

溶鉄中の窒素，水素の相互作用係数に及ぼす 諸元素の影響について

大谷正康* 三本木貢治*

The Effects of Alloying Elements on the Interaction Parameter of Nitrogen and Hydrogen in Liquid Iron. By Masayasu OHTANI and Koji SANBONGI.

Physico-chemical behavior of alloying elements in molten iron has become the subject of numerous investigations during the past 25 years. Consequently, the mutual effects of elements dissolved in the iron-rich solutions, such as Fe-C-X, Fe-N-X, Fe-H-X, Fe-O-X and Fe-S-X where X represents an alloying element, have gradually come to be better understood.

Thermodynamic interaction parameter $\epsilon_N^{(X)}$, i. e., $\epsilon_N^{(X)} = \partial \ln r_N / \partial N_X$ where r_N is the activity coefficient and N_X is the mole fraction of component X is critically examined by using the solubility data already published by many researchers. It has been found that the interaction parameter $\epsilon_N^{(X)}$ and the atomic number of the alloying element follows a regular periodic pattern.

The relation between $\epsilon_H^{(X)}$ and the atomic number of alloying element has been also considered. (Received Nov. 10, 1961)

1. 緒 言

酸素，水素，窒素などの溶鉄に溶解したガス成分は造塊およびそれ以後の加工工程を通じ製品の良否を決定する重要因子である。

窒素を例にとれば Austenite 安定剤，高温強度の増加元素として注目され，また Austenite 結晶粒度に大きな影響をあたえる。このように窒素は鋼質に大きな影響をもつので精錬過程において，その含有量を低下あるいは増加して調整する必要がある。このためには溶鉄中の窒素の溶解度の測定，あるいは添加元素のある場合の窒素の活量係数の変化など化学熱力学的研究が必要である。さらに現場操業に類似する多元鉄溶液中の窒素の溶解度もこれら基礎熱力学的因子の組合せにより近似的に推定しうる現況である。

過去長年月に亘り蓄積されたこの方面の研究成果からその大綱を窺い知ることが出来るようになった。その全貌を知るにはさらに今後の研究に俟たなければならないが，いまこれまでの研究成果を顧み単独に行われた諸家の結果を整理統合し，系統化を試みた。溶鉄中の水素の溶解度に関してはいままで実験例は少ないが，一つの試みとして考察を加えた。

2. 窒素の飽和溶解度に関する従来の測定結果

従来までに諸家によつて報告された結果を2元系，3元系に分け，添加元素の原子番号順に整理する。

1) Fe - N 2 元系

Sieverts¹⁾ が Fe - N 2 元系の N₂ 吸収量をとりあつかつて以来数多くの研究者^{2)~38)} によつて本系の測定が行われた。

純鉄の窒素, 水素吸収量と温度の関係を示したものが第1図である。

固体状態では吸収量は少ないが, 熔融状態において急激に増加することがわかる。かかるガス

第1表 純鉄中の窒素飽和溶解度 (P_{N₂} = 1atm. 1600°C)

% N	N ₂ cc/100g Fe	著 者	年	測定方法
0.040	32.0	Chipman, Murphy ⁴⁾	1935	I
0.032		Sieverts, Zapf ³⁾	1935*	I
0.0425		Eklund ⁵⁾	1939	II
0.041	30.4	Vaughan, Chipman ⁶⁾	1939	I
0.038		Brick, Creevy ⁷⁾	1940	I
0.046	36.8	Kootz ⁸⁾	1941**	II
0.040	31.2	Taylor, Chipman ⁹⁾	1942	I
0.0521		Karnaukhov, Morozov ¹⁰⁾	1947	II
0.039		斎藤 ¹¹⁾	1949	I
0.044		斎藤 ¹¹⁾	1949	II
0.046		Wentrup, Reif ¹²⁾	1949	II
0.040		佐野, 襄輪 ¹³⁾	1957	II
0.044		笠松, 的場 ¹⁴⁾	1957	II
0.042		Kashap, Parlee ¹⁵⁾	1958	I
0.037		Schenck, Froberg, Graf ¹⁶⁾	1958	II
0.050		Fedotov, Samarin ¹⁷⁾	1958	II
0.0396	35.0	前川, 中川 ¹⁸⁾	1958	II
0.0895		Busch, Dodd ¹⁹⁾	1958	I
0.0438		Humbert, Elliott ²⁰⁾	1958	I
0.0451 ± 0.0007		Pehlke, Elliott ²¹⁾	1959	I

