

論 文

溶鉄の窒素溶解度および窒素溶解度におよぼす
VIa 族元素の影響石井不二夫*・萬谷 志郎*・不破 祐*²Solubility of Nitrogen in Liquid Iron and Iron Alloys
Containing the Group VIa Elements

Fujio ISHII, Shiro BAN-YA, and Tasuku FUWA

Synopsis:

The solubility of nitrogen in liquid iron was studied at temperature from 1580° to 1730°C by both the SIEVERTS' method and a sampling method. By improving the methods, the results obtained in the temperature range agreed with each other within the experimental errors. However, from the viewpoint of the temperature dependence of the solubility, the results obtained by the sampling method is more reliable on the solubility of nitrogen in liquid iron.

The results obtained in liquid iron by the sampling method is expressed as follows:

$$\log K (= [\%N]/\sqrt{P_{N_2}}) = -518/T - 1.063 \pm 0.0004$$

$$\Delta G^\circ = 237 + 4.85T \pm 0.002T \quad (\text{cal/g-atm}).$$

The study was extended to the iron alloys containing the group VIa elements at 1580°C by the sampling method. Though all elements of the group VIa were expected to decrease the solubility of nitrogen, oxygen showed the opposite effect on the solubility. The results obtained are expressed by $\log f_N^0$ as follows:

$$\log f_N^O = -0.12[\%O] < 0.12\%O, \quad \log f_N^S = 0.007[\%S] < 4\%S$$

$$\log f_N^{Se} = 0.006[\%Se] < 4\%Se, \quad \log f_N^{Te} = 0.070[\%Te] < 0.6\%Te.$$

1. 緒 言

鉄鋼中の窒素は鋼材の靱性や展延性を害するので、深絞り用や線材用等の鋼種には窒素を極力低減する努力をしている。他方、鋼中の窒素は鋼のオーステナイトを安定化し、焼入性を向上させ、合金元素として窒素を添加したステンレス鋼なども溶製されている。したがって、溶鋼中の窒素におよぼす共存元素の影響を正確に把握することは重要であり、溶鉄および溶融鉄合金の窒素溶解度に関しては多くの研究がある。溶鉄の窒素溶解度は従来、SIEVERTS 法または間接法により測定されてきたが、最近の研究結果を除くと、一般に SIEVERTS 法による測定値^{1)~4)} は間接法による値^{2)5)~9)} より低値を示している。この原因は測定法に問題があり、また例えば酸素のような微量溶解元素の影響を見逃したためと考えられる。

本研究は、まず SIEVERTS 法と間接法で溶鉄の窒素溶解度を測定して両測定法の問題点を究明してそれぞれ改良し、さらにその間接法により溶鉄の窒素溶解度におよぼす VIa 族元素の影響を測定したものである。

2. 実験方法

2.1 SIEVERTS 法

実験装置：装置は著者らが先に報告¹⁰⁾した溶鉄の水素溶解度測定に用いたものと同一で、反応管、ガス定量装置、ガス精製装置、真空排気装置からなる。反応管は透明石英製で水冷二重壁になつており、測定中は反応管出口の水温を 35°±1°C に保持するように冷却水の水量を調節して反応管壁の温度を一定に保つ。試料を入れたるつぼは、さらに石英製保護るつぼ（内径 33 mm, 外径 37 mm, 高さ 70 mm）に入れ、その間を MgO 粒（20~30 mesh）または Al₂O₃ 粒（65 mesh）で充填し、BeO 製リング、Al₂O₃ 製円板を用いて反応管内に設置する。測定時における反応管を含む密閉部の容積を hot volume といい、この hot volume の大きさの影響を検討するためには、同一構造で内容積の異なる反応管 3 種を用いた。試料溶解には 8 kVA 真空管式高周波炉を用い、温度測定には光高温計を使用した。

使用材料：溶解試料として鉄には電解鉄を真空溶解し

昭和 49 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 8 月 6 日受付 (Received Aug. 6, 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)) (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now Nippon Steel Corp.)

て鍛造し、径 15 mm に機械仕上げした丸棒約 50 g を、また窒素と熔融 Ni による hot volume 測定には電解 Ni 約 50 g を使用した。溶解用ろつぼには市販の Al_2O_3 ろつぼ (SSA-S, 内径 17 mm, 深さ 47 mm) および実験室で作製した CaO と MgO ろつぼ (内径 16 mm, 深さ 47 mm) を用いた。また、測定用ガスとして、窒素には市販のガスを、hot volume 測定用不活性ガスには市販の Ar と He の 2 種類を使用し、水素は電解水素を用い、それぞれ十分精製して使用した。

実験操作：試料を反応管内に設置し、約 2 h 水素 (約 90 ml/min) 気流中で溶解した後、約 20 min 反応管内を約 10^{-4} mmHg の真空にする。その後、一定量の窒素を反応管に導入すると、通常 20~25 min 後に窒素が溶鉄に溶解して窒素の容積は安定した一定値を示すので、この値をその温度における窒素の容積変化 V_i (hot volume を含む) として測定する。この V_i 測定には最も低い実験温度より順次温度をあげて各温度で測定してから、最初の実験温度まで各温度で再び V_i を測定して一連の測定値を確認した。引き続き反応管内を真空に排気し、不活性ガスを導入して同一方法により hot volume V を測定する。Ar を用いた V を V_{Ar} とすると、同一温度における V_i と V_{Ar} との差、 $V_i - V_{Ar} = V_{i-Ar}$ から溶鉄の吸収窒素量が求められる。

2.2 間接法

実験装置：装置は反応管、ガス精製装置、流量計よりなる。窒素流量は 150 ml/min で窒素中の微量酸素を次の方法で除去した。すなわち、電解水素約 7 ml/min を窒素に添加し、350°C の Pd アスベスト、濃硫酸、 P_2O_5 を通し、過剰の水素は 500°C の CuO に通した後 P_2O_5 で脱水除去した。反応管は不透明石英管 (内径 36 mm, 長さ 400 mm) であり、試料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。

使用材料：溶解用鉄試料には SIEVERTS 法の場合と同種試料約 40 g を、ろつぼには市販の Al_2O_3 ろつぼ (SSA-S, 内径 17 mm, 深さ 47 mm) を使用した。また Fe-N-O 系には実験室で作製した CaO と MgO ろつぼを併用した。Fe-N-j 系の酸素添加には Fe_2O_3 、硫黄には実験室で作製した硫化鉄粉、Se と Te には市販の純金属をそれぞれ使用した。

実験操作：ろつぼに入れた試料を反応管内に設置し、100 ml/min の水素気流中で約 2 h 溶解した後、水素を窒素に切り換え一定温度に保ちながら窒素と溶鉄を平衡させる。平衡到達時間は 2 h で十分であるが、安全を期して 4 h とした。また 3 元系の平衡時間は 2~12 h にわたり検討した。平衡到達後、溶解試料の一部を内径 4

mm の不透明石英管で吸引採取、水中急冷した。

窒素および合金元素の定量：採取試料中の窒素定量には酸溶解水蒸気蒸留¹¹⁾-比色法を用い、分析の相対誤差は窒素量として $\pm 0.0007\%$ 以下であつた。また酸素の定量には真空熔融-マイクロオルザット法、硫黄は重量法、Se と Te には容量法をそれぞれ採用した。

