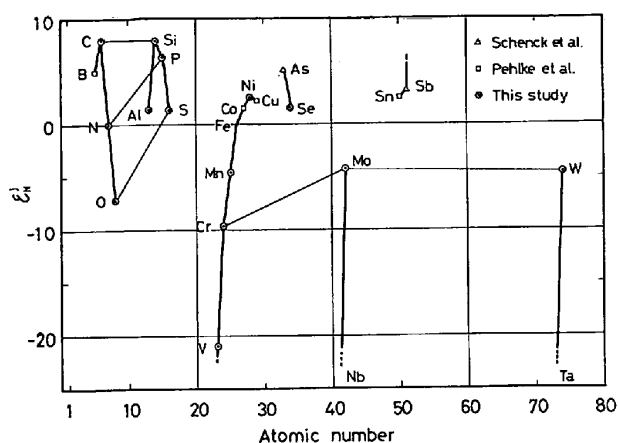


Fig. 16. Relation between atomic number and interaction parameter of nitrogen ϵ_N^j in liquid iron alloys at 1580°C.

Fe-N-j 3 元系では第 2, 第 3 短周期の元素群の相互作用母係数 ϵ_N^j は IV_a 族の C と Si に極大があり, また第 1 長周期では V_b 族の V (IV_b 族の Ti) から VIII 族の Ni まで ϵ_N^j 値は順次増加する. このような傾向は著者らがさきに報告した溶融 Fe-S-j 3 元系³⁸⁾の場合と同様である.

一般に溶液中の元素の活量は溶媒, 溶質の各成分間の相互作用, 溶液の構造, 原子半径などを同時に考慮しなければならない. しかし本研究で求めたいいわゆる相互作用母係数は Fe-N-j 3 元系溶融合金の溶解度の変化が N-j 間の相互作用のみに起因するとして求めたものであり, この値と原子の N と j が窒化物を生成する標準自由エネルギー変化 ΔG_f° ³⁹⁾⁴⁰⁾ との対応を検討してみる. この場合, 本研究の測定温度で安定な窒化物の ΔG_f° 値を用い, 窒素 1 原子当たりに換算した部分量 $\Delta \bar{G}_f^\circ$ を用いた. これらの値を Table 7 に示し, 相互作用母係数 ϵ_N^j と $\Delta \bar{G}_f^\circ$ との関係を図 17 に図示する. まず, 遷移元素群では Mo, Cr, V, Ta の ϵ_N^j と $\Delta \bar{G}_f^\circ$ が直線関係を示し, さらに N と親和力の強い Ti は Ta から折線となつて大きく直線関係からずれるようである. 既報の ϵ_N^a の値¹⁹⁾³⁶⁾⁴¹⁾は一致していないが, その中で森田ら⁴¹⁾の実測値 $\epsilon_N^a = -41.0$ が直線上に配列する. 他方, 遷移元素以外の元素群では B, Al, Si, P の 4 元素の $\Delta \bar{G}_f^\circ$ が明らかで, Si, B³⁶⁾⁴²⁾⁴³⁾, Al は N と親和力の強い順に配列している. しかしながら, 遷移元素群とその他の元素群では, $\Delta \bar{G}_f^\circ$ が近い値を示していても, それぞれ異なる相関性を示すようである.

5. 結 言

5 種の合金元素をそれぞれ含む 2 元系溶融鉄合金の窒素溶解度を 1580°~1680°C の範囲で測定し, これより

Table 7. Standard free energies of formation of nitrides.

Element	Compound	ΔG_f° , kcal/mol at 1580°C	$\Delta \bar{G}_f^\circ$, kcal/atom of N
C	BN	-20.0	-20.0
Al	AlN	-28.9	-28.9
Si	Si ₃ N ₄	-27.7	-6.93
P	P ₃ N ₅	119.0	23.8
Ti	TiN	-38.4	-38.4
V	VN	-4.44	-4.44
Cr	CrN	5.77	5.77
Fe	Fe ₄ N	18.1	18.1
Zr	ZrN	-45.7	-45.7
Mo	MoN	8.8	8.8
Ta	TaN	-20.8	-20.8

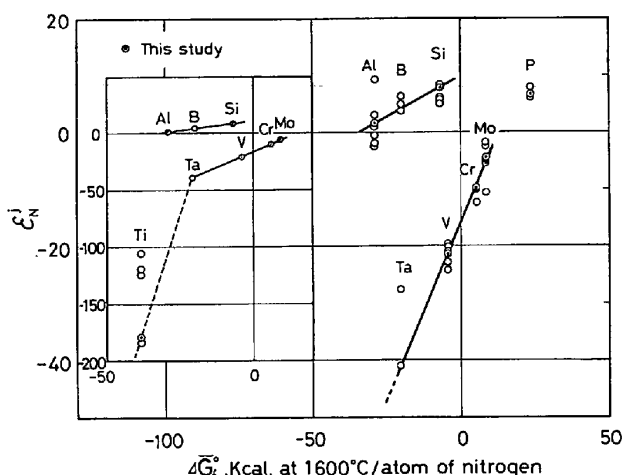


Fig. 17. Standard free energy of nitride formation $\Delta \bar{G}_f^\circ$ and interaction parameter ϵ_N^j .