* 1530°C ** 1580°C I : 直接法 II : 間接法

吸収量の測定方法としては Sieverts Method と Sampled Method に大別される。本稿では前者を直接法, 後者を間接法と呼称する。

- 1) Sieverts, A.: Zeit. phy. Chem. **77** (1911), 591. : **155** (1931), 299.
- 2) Sawyer, C. B.: Trans. A.I.M.E. **69** (1923), 798.
- 3) Sieverts, A. and G. Zapf: Zeit. phy. Chem. **172** (1935), 314.
- 4) Chipman, J. and D. W. Murphy: Trans. A.I.M.E. **166** (1935), 179.
- 5) Eklund, L.: Jern Kontorets Annaler. **123** (1939), 545. 未見.
- 6) Vaughan, J. C. and J. Chipman: Trans. A.I.M.E. **140** (1940), 224.
Metals Technology, Oct. 1939.
- 7) Brick, R. M. and J. A. Creevy: Metals Technology, **7** (1940), Tech. Pub.
- 8) Kootz, T.: Archiv Eisenhüttenw. **15** (1941), 77.
- 9) Taylor, C. R. and J. Chipman: Trans. A.I.M.E. **154** (1943), 228.
- 10) Karnaukhov, M. M. and A. N. Morozov: Bull. de L'academie des Sciences de URSS. 1947.
No. 6. 735. Brutcher Translation No. 2029.
- 11) 斎藤恒三: Sci. Rep. RITU, **A-1** (1949), 411.: 金属誌, **B-14** (1950), 1.
- 12) Wentrup, H. and O. Reif: Archiv Eisenhüttenw., **20** (1949), 359.
- 13) 佐野幸吉, 襄輪晋: 金属誌, **21** (1957), 569.
- 14) 的場幸雄, 笠松裕: 学振19委, 4510. (1957).
笠松 裕, 的場幸雄: 鉄鋼, **45** (1959), 100.
- 15) Kashap, V. and N. Parlee: Trans. A.I.M.E. **212** (1958), 86.
- 16) Schenck, H., M. G. Froberg and H. Graf: Archiv Eisenhüttenw., **29** (1958), 673.
- 17) Fedotov, V. P. and A. M. Samarin: Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. **122** (1958), 597.
- 18) 前川静弥, 中川義隆: 鉄鋼, **46** (1960), 748.
- 19) Busch, T. and R. A. Dodd: Trans. A.I.M.E. **218** (1960), 488.

1600°C, 1気圧の N₂ 気流中で各研究者によつて決定された窒素飽和溶解度を示すと第1表となる。初期の段階では合金鉄の中に窒素は最高どの位まで溶解するかを知るために飽和溶解度を測定したが、現在ではその他に第3元素の入つた場合の影響が、この系の飽和溶解度を知ることによつて次式により容易に推定し得ることがわかつたので、盛んに多元系の飽和溶解度の測定が行われている。すなわち飽和溶解度より有効な熱力学的因子が導かれる。

$$\epsilon_N^{(X)} = \frac{\partial \ln r_N}{\partial N_X} = - \left(\frac{\partial \ln N_N}{\partial N_X} \right)_{a_N = 1}$$

$$e_N^{(X)} = \frac{\partial \log f_N}{\partial (\%X)} = - \frac{\partial \log [\%N]}{\partial (\%X)} \quad \dots(1)$$