3. 溶鉄の窒素溶解度測定法の検討

3.1 SIEVERTS 法の検討

本法では容積既知の反応系におけるガス量の容積変化または圧力変化を測定する。この場合、密閉反応管内には室温から熔融金属温度にわたる温度勾配が存在するので、hot volume を正確に測定することが本法の測定精度をあげる最も重要な点である。この hot volume 測定用ガスには溶解度を測定するガスの熱伝導度に近い熱伝導度をもつガスを用いるが、両者の熱伝導度の差に起因する誤差はさげられず、また蒸発金属または反応管内壁に蒸着した金属のガス吸着による誤差も考慮する必要がある。それ故、これらの問題点を検討するため 2, 3 の実験を行った。

(1) 溶鉄中の酸素は界面活性元素として窒素吸収¹²⁾ や脱窒素¹⁴⁾ の速度および窒素溶解度に影響を与えるので、まず、ろつぼ材と溶鉄の反応による溶鉄中の酸素を検討した。溶鉄の窒素吸収を 5 h 連続測定し、Ar 中で凝固させた試料中の酸素定量結果¹¹⁾ を Table 1 に示す。CaO と Al_2O_3 ろつぼで溶解した試料中の酸素は約 10 ppm を示すが、MgO ろつぼでは約 100 ppm も溶解し、しかも窒素吸収量が漸次増加する傾向を示した。そのため水素還元時間と溶鉄に残存する酸素について検討した結果¹⁵⁾、Fig. 1 のように MgO ろつぼでは 2 h で酸素が 20~30 ppm まで除去されている。しかし Table 1 に示すように¹¹⁾、その後 5 h 窒素吸収測定すると、溶鉄中の酸素は 100 ppm に増加している。この増加した酸素が MgO との反応、または Ar および窒素

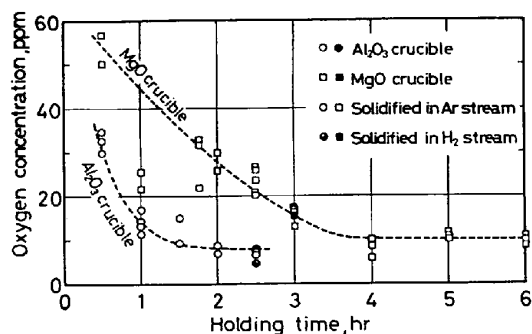


Fig. 1. Change of the concentration of oxygen in liquid iron under the stream of hydrogen at 1600°C by SIEVERTS' method.

Table 1. Solubility of nitrogen in liquid iron at 1610°C using reaction chamber No. 1.

Heat No.	Crucible	Reduction time, h	V_{I-Ar}		[N]		N in deposition		[O]	
			ml	ppm	ml	ppm	ppm	ppm		
*SM-N-19	CaO	2.0	17.8 ₈	452	—	—	11	9		
*SM-N-20	"	2.0	18.2 ₄	459	—	—	11	10		
*SM-N-22	Al ₂ O ₃	2.0	18.8 ₅	460	—	—	10	10		
SM-N-53	"	2.0	17.3 ₇	442	0.08 ₈	1.8	16	18		
SM-N-55	"	2.0	18.1 ₆	461	0.05 ₉	1.2	20			
SM-N-113	"	2.0	18.3 ₈	463	0.08 ₉	2.2	7	10	9	
SM-N-114	"	2.0	18.1 ₈	456	0.08 ₁	2.0	12	9	10	
*SM-N-16	MgO	2.0	18.1 ₀ ~18.8 ₅	458~477	—	—	92	129	111	
*SM-N-17	"	2.0	17.3 ₀ ~18.7 ₄	447~484	—	—	108	100		
SM-N-54	"	2.0	18.1 ₇ ~19.3 ₃	463~493	0.07 ₄	1.9	95	100	102	
SM-N-56	"	2.0	17.6 ₃ ~19.0 ₆	447~483	0.05 ₉	1.5	95	106		
SM-N-116	"	3.0	17.8 ₁	464	0.29 ₂	7.6	68	55		
SM-N-117	"	3.0	17.6 ₄	453	0.11 ₃	2.9	72	66		
SM-N-115	"	6.0	17.7 ₈	455	0.08 ₉	2.3	46	49	36	
SM-N-123	"	6.0	17.8 ₈	458	0.09 ₃	2.4	48	40	39	

* Ref. 11)

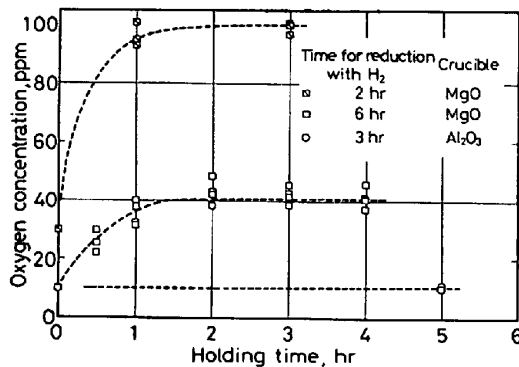


Fig. 2. Change of the concentration of oxygen in liquid iron under argon at 1600°C by SIEVERTS' method.

中の微量酸素によるものかを検討した。まず溶鉄を2 hと6 h水素還元した後、hot volume測定と同様、一定量のArを導入して1600°Cに一定時間保った。Fig. 2に示すように、これらの試料中の酸素はArには関係なく、初期酸素濃度の高い方がより増加している。次にMgOをつぼを用い、2, 3, 6 hそれぞれ水素還元した溶鉄の窒素吸収を5 h測定した後、凝固試料中の酸素を定量した¹⁶⁾。窒素吸収測定した試料中の酸素は、Table 1に示すように、Ar中でMgOからの溶解酸素と同程度の濃度を示し、3 h以上水素還元した場合には、窒素吸収量が一定値を示した。

(2) SIEVERTS法では金属を熔融状態で長時間保持し、また真空排気するので反応管内に金属が蒸着する。この蒸着物が窒素吸着すると、その窒素は V_{I-Ar} に含まれ誤差となるので、蒸着物中の窒素を検討した。すなわち、(1)で溶鉄の窒素吸収を5 h測定した後、Ar中で試料を冷却して試料などを取り出し、直ちに反応管の枝管を切断して反応管全体をHCl水溶液約2 l中に浸漬して蒸着物を溶解し、この溶液中の窒素を定量した。溶鉄50 gの窒素吸収量は18~19 mlであり、定量された窒素はTable 1に示すように、0.08~0.10 mlであ