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 6 に示すようになる. また, これらの結果と前報¹⁾²⁾の結果を基にして, 元素周期律および窒化物の標準生成自由エネルギー変化との関連性について若干の考察を試みた.

終わりにあたり, 当時学部学生として研究遂行に協力された日軽金・室伏好郎学士, 日本 IBM・海老澤猛学士, 東洋工業・清水勉修士および日新製鋼・齊藤孝雄学士, また有益な御助言を賜りました東北大学工学部教授萬谷志郎博士の諸氏に深く感謝いたします.

文 献

- 1) 石井不二夫, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 946
- 2) 石井不二夫, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 68 (1982) 10, p. 1551
- 3) 森田善一郎, 国定京治: 同上, 63(1977), p.1663
- 4) 前川静弥, 中川義隆: 同上, 46(1960), p. 1438
- 5) M. M. RAO and N. PARLEE: Memo. Sci. Rev. Met., 58 (1961), p. 52
- 6) D. B. EVANS and R. D. PEHLKE: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 1620
- 7) W. P. FISCHER, H. FRYE, H. J. FLEISCHER, and R. BAUM: Arch. Eisenhüttenw., 43(1972), p. 291

- 8) A. N. MOROZOV, V. F. ISAEV, and L. G. KOROLEV: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally*, (1963) 4, p. 141
- 9) 佐野幸吉, 菱輪 晋: 日本金属学会誌, 21 (1957), p. 569
- 10) R. M. BRICK and J. A. CREEVY: *Metals Tech.*, 7 (1940) Tech. Pub., No. 1165
- 11) V. KASHYAP and N. PARLEE: *Trans. Met. Soc. AIME*, 212 (1958), p. 86
- 12) 前川静弥, 中川義隆: 鉄と鋼, 46(1960), p. 972
- 13) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: *Trans. Met. Soc. AIME*, 218 (1960), p. 1088
- 14) N. M. EL TAYEB and N. PARLEE: 同上, 227 (1963), p. 929
- 15) 成田貴一, 牧野武久: 神戸製鋼所, 中研第2087号 (1968)
- 16) 和田春枝, 郡司好喜, 和田次康: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 720
- 17) K. GUNJI, K. SUDŌ, and E. ISHIKAWA: *The 4th Japan-USSR Joint Sym. on Phy. Chem. of Met. Processes* (1973), p. 185
- 18) Yu. M. POMARIN, G. M. GRIGORENKO, and V. I. LAKOMSKII: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally*, (1975) 5, p. 74
- 19) T. SAITO: *Sci. Rep. RITU*, A-1 (1949), p. 419
- 20) T. KOOTZ: *Arch. Eisenhüttenw.*, 15 (1941), p. 909
- 21) H. WENTRUP and O. REIF: 同上, 20 (1949), p. 359
- 22) K. T. KUROCHIKIN, P. V. GEL'D, and V. I. YAVOISKII: *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 84 (1952), p. 329
- 23) J. C. HUMBERT and J. F. ELLIOTT: *Trans. Met. Soc. AIME*, 218 (1960), p. 1076
- 24) P. H. TURNOCK and R. D. PEHLKE: 同上, 236 (1966), p. 1540
- 25) 和田春枝, 郡司好喜, 和田次康: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 933
- 26) D. COSMA: *Arch. Eisenhüttenw.*, 41 (1970), p. 195
- 27) 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
- 28) H. WADA and R. D. PEHLKE: *Met. Trans. B*, 8B (1977), p. 443
- 29) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and H. GRAF: *Arch. Eisenhüttenw.*, 29 (1958), p. 673
- 30) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and H. HEINEMANN: 同上, 33 (1962), p. 593
- 31) H. WADA and R. D. PEHLKE: *Met. Trans. B*, 8B (1977), p. 675
- 32) M. OHTANI and N. A. GOKCEN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 218 (1960), p. 533
- 33) 大谷正康, 三本木貞治: 東北大学選研彙報, 11 (1955), p. 217
- 34) E. T. TORKDOGAN, R. A. HANCOCK, S. I. HERLITZ, and J. DENTAN: *JISI*, 183 (1956), p. 69
- 35) F. NEUMANN and H. SCHENCK: *Arch. Eisenhüttenw.*, 30 (1959), p. 477
- 36) D. B. EVANS and R. D. PEHLKE: *Trans. Met. Soc. AIME*, 230 (1964), p. 1657
- 37) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and H. GRAF: *Arch. Eisenhüttenw.*, 30 (1959), p. 533
- 38) 石井不二夫, 不破 祐: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 746
- 39) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: *Thermochemistry for Steelmaking*, 1 (1959) [Addison-Wesley]
- 40) O. R. STULL and H. PROPHE: *JANAF thermochemical tables*, 2nd ed. (1971)
- 41) 森田善一郎, 岩永祐治, 浜田省三, 足立 彰: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 214
- 42) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: *Arch. Eisenhüttenw.*, 39 (1968), p. 255
- 43) V. F. ISAEV and A. N. MOROZOV: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally* (1964), 2, p. 13
- 44) J. CHIPMAN: *JISI*, 180 (1955), p. 97
- 45) 的場幸雄, 不破 祐: 学振 19 委-No. 5593 (昭和 34 年 7 月)
- 46) 不破 祐, 石井不二夫: 学振 19 委-No. 7941 (昭和 40 年 9 月)