$\epsilon_N^{(X)}$; 相互作用母係数

r_N ; N の活量係数 (ラウール基準)

$e_N^{(X)}$; 相互作用助係数

f_N ; N の活量係数 (ヘンリー基準)

参考のために表にあげた結果を方法別によつて大別し、その平均をとると

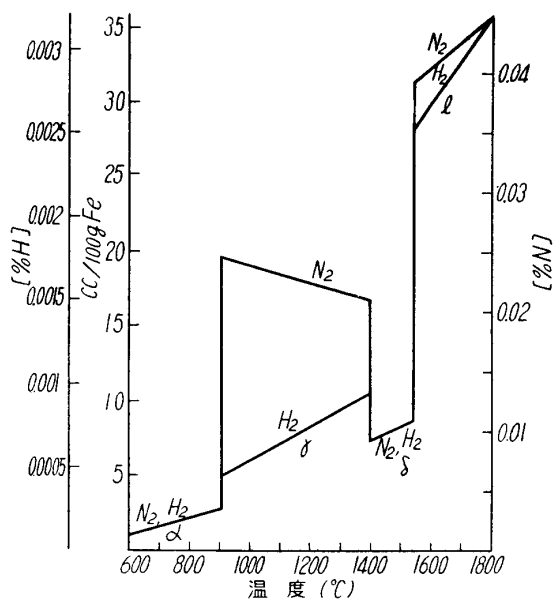
直接法……… $[\%N] = 0.040$ (第I法)

間接法……… $[\%N] = 0.044$ (第II法)

上のごとく第II法によるものが約10%高い吸収量を示している。試料の差異、個人誤差などのためにこの平均をとること自体に疑問はある

が、同一試料につき直接、間接法で測定を行つた齋藤¹¹⁾の結果ともよく一致することから、間接法による方が大きい値を示すことは是認されるものと思われる。その原因に種々の因子が考えられるが、その詳細については今後の研究に俟たなければならない。また試料の溶解中蒸発金属の凝着、それによるガスの吸着温度分布の変化などの誤差が考えられる。