るので、蒸着物による窒素吸収は無視し得るものと考えられる。

本研究では測定中、30~60 min真空に保持し、引き続き5~6 h測定すると溶鉄の蒸発減量は0.5~1.5 gになるので試料重量を補正した。この場合、実験前後の試料重量の差から、真空下で溶解した単位時間当たりの平均蒸発量を算出し、窒素吸収測定時の試料重量を求めた。補正重量に対する装入と最終試料重量の割合は窒素量として $\pm 0.0009\%$ 以下である。

(3) 溶鉄の窒素吸収にはhot volume測定用ガスとして、窒素の熱伝導度(5.45×10^{-5} cal/cm·s·deg)¹⁷⁾に近い熱伝導度をもつAr(3.88×10^{-5} cal/cm·s·deg)¹⁷⁾を通常用いる。それ故Arと窒素の熱伝導度の差がどの程度hot volume測定に影響するかを検討するため、He(34.3×10^{-5} cal/cm·s·deg)¹⁷⁾とArを用い、形状が類似する反応管No. 1(V_{Ar} : 70 ml at NTP), No. 2(V_{Ar} : 120 ml at NTP), No. 3(V_{Ar} : 150 ml at NTP)でhot volumeを測定した。反応管内の試料などの条件を溶鉄の窒素吸収測定の場合と同一にして測定した結果、Table 2に示すように熱伝導度が大きいHeのhot volume V_{He} は V_{Ar} より常に大きく、その差 ΔV_{He-Ar} は高温ほどまたdead spaceが大きいほど大きい。したがって、hot volume測定には窒素の熱伝導度に近い熱伝導度をもつガスを用い、反応管も小さい方が望ましい。次に3種類の反応管を用いて、溶鉄の窒素溶解度を測定した結果をTable 3に示す。すなわち、hot volumeが大きくなるに伴い、また高温になるに従って、窒素溶解度は低く定量されている。

(4) 次に窒素とArの熱伝導度の差による誤差を検討した。従来、窒素をほとんど吸収しないと言われていたNiを用いて、窒素とArによるhot volumeを測定した結果をTable 4に比較する。ちなみに、熔融Niの窒素溶解度を $P_{N_2}=1$ atm, 1580°Cで間接法により測

Table 2. Hot volume with argon and helium.

Reaction chamber	Fe wt., g		1580°C			1610°C			1670°C		
	Initial	Final	V_{Ar}	V_{He}	ΔV_{He-Ar}	V_{Ar}	V_{He}	ΔV_{He-Ar}	V_{Ar}	V_{He}	ΔV_{He-Ar}
No. 1	50.02 ₃	49.05 ₈	—	—	—	40.55	41.50	0.95	40.05	41.00	0.95
No. 1	50.07 ₅	49.14 ₃	—	—	—	41.40	42.36	0.96	40.98	41.99	1.01
No. 2	50.09 ₀	49.39 ₁	68.45	—	—	68.00	—	—	66.90	—	—
No. 3	50.00 ₄	49.41 ₄	87.15	89.00	1.85	86.50	88.65	2.15	85.35*	88.15*	2.80
No. 3	50.00 ₄	49.35 ₁	85.74	87.56	1.82	85.10	87.15	2.05	83.91*	86.69*	2.78

V : ml at N.T.P., *: at 1665°C

Table 3. Solubility of nitrogen in liquid iron by SIEVERTS' method.

Reaction chamber	1580°C		1610°C		1670°C		1735°C	
	[%N]	(ml/50 g)	[%N]	(ml/50 g)	[%N]	(ml/50 g)	[%N]	(ml/50 g)
No. 1	—	—	0.0459 ±0.0007	18.36 ± 0.28	0.0466 ±0.0009	18.64 ± 0.30	0.0473 ±0.0007	18.92 ± 0.28
No. 2	0.0450 ±0.0005	18.00 ± 0.20	0.0454 ±0.0006	18.16 ± 0.24	0.0461 ^a ±0.0006	18.44 ± 0.24	0.0469 ^b ±0.0005	18.76 ± 0.20
No. 3	0.0449 ±0.0003	17.96 ± 0.12	0.0453 ±0.0004	18.12 ± 0.16	0.0458 ^a ±0.0004	18.32 ± 0.16	0.0468 ^b ±0.0002	18.60 ± 0.08

a: at 1650°C, b: at 1740°C

Table 4. Hot volume $V_{N_2}^{Ni}$ and V_{Ar}^{Ni} , nitrogen in liquid nickel.

a) Reaction chamber No. 1

Heat No.	1610°C				1670°C				1735°C			
	$V_{N_2}^{Ni}$	V_{Ar}^{Ni}	$\Delta V_{N_2-Ar}^{Ni}$	[%N]	$V_{N_2}^{Ni}$	V_{Ar}^{Ni}	$\Delta V_{N_2-Ar}^{Ni}$	[%N]	$V_{N_2}^{Ni}$	V_{Ar}^{Ni}	$\Delta V_{N_2-Ar}^{Ni}$	[%N]
1-1	40.39	40.25	0.14	0.0004	39.93	39.79	0.14	0.0004	—	—	—	—
1-2	41.50	40.95	0.55	0.0014	41.14	40.50	0.64	0.0016	—	—	—	—
1-3	42.04	41.08	0.96	0.0024	41.58	40.61	0.97	0.0025	41.26	40.34	0.92	0.0023
1-6	44.65	44.04	0.61	0.0015	44.37	43.81	0.56	0.0014	43.90	43.39	0.51	0.0013
1-7	42.58	42.07	0.51	0.0013	42.12	41.29	0.83	0.0021	41.66	40.83	0.83	0.0021

b) Reaction chamber No. 3

Heat No.	1580°C				1665°C				1740°C			
	$V_{N_2}^{Ni}$	V_{Ar}^{Ni}	$\Delta V_{N_2-Ar}^{Ni}$	[%N]	$V_{N_2}^{Ni}$	V_{Ar}^{Ni}	$\Delta V_{N_2-Ar}^{Ni}$	[%N]	$V_{N_2}^{Ni}$	V_{Ar}^{Ni}	$\Delta V_{N_2-Ar}^{Ni}$	[%N]
3-2	87.06	86.87	0.19	0.0005	86.23	85.54	0.69	0.0017	—	—	—	—
3-3	86.97	88.83	0.14	0.0004	86.16	85.96	0.14	0.0004	—	—	—	—
3-5	87.13	86.76	0.37	0.0009	85.74	85.28	0.46	0.0012	84.26	83.80	0.46	0.0012
3-7	89.61	89.42	0.19	0.0005	88.21	88.03	0.18	0.0005	86.23	86.44	0.19	0.0005

V : ml at N.T.P.