一方間接法では凝固時のガス放出の有無、試料採取法などの誤差がある。

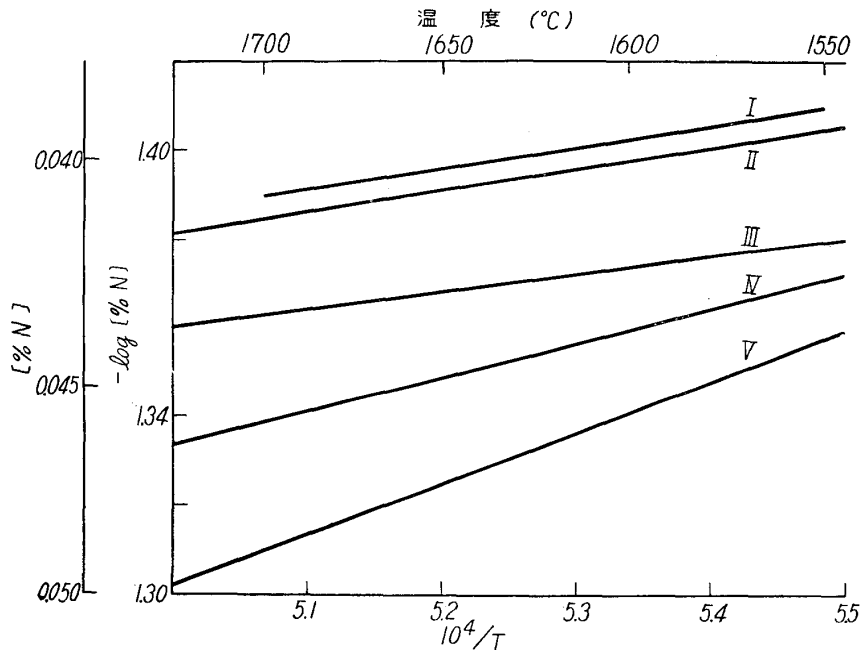


第1図 純鉄の窒素，水素吸収量と温度の関係

20) Humbert, J. C. and J. F. Elliott: *ibid.*, **218** (1960), 1076.
 21) Pehlke, R. D. and J. F. Elliott: A.I.M.E. Annual Meeting, Feb. 1960.
 22) Saito, T.: *Sci. Rep. RITU. A-2* (1950), 909.
 23) 的場幸雄, 笠松裕: *学振19委*, 5107 (1958).
 24) Chipman, J.: *J. Iron Steel Inst.*, **180** (1955), 97.
 25) 的場幸雄, 不破祐: *学振19委*, 5593 (1959).
 26) Fischer, W. A. and A. Hoffmann: *Archiv. Eisenhüttenw.*, **31** (1960), 215.
 27) Schenck, H., M. G. Froberg and H. Graf: *ibid.*, **30** (1959), 533.
 28) 前川静弥, 中川義隆: *鉄鋼*, **46** (1960), 1438.
 29) 前川静弥, 中川義隆: *鉄鋼*, **46** (1960), 972.
 30) Kurochkin, K. T., P. V. Gel'd and V. I. Yavoiskii: *Doklady. Akad. Nauk. S. S. S. R.* **84** (1952), 329. 未見.
 31) Langenberg, F. C.: *Trans. A.I.M.E.* **206** (1956), 1099.
 32) Langenberg, F. C. and M. J. Day: *Elect. Furnace Steel Proceeding. A.I.M.E.* **15** (1957), 7.
 33) Mosgowoi, W. S. and A. M. Samarin: *Akad. Nauk. S.S.S.R.* (1957), 589.
 34) 齋藤恒三, 川合保治, 栗野邦夫: *選研彙*, **5** (1949), 33.
 35) Ohtani, M. and N. A. Gokcen: *Trans. A.I.M.E.* **218** (1960), 537.
 36) Pehlke, R. D. and J. F. Elliott: *ibid.*, **218** (1960), 1088.
 37) 武井格道, 吉田秋登, 渡辺司郎, 高倉一馬: *鉄鋼*, **46** (1960), 1299. 講演概要.
 38) Dodd, R. A. and N. A. Gokcen: *Trans. A.I.M.E.* **221** (1961), 233.
 25), 35) は集録

前川, 中川により考案された試料採取法はこれらの誤差原因を極小にする点で優れたものと思われる. 窒素分析方法は真空溶融法, アンモニア蒸溜法の2つに大別される.

$P_{N_2} = 1 \text{ atm}$ における窒素飽和濃度の関係を第2図に示す. 諸家による N 溶解度と温度の関



第2図 Fe-N 2 元系の窒素溶解度と温度の関係

- I : 前川, 中川
- II : Chipman
- III : Kashap, Parlee
- IV : Schenck および共同研究者
- V : Kootz

係は次の通り.

$$[\%N] = 1.2 \times 10^{-5}T + 0.0171 \quad (\text{前川, 中川})^{18)}$$

$$\log K = -\frac{767}{T} - 0.95 \quad (\text{Schenck et al})^{16)}$$

$$\log K (= [\%N] f_N / \sqrt{P_{N_2}}) = -\frac{815}{T} - 0.819 \quad (\text{笠松, 的場})^{14)}$$

以上のごとく温度による飽和濃度は各実験者によつて必ずしも一致していない現状である. Fe-N 2 元系の実測値は一致しないが, Fe-N-X 3 元系では夫々相対的な溶解度の差を問題とするのでこの場合は原点 (Fe-N 2 元系の一定温度の窒素溶解度) は必ずしも一致しなくてもよい. 溶鉄に窒素が溶解する場合の平衡式および平衡恒数を次のごとく表わすことができる.