定した結果は 0.0015%N であった。

Table 4 でも hot volume $V_{N_2}^{Ni}$ は V_{Ar}^{Ni} より常に大きい、その差 $\Delta V_{N_2-Ar}^{Ni}$ は ΔV_{He-Ar} のような傾向は認められない。これは Ni の窒素溶解度が皆無でないため、 $\Delta V_{N_2-Ar}^{Ni}$ をすべて窒素溶解度とみなすと Table 4 のとおりである。これらの値は本法の測定精度の限界をこえるため、再現性は良くないが、反応管 No.1 では間接法による値に大体一致した結果が得られた。しかし反応管 No. 3 による結果は低値を示す。これは溶融 Ni の窒素吸収量が hot volume $V_{Ar}^{Ni}=85\sim 90$ ml に比較して十分無視し得るほど少ないため、また、このことは Table 3 の溶鉄の窒素溶解度測定結果において、hot volume が大きくなるほど測定値の相対誤差が見掛け上小さく認められたことと一致する。

(5) 上述の検討では試料約 50 g 一定にして測定したが、hot volume 測定にあたり試料重量の大小による熱容量の差が窒素溶解度に影響する可能性も考えられ

Table 5. Effect of weight of liquid iron on the solubility of nitrogen in liquid iron using reaction chamber No. 1.

a)

Heat No.	Fe wt., g	[%N]		
		1610°C	1672°C	1735°C
SM-N-10	25	0.0469	0.0475	0.0481
SM-N-11	75	0.0459	0.0466	0.0477

b)

Heat No.	Fe wt., g	[%N]		
		1610°C	1672°C	1735°C
SM-N- 2	50	0.0452	0.0457	0.0468
SM-N- 4	50	0.0469	0.0473	0.0479
SM-N- 6	50	0.0461	0.0466	0.0473
SM-N- 7	50	0.0468	0.0476	0.0486
SM-N- 9	50	0.0451	0.0457	0.0464
SM-N-12	50	0.0461	0.0467	0.0473
SM-N-18	50	0.0459	0.0466	0.0478
SM-N-19	50	0.0452	—	—
SM-N-21	50	0.0460	0.0463	0.0463
Mean value $\pm \sigma$		0.0459 ±0.0007	0.0466 ±0.0009	0.0473 ±0.0007

る。それ故、反応管 No. 1 を用い、鉄試料 25 g と 75 g について窒素溶解度を測定した。Table 5 に示すように、試料 25 g では 75 g の場合より窒素溶解度はわずかに大きい、いずれも数多い 50 g の測定値の偏差内にあるので、反応管 No. 1 を用いる限り試料 25~75 g の間には影響が認められない。

3.2 間接法の検討

従来、溶鉄の窒素溶解度が SIEVERTS の法則に従わないという報告⁷⁾³²⁾があるので、まず N₂-Ar 混合ガス中の窒素定量法を検討¹⁹⁾し、P_{N₂} を変えて溶鉄の窒素溶解度を測定した。その結果、P_{N₂} 0.04~1.0 atm の範囲で測定した溶鉄の窒素溶解度は SIEVERTS 則に従う。また P_{N₂} 0.044, 0.409, 1.0 atm で測定した試料中の酸素はいずれも約 10 ppm を示した。SIEVERTS 則に従わないという報告は全て間接法による研究であり、その理由としては凝固試料中の窒素定量法と混合ガス中の窒素定量法⁸⁾に欠点が認められるが、さらに使用するガス中の微量酸素の除去が不十分なためと考えられる。

4. 溶鉄および溶融鉄合金の窒素溶解度

窒素が窒化物を生成せずに溶鉄に溶解する反応式は(1)式で示され、また溶鉄については SIEVERTS の法則が成立するので、溶鉄中窒素の無限希薄溶液に窒素の活量の基準をとれば、平衡定数 K は(2)式で示される。

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

$$K = a_N / \sqrt{P_{N_2}} = [\%N] / \sqrt{P_{N_2}} \dots\dots\dots (2)$$

また溶融合金については次のように表される。

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

$$= f_N^j \cdot [\%N'] / \sqrt{P_{N_2}} \dots\dots\dots (3)$$

$$K' = [\%N'] / \sqrt{P_{N_2}} \dots\dots\dots (4)$$

ここで [%N'] は合金系の窒素溶解度、f_N^j は窒素の活量係数におよぼす j 成分の影響であり、次式で表される。

$$\log f_N^j = \log K - \log K' = \log [\%N] - \log [\%N'] \dots\dots\dots (5)$$

4.1 溶鉄の窒素溶解度

SIEVERTS 法と間接法による測定結果を Table 5, Table 6 および Fig. 3 にそれぞれ示す。また log K と 1/T の関係を求めると次式のようになる。

$$\log K = -400/T - 1.126 \pm 0.0006$$

$$\Delta G^\circ = 1830 + 5.17T \pm 0.003T$$

(SIEVERTS' method)

$$\log K = -518/T - 1.063 \pm 0.0004$$

$$\Delta G^\circ = 2370 + 4.85T \pm 0.002T$$

(Sampling method)

両測定法の結果は実験誤差の範囲でよく一致してお

Table 6. Solubility of nitrogen in liquid iron by sampling method.

1 580°C		1 630°C		1 680°C		1 730°C	
Heat No.	[%N]	Heat No.	[%N]	Heat No.	[%N]	Heat No.	[%N]
AN 4	0.0450	AN 7	0.0463	AN 9	0.0465	AN 10	0.0471
AN 5	0.0455	AN 8	0.0461	AN 13	0.0466	AN 14	0.0485
AN 6	0.0460	AN 12	0.0472	AN 18	0.0478	AN 19	0.0473
AN 11	0.0454	AN 17	0.0460	AN 20	0.0471	—	—
AN 15	0.0455	—	—	—	—	—	—
AN 16	0.0451	—	—	—	—	—	—
Mean value	0.0454	0.0464	0.0470	0.0476			
	±0.0004	±0.0005	±0.0005	±0.0005			

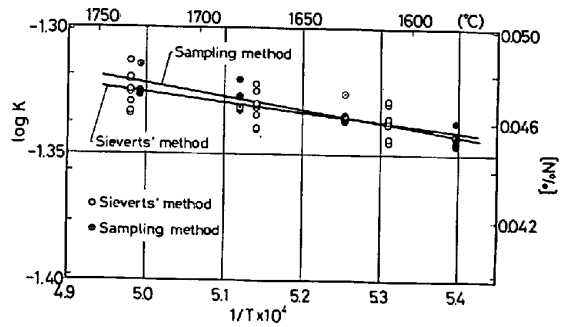


Fig. 3. Solubility of nitrogen in liquid iron under an atmospheric pressure.

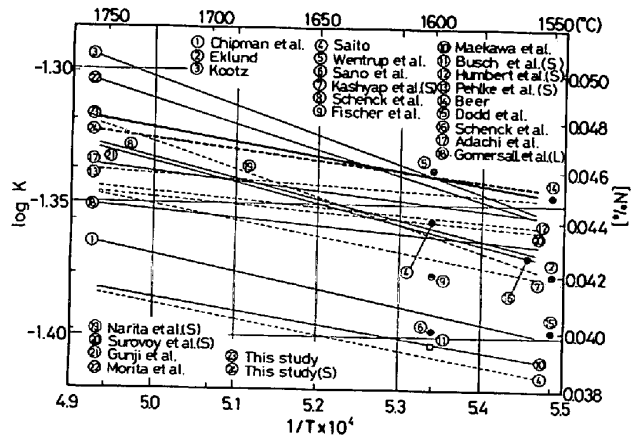


Fig. 4. Solubility of nitrogen in liquid iron by SIEVERTS' method (S) (----, □) and sampling method (—, ⊙).

り、1600°Cにおける窒素溶解度は SIEVERTS 法では 0.045₈%N、間接法では 0.045₇%N である。しかしながら、hot volume をできるだけ小さくして測定した SIEVERTS 法による結果は間接法の結果より温度依存性がわずかに小さい。これは前述の検討結果と同じ傾向である。したがって、測定した温度範囲でわずかではあるが、その差が認められることを考慮すると間接法による測定結果が信頼できるものとする。

溶鉄の窒素溶解度に関する既往の主な研究結果を Table 7 に総括し、Fig. 4 に比較する。SIEVERTS 法では水冷二重壁反応管を用い、Ar で hot volume を測定し

Table 7. Comparison of experimental results.

Ref.	Investigator	Year	Experimental conditions					log K Temp. dependency	[%N] at 1600°C	
			Sample Wt., g	Heating	Crucible	Reaction tube	Hot volume			P_{N_2} , mmHg
20)	SIEVERTS & ZAPP	1935	50	Induction	Al_2O_3	Silica	V_{N_2} 55ml at 1600°C	760	1540	0.031 (1540°C)
1)	VAUGHAN & CHIPMAN	1939	75	"	Al_2O_3	Silica		20	1600~1660	0.041
21, 22)	KARNAUKHOV & MOROZOV	1947	50	"	"	Silica	V_{N_2} 55ml at 1600°C	760	1550~1750	0.0521
2)	SAITO	1949	100~200	"	"	MgO	V_{Ar} 95~130ml	50~760	1540~1850	0.039
3)	KASHYAP & PARLEE	1958	16~103	"	"	Al_2O_3	V_{H_2} 60ml	760	1600	0.0426
4)	BUSCH & DODD	1960	100	"	"	"	Pythagoras, Water cooling	760	1540~1700	0.0395
23)	HUMBERT & ELLIOTT	1960	100	"	"	"	V_{Ar} 60~70ml	760	1550~1775	0.0438
24)	PEHLKE & ELLIOTT	1966	100	"	"	"	Vycor, Water cooling	760	1550~1700	0.0451
25)	TURNOK & PEHLKE	1966	24~68	"	"	"	Vycor, Water cooling	760	1550~1750	0.045
26)	NARITA & MAKINO	1971	20~50	"	"	"	Pyrex, Water cooling	50~760	1550~1750	0.0435
27)	SUROVOY et al.	1964	25~75, 50	"	"	CaO, Al_2O_3	Silica, Water cooling	760	1610~1735	0.044
	This study									0.0458
a) SIEVERTS' method										
Ref.	Investigator	Year	Experimental conditions					log K Temp. dependency	[%N] at 1600°C	
			Sample wt., g	Heating	Crucible	Sampling	Analysis			P_{N_2} , mmHg
28)	CHIPMAN & MURPHY	1935	49~101	Induction	Al_2O_3	"	Vacuum fusion	735~743	1540~1760	-0.98
29)	EKLUND	1940		Induction	"	"	Kjeldahl, N.T.	760	1550~1700	0.042 (1550°C)
30)	BRICK & CREEVEY	1941		Kryofol f.	"	"	Vacuum fusion	760	1550~1750	0.088 (1580°C)
5)	KOITZ	1949	50	Induction	MgO	"		300~760	1560~1750	0.046
6)	WENTRUP & REIF	1949	600	Tammann f.	Al_2O_3	"		760	1550~1700	0.046
7)	KASAWATSU & MATOBA	1957	40	Induction	MgO	"		30~1750	1560~1740	0.044
31)	SANO & MINOWA	1957	25~30	"	Al_2O_3	"		160~760	1600	0.044
9)	FEDOTOV & SAMARIN	1958	70	Tammann f.	"	"		100~760	1550~1700	0.044
8)	SCHENCK et al.	1959	4600~4900	Induction	MgO	"		50~760	1600	0.042
32)	FISCHER & HOFFMANN	1960	125	"	Al_2O_3	"		95~760	1600~1700	0.042
33)	MAEKAWA & NAKAGAWA	1960	800	"	MgO	"		760	1550	0.042
34)	BEER	1961	50	"	Al_2O_3	"		30~3040	1560	0.045 (1550°C)
35)	DODD & GOKERN	1962	5000	"	MgO	"		30~714	1570	0.040 (1550°C)
36)	SCHENCK et al.	1966	100	"	Al_2O_3	"		760	1600~1700	0.0426 (1560°C)
37)	ADACHI, MORIYA & WADA	1966	100	"	"	"		30~714	1600~1700	0.0447
38)	COMERSALL et al.	1968	100	"	"	"		760	1530~1780	-1.21
39)	MORITA et al.	1971	800~1000	"	"	"		760	1600~1700	-0.93
40)	GUNJI, SUDO & ISHIKAWA	1973	100	"	"	"		760	1550~1730	-0.95
41)	MORITA & KUNISADA	1977	100	"	"	"		760	1600~1700	-0.841
42)	KAWASAKI et al.	1979	100	"	"	"		760	1570~1650	-0.942
43)	LEEWIS & MCLEAN	1979	100	"	"	"		30~745	1600	0.0433
	This study		40	"	"	"		34~760	1580~1735	-1.063
b) Sampling method										
N. T. : Neutralization titration, P : Photometric method										

た結果は 1600°C の窒素溶解度が 0.044~0.046%N の範囲に入り、間接法による値と一致している。これら本研究の検討結果¹¹⁾¹⁶⁾¹⁸⁾を基に学振製鋼第 19 委員会は PEHLKE と ELLIOTT²⁴⁾ による測定結果を推奨値⁴⁴⁾とした。しかしながら、1600°C の窒素溶解度が比較的良好一致しても、温度依存性は各研究者間で必ずしも一致し

ていない。成田ら²⁶⁾の結果を除き、SIEVERTS 法で水冷二重壁反応管を用いた測定結果は間接法の結果に較べ、いずれも温度依存性が小さい。中でも推奨値の温度依存性が特に小さいことは再検討すべきことを示唆していると考えられる。

Table 8. Solubility of nitrogen in liquid Fe-O alloys.