$$\frac{1}{2}N_2 = \underline{N} \quad \dots\dots\dots (2)$$

Pehlke & Elliott²¹⁾によればこの反応の遊離エネルギー, ΔF° を次のごとく報告している.

$$\Delta F^\circ = 860 + 5.70T \pm 60 \text{ cal/g mole.}$$

(2) 式の平衡恒数は, $K = [\%N] f_N / \sqrt{P_{N_2}}$

ここに K ; 平衡恒数, f_N ; 窒素の活量係数

これまでは $f_N = 1$ として Sieverts の法則に従うという結果が多かつた. 笠松, 的場¹⁴⁾あるいは極く最近の Fisher & Hoffmann²⁶⁾ の実験結果によれば, $f_N \approx 1$ で Sieverts の法則に従わ

ない結果が報告されている． f_N と $[\%N]$ の関係はそれぞれ次式で表わされる．

$$\log f_N = 1.97 [\%N] \quad (\text{笠松, 的場})^{14)}$$

$$\log f_N = 3.3 [\%N] \quad (\text{Fischer, Hoffmann})^{26)}$$

2) Fe - X - N 3 元系

3 元系の従来までの測定結果を原子番号順にのべる．

1 H, 2 He, 3 Li, 4 Be, 5 B, 測定なし． 元素記号のまえの数字は原子番号を表わす．

6 C

本系は Eklund⁵⁾ により最初報告され, Kootz⁸⁾ が引続き測定しているが, Pehlke & Elliott²¹⁾ はこれらの結果を次のように計算している．

$$\log f_N^{(C)} = 0.14 [\%C] \quad 5)$$

$$= 0.13 [\%C] \quad 8)$$

その後斎藤²²⁾, 笠松, 的場²³⁾, Schenck および共同研究者¹⁶⁾, 前川, 中川¹⁸⁾, Pehlke & Elliott²¹⁾ らの報告がある．

比較のためこれらの結果をまとめると次のようになる．

$\log f_N^{(C)}$	文献番号	備考
$= 0.135 [\%C] (6.79)^*$	22)**	1450~1550°C
0.13 (6.43)	24)	1600°C
0.147 (7.28)	23)	1566~1682°C
0.125 (6.18)	16)	
0.135 (6.79)	18)	
0.25 (12.3)	21)	
0.147 (7.28)	5)	
0.13 (6.43)	8)	21) の論文より
0.117 (5.8)	16)	

* () 内の数字は相互作用母係数を示す．計算式 $\epsilon_N^{(X)} = \frac{M_X}{0.243} e_N^{(X)}$ による．

** 斎藤²²⁾ のデータを基にして Pehlke & Elliott²¹⁾, 前川, 中川¹⁸⁾ はそれぞれ 0.135 [%C], 0.0024 [%C] と算出している．

7 N

本系はいわば 2 元系で既述した笠松, 的場¹⁴⁾, Fischer & Hoffmann²⁶⁾ の結果は次の通り．両者以外の測定者の結果はいずれも $f_N = 1$ すなわち $e_N^{(N)} = 0$ である．

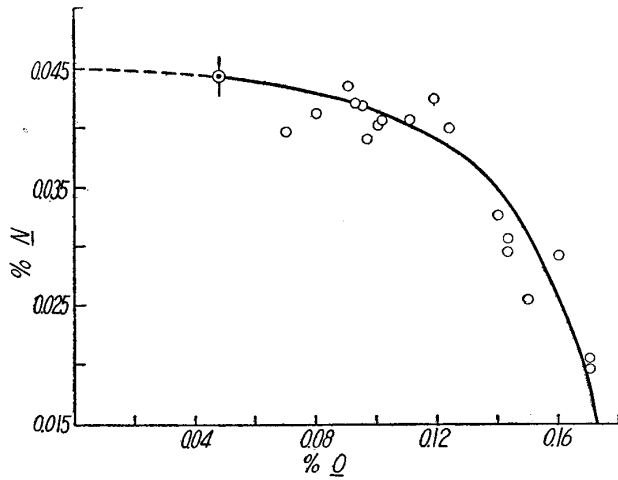
$$\log f_N^{(N)} = 1.9 [\%N] \quad (110) \quad 14)$$