1 580°C				1 580°C			
Het No.	Cru.	[%O]	[%N]	Heat No.	Cru.	[%O]	[%N]
P-10	MgO	0.044	0.047 ₂	10-34	MgO	0.022	0.045 ₀
P- 8	MgO	0.052	0.045 ₃	10-13	MgO	0.027	0.045 ₂
Q-10	MgO	0.055	0.047 ₁	10-33	MgO	0.030	0.046 ₃
P-12	MgO	0.058	0.046 ₃	10-12	MgO	0.038	0.047 ₂
Q- 8	MgO	0.059	0.046 ₃	10-32	MgO	0.040	0.046 ₀
P- 6	MgO	0.061	0.047 ₀	10-31	MgO	0.046	0.045 ₃
Q-12	MgO	0.064	0.046 ₄	9-304	MgO	0.057	0.045 ₅
P-15	MgO	0.069	0.046 ₀	9-303	MgO	0.070	0.047 ₂
Q- 5	MgO	0.072	0.046 ₁	9-302	MgO	0.081	0.046 ₂
S- 1	MgO	0.072	0.045 ₃	9-301	MgO	0.100	0.046 ₀
Q-15	MgO	0.076	0.045 ₇	10-64	Al ₂ O ₃	0.062	0.045 ₇
R-12	MgO	0.077	0.047 ₀	10-63	Al ₂ O ₃	0.063	0.046 ₃
P- 4	MgO	0.081	0.047 ₈	10-41	Al ₂ O ₃	0.063	0.044 ₉
Q- 4	MgO	0.083	0.045 ₆	10-42	Al ₂ O ₃	0.065	0.045 ₃
R-10	MgO	0.084	0.046 ₇	10-43	Al ₂ O ₃	0.066	0.046 ₀
R- 8	MgO	0.088	0.048 ₀	10-62	Al ₂ O ₃	0.067	0.046 ₆
Q- 3	MgO	0.101	0.045 ₁	10-61	Al ₂ O ₃	0.068	0.046 ₄
R- 6	MgO	0.101	0.048 ₁	6-14	CaO	0.021	0.045 ₅
R-16	MgO	0.102	0.045 ₇	6-13	CaO	0.026	0.045 ₈
P- 2	MgO	0.104	0.046 ₂	6-12	CaO	0.033	0.046 ₃
A P-12	Al ₂ O ₃	0.050	0.047 ₀	6-11	CaO	0.040	0.045 ₉
A P- 4	Al ₂ O ₃	0.060	0.046 ₅				
A P- 8	Al ₂ O ₃	0.062	0.046 ₉				
A P- 4	Al ₂ O ₃	0.078	0.045 ₃				

1 630°C				1 680°C			
Heat No.	Cru.	[%O]	[%N]	Heat No.	Cru.	[%O]	[%N]
10-84	MgO	0.066	0.047 ₁	5-222	MgO	0.045	0.047 ₁
10-83	MgO	0.094	0.047 ₉	5-221	MgO	0.056	0.048 ₅
10-74	MgO	0.100	0.046 ₃	5-194	MgO	0.081	0.047 ₅
10-73	MgO	0.105	0.047 ₇	5-193	MgO	0.088	0.047 ₅
10-82	MgO	0.105	0.048 ₁	5-192	MgO	0.101	0.049 ₀
10-72	MgO	0.112	0.046 ₃	5-191	MgO	0.149	0.048 ₃
10-71	MgO	0.121	0.048 ₃	5-162	Al ₂ O ₃	0.113	0.047 ₄
10-81	MgO	0.123	0.048 ₁	5-154	Al ₂ O ₃	0.115	0.047 ₂
4-132	Al ₂ O ₃	0.098	0.045 ₇	5-163	Al ₂ O ₃	0.117	0.047 ₇
4-131	Al ₂ O ₃	0.106	0.046 ₅	5-153	Al ₂ O ₃	0.118	0.049 ₁
				5-152	Al ₂ O ₃	0.123	0.046 ₈
				5-161	Al ₂ O ₃	0.125	0.049 ₈
				5-151	Al ₂ O ₃	0.130	0.050 ₀

4.2 熔融鉄合金系の窒素溶解度

(1) Fe-N-O 系：本系では窒素気流中で試料を溶解し、Fe₂O₃ を添加して 1580°C に保持し、2 h 間隔に 2~12 h の範囲で窒素溶解度を測定した。その結果¹¹⁾、酸素濃度により 2~6 h でほぼ平衡に達するが、測定値のばらつきが大きいため溶解時間を 6~12 h、1580°~1680°C の範囲で再測定⁴⁵⁾した。測定結果を Table 8 と Fig. 5 に示す。再測定した値のばらつきも大きい、溶鉄中の酸素は窒素溶解度をわずかに増加させる。また Table 9 に従来報告された値と比較して示す。

$$\log f_N^0 = -0.12[\%O] < 0.12\%O$$

$$\ln f_N^0 = -7.2N_0 < 0.005N_0$$

(2) Fe-N-S 系：硫黄は酸素と同様、界面活性元素であるので、まず 4~12 h に亘り 4 h 間隔で合金中の窒

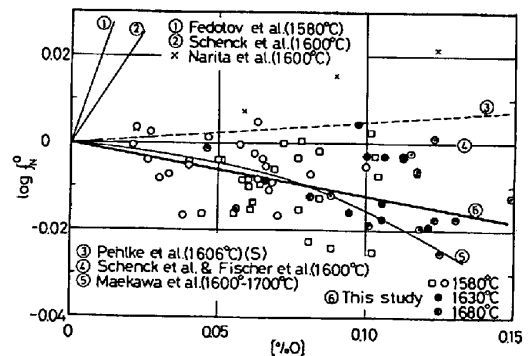


Fig. 5. Effect of oxygen on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron. (S) : SIEVERTS' method.

Table 9. Interaction parameter of nitrogen in liquid iron alloys.

Element	Investigator	Ref.	e_N^j	ϵ_N^j	Ranges
O	SCHENCK et al.	46	1.0	66.6	0.12% O, 1600°C
	SCHENCK et al.	8	0.0	0.71	1600°C
	MAEKAWA & NAKAGAWA	47	-0.16	-9.83	0.1% O, 1600°~1650°C
	FEDOTOV & SAMARIN	9	-0.19	-11.8	0.14% O, 1600°~1700°C
	PEHLKE & ELLIOTT	24	0.05	4.01	0.15% O, 1606°C, (S)
	FISCHER & HOFFMANN	32	0.0	0.71	1600°C
	NARITA & MAKINO	26	0.147	10.4	0.21% O, 1600°C, (S)
	WADA, GUNJI & WADA	48	-0.14	-9.94	0.20% O, 1900°C, (L)
	TAKANO et al.	49	0.0	0.71	0.33% O, 1750°~2000°C, (L)
	This study		-0.12	-7.2	0.12% O, 1580°~1680°C
S	SCHENCK et al.	46	0.013	2.14	1.2% S, 1600°C
	SCHENCK et al.	8	0.0	0.43	2.7% S, 1600°C
	NARITA & MAKINO	26	0.137	18.5	0.35% S, 1600°C (S)
	This study		0.007	1.35	4% S, 1580°C
Se	SCHENCK et al.	8	0.0	0.41	1.5% Se, 1600°C
	This study		0.006	1.57	4% Se, 1580°C
Te	This study		0.07	127.6	0.6% Te, 1580°C

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

Table 10. Solubility of nitrogen in liquid Fe-S alloys.

1 580°C			1 580°C		
Heat No.	[%S]	[%N]	Heat No.	[%S]	[%N]
NS 302	0.50	0.044 ₅	NS 272	2.35	0.043 ₄
NS 301	0.54	0.045 ₁	NS 271	2.53	0.043 ₁
NS 242	0.88	0.044 ₂	*NS 9	2.65	0.043 ₄
NS 241	0.98	0.044 ₀	*NS 8	2.77	0.043 ₂
NS 1	1.05	0.044 ₃	NS 3	3.14	0.042 ₅
*NS 283	1.41	0.044 ₉	*NS 277	3.32	0.043 ₇
*NS 282	1.45	0.044 ₇	*NS 276	3.34	0.043 ₇
*NS 281	1.65	0.044 ₅	*NS 275	3.47	0.043 ₈
NS 7	1.67	0.043 ₆	NS 6	3.86	0.042 ₄
*NS 291	1.68	0.043 ₄	*NS 4	3.92	0.042 ₂
*NS 292	1.73	0.044 ₄	*NS 5	3.92	0.042 ₅
*NS 293	1.74	0.044 ₃	NS 285	4.32	0.041 ₈
*NS 2	1.90	0.044 ₁			

* FeS was added to liquid iron saturated with nitrogen

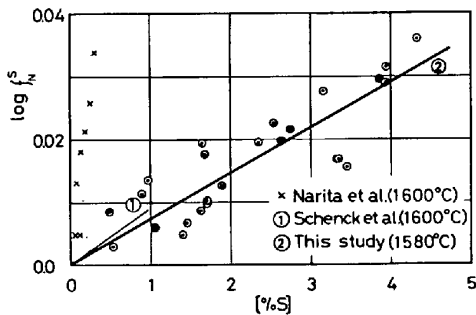


Fig. 6. Effect of sulphur on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron at 1580°C.

Table 11. Solubility of nitrogen in Fe-Se alloys.

1 580°C			1 530°C		
Heat No.	[%Se]	[%N]	Heat No.	[%Se]	[%N]
NSe 274	0.30	0.045 ₅	NSe 101	2.45	0.044 ₇
NSe 272	0.37	0.044 ₆	*NSe 10	2.46	0.044 ₀
NS 271	0.43	0.045 ₅	*NSe 141	2.66	0.043 ₆
NSe 1	0.73	0.044 ₇	NSe 4	2.86	0.043 ₇
*NSe 3	0.80	0.045 ₀	NSe 8	3.07	0.044 ₀
NSe 293	1.13	0.044 ₂	*NSe 9	3.16	0.043 ₂
NSe 292	1.32	0.044 ₃	NSe 113	3.22	0.043 ₃
NSe 291	1.44	0.043 ₉	NSe 112	3.26	0.043 ₃
NSe 5	1.83	0.044 ₃	NSe 111	3.35	0.043 ₅
*NSe 7	2.32	0.043 ₉	NSe 143	3.76	0.043 ₀
*NSe 6	2.36	0.044 ₀	NSe 142	4.04	0.043 ₄

* Se was added to liquid iron saturated with nitrogen

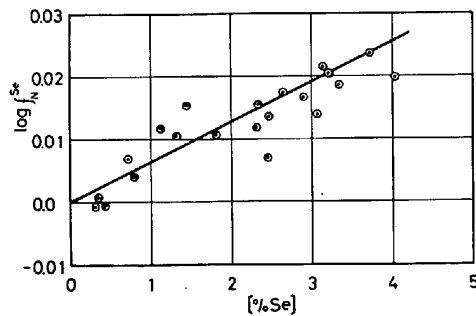


Fig. 7. Effect of selenium on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron at 1580°C.

窒素溶解度を測定した⁵⁰⁾。その結果、本系では 4 h で十分平衡に達していたので、次に溶解時間を 4 h として Fe-

Table 12. Solubility of nitrogen in Fe-Te alloys.

1 580°C			1 580°C		
Heat No.	[%Te]	[%N]	Heat No.	[%Te]	[%N]
NTe 123	0.007	0.045 ₃	*NTe 121	0.05 ₅	0.045 ₅
NTe 82	0.008	0.045 ₅	NTe 14	0.05 ₈	0.044 ₉
*NTe 93	0.008	0.045 ₂	NTe 133	0.06 ₂	0.045 ₄
NTe 103	0.008	0.045 ₄	*NTe 122	0.07 ₂	0.044 ₆
NTe 112	0.008	0.045 ₂	NTe 24	0.08 ₅	0.044 ₉
NTe 113	0.008	0.044 ₉	NTe 131	0.12 ₃	0.044 ₉
NTe 83	0.009	0.045 ₂	*NTe 13	0.13 ₃	0.044 ₃
NTe 81	0.01 ₂	0.045 ₃	*NTe 12	0.37 ₀	0.043 ₄
NTe 132	0.02 ₃	0.043 ₃	*NTe 22	0.55 ₉	0.041 ₄
NTe 111	0.05 ₁	0.044 ₇			

* Te was added to liquid iron saturated with nitrogen

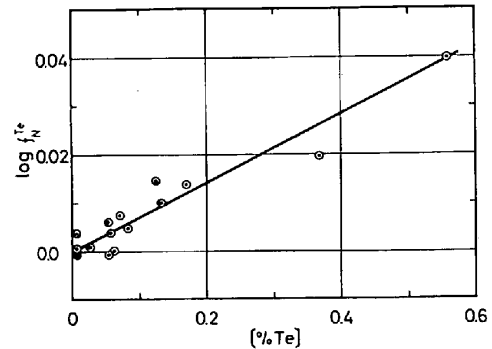


Fig. 8. Effect of tellurium on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron at 1580°C.

S系を測定し、測定結果を再確認した。Table 10 および Fig. 6 に示すように、硫黄は窒素溶解度をわずかに減少させる。

$$\log f_N^S = 0.007[\%S] < 4\%S$$

$$\ln f_N^S = 1.37N_S < 0.06N_S$$

従来の研究結果を Table 9 に比較した。成田ら²⁶⁾は SIEVERTS 法で測定し、 $d \log f_N / d[\%S] = e_N^S = 0.137$ を得ている。このような値を得た原因は、溶鉄または FeS 合金中の酸素が硫黄と反応してガスを生成し、見掛け上、窒素吸収量が著しく減少したためと推論される。

(3) Fe-N-Se 系：本系についても溶解時間を 4, 8, 12 h で窒素溶解度を測定した⁵⁰⁾。Se は蒸気圧の高い元素であるが、溶鉄中の Se の蒸発減少は僅かであり Fe-Se 系は 4 h で平衡に達しているため、溶解時間を 4 h にして本系の測定を繰返した。測定結果を Table 11 および Fig. 7 に示すが、Se は溶鉄の窒素溶解度をわずかに減少させ、その割合は硫黄の場合と同程度である。

$$\log f_N^{Se} = 0.006[\%Se] < 4\%Se$$

$$\ln f_N^{Se} = 1.6N_{Se} < 0.028N_{Se}$$

(4) Fe-N-Te 系：Te は Se と同様に蒸気圧の高い元素であるが、溶鉄中の Te は Se と異なり 6~12 h の溶解で大部分が蒸発して 0.2% 以下になる。したがって、Te 添加後、30 min 間隔で 6 h に亘り見掛け

の平衡到達時間を検討した結果、3 hではほぼ見掛けの平衡に達することがわかった。測定中、ほぼ平衡に達していると思われる値を Table 12 と Fig. 8 に示す。測定が困難なため大部分が 0.2%Te 以下であり、Te 蒸気の影響も考えられるが、Te は窒素溶解度を減少させる。

5. 結 言

ガス溶解度測定に採用される SIEVERTS 法と間接法について、溶鉄の窒素溶解度を測定することにより、測定上の問題点を検討した。それぞれ改良した結果、両測定法による 1600°C の窒素溶解度はよく一致したが、温度依存性を考慮すると間接法による測定が望ましく、その結果を次に示す。

$$\log K = -518/T - 1.063 \pm 0.0004$$

$$\Delta G^\circ = 2370 + 4.85T \pm 0.002T$$

また、その間接法により溶鉄の窒素溶解度におよぼす V_A 族元素の影響を求め、Table 9 に示す結果を得た。

終わりに、当時、学部学生として研究遂行に協力された大同特殊鋼・吉田浩二修士および川崎製鉄・安野元造学士に深く感謝します。

文 献

- 1) J. C. VAUGHAN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 140 (1940), p. 224
- 2) 斎藤恒三: Sci. Rep. RITU, A-1 (1949), p. 411, 日本金属学会誌, B-14 (1950), p. 28, 東北大学選研彙報, 5 (1949), p. 33
- 3) V. KASHYAP and N. PARLEE: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 86
- 4) T. BUSCH and R. A. DODD: 同上, 218 (1960), p. 488
- 5) T. KOOTZ: Arch. Eisenhüttenw., 15 (1941), p. 77
- 6) H. WENTRUP and O. REIF: 同上, 20 (1949), p. 359
- 7) 笠松 裕, 的場幸雄: 鉄と鋼, 45(1959), p. 100
- 8) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and H. GRAF: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 533
- 9) V. P. FEDOTOV and A. M. SAMARIN: Doklady Akad. Nauk, SSSR., 122 (1958), p. 597
- 10) 野崎洋彦, 萬谷志郎, 不破 祐, 的場幸雄, 小野健二: 鉄と鋼, 49(1963), p. 1450, 50(1964), p. 468
- 11) 不破 祐, 萬谷志郎, 石井不二夫: 学振 19 委-No. 7686 (昭和39年12月)
- 12) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 277 (1963), p. 844
- 13) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1393, 54(1968), p. 19
- 14) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1443
- 15) 石井不二夫, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 60 (1974), S52
- 16) 不破 祐, 萬谷志郎, 石井不二夫: 学振 19 委-No. 8032 (昭和41年2月)
- 17) 理化学辞典(玉虫文一ら編)(1971) [岩波書店]
- 18) 不破 祐, 萬谷志郎, 石井不二夫: 学振 19 委-No. 8127 (昭和41年5月)
- 19) 石井不二夫, 不破 祐: 学振 19 委-No. 9097 (昭和45年5月)
- 20) A. SIEVERTS and G. ZAPP: Z. Phys. Chem., A172 (1935), p. 314
- 21) M. M. KARNAUKHOV and A. N. MOROZOV: Bulk de L'Academie de Science de URSS, 6 (1947), p. 735, Brucher Translation No. 2029
- 22) A. N. MOROZOV: 鋼中の水素と窒素 (1968 年度版) [日ソ通信社]
- 23) J. C. HUMBERT and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 1076
- 24) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: 同上, 218 (1960), p. 1088
- 25) P. H. TURNOCK and R. D. PEHLKE: 同上, 236 (1966), p. 1540
- 26) 成田貴一, 牧野武久: 神戸製鋼所, 研究報告, 中研第 2087 号 (1968)
- 27) Yu. N. SUROVOY, G. N. OKOROKOV, and S. A. NEFYDOVA: The 3rd Japan-USSR Joint Symp. on Phys. Chem. of Met. Process., (1971), p. 67
- 28) J. CHIPMAN and D. W. MURPHY: Trans. Met. Soc. AIME, 116 (1935), p. 179
- 29) L. EKLUND: Jernkont. Ann., 123 (1935), p. 545
- 30) R. M. BRICK and J. A. CREEVY: Metals Tech., 7 (1940), Tech. Pub., No. 1165
- 31) 佐野幸吉, 蓑輪 晋: 日本金属学会誌, 21 (1957), p. 569
- 32) W. A. FISCHER and A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 215
- 33) 前川静弥, 中川義隆: 鉄と鋼, 46(1960), p. 748
- 34) S. Z. BEER: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 2
- 35) R. A. DODD and N. A. GOKCEN: 同上, 221 (1961), p. 233
- 36) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and H. HEINEMANN: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 593
- 37) 足立 彰, 森田善一郎, 和田 淳: 学振 19 委-No. 8134 (昭和41年5月)
- 38) D. W. GOMERSALL, A. McLEAN, and R. G. WARD: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1309
- 39) 森田善一郎, 蜂須賀邦男, 岩永祐治, 足立 彰: 日本金属学会誌, 35 (1971), p. 831
- 40) K. GUNJI, K. SUDŌ, and E. ISHIKAWA: The 4th Japan-USSR Joint Sym. on Phys. Chem. of Met. Process., (1973), p. 185
- 41) 森田善一郎, 国定京治: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1663
- 42) 川崎正之, 徳田昌則, 大谷正康: 東北大学選研彙報, 35(1979), p. 99
- 43) K. G. LEewis and A. McLEAN: Canadian Met. Quart., 18 (1979), p. 333
- 44) 学振製鋼第 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値,

-
- p. 157 (1968年度版) [日刊工業新聞社]
- 45) 石井不二夫, 不破 祐: 学振 19 委-No. 8843 (昭和43年12月)
- 46) H. SCHENCK, M. G. FROBERG, and H. GRAF: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 673
- 47) 前川静弥, 中川義隆: 鉄と鋼, 46(1960), p.1438
- 48) 和田春枝, 郡司好喜, 和田次康: 日本金属学会誌 32 (1968), p. 831
- 49) 高野勝利, 今村元昭, 斎藤恒三: 東北大学選研究報, 27 (1971), p. 139
- 50) 不破 研, 萬谷志郎, 石井不二夫: 学振 19 委-No. 7838 (昭和40年5月)
-