$$3.3 \quad (190) \quad 26)$$

8 O

Schenck¹⁶⁾ らは $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$, 1600°C において酸素濃度と窒素溶解度の関係を測定し, 第 3 図に示す結果を報告した．すなわち [%O] = 0.05 で [%N] = 0.044, 最大酸素濃度 0.17% に亘り測定し, 0.17 [%O] に対して 0.019~0.020 [%N] を得た．酸素を含まない純鉄の溶解度として 0.045 [%N] をとり相互作用助係数 $e_N^{(O)} = 1$ を与えた．その後の報告²⁷⁾ で O と同一グル

プに属する Se 添加の実測をし, Se は影響がない結果を得て, 再び O 添加の実験を繰返しその影響はないとのべている.



第 3 図 窒素溶解度に及ぼす酸素の影響

相前後して Fedotov & Samarin¹⁷⁾の測定さらに前川, 中川²⁸⁾, Pehlke & Elliott²¹⁾の実測がある.

これまでの結果を一括して次に示す.

$\log f_N^{(O)}$	文献番号	備考
=1.0 [%O]	(6.59)	16)
0.00	(0)	27)
1.9	(125)	17)
0.05	(3.3)	21)
-0.19	(-12.5)	28) 0.05~0.15 [%O]

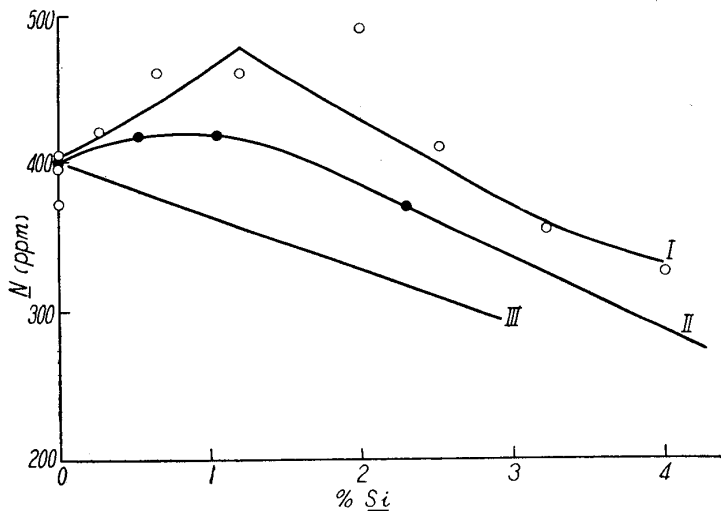
1600~1700°C

9 F, 10 Ne, 11 Na, 12 Mg 測定なし.

13 Al

Eklund⁵⁾, Pehlke & Elliott²¹⁾ さらに前川, 中川²⁸⁾ らの報告は次の通り. 前川, 中川は $\log f_N^{(Al)}$ と Al 濃度は直線関係を示さず 8%以下では下式を与えている. (28参照) Al 添加により窒素溶解度は減少し従つて相互作用助係数は正值を示す.

$\log f_N^{(Al)}$	文献番号	備考
-0.0103 [%Al] (-1.14)	5)	
+0.0025 (0.28)	21)	
$0.009 [\%Al]^2 + 0.008 [\%Al] - 0.11$	28)	Al < 8% 1700°C



第 4 図 Fe-Si 系の窒素溶解度に及ぼす Si の影響
 I : Vaughan & Chipman (1600~1660°C)
 II : 佐野, 義輪 (1600°C)
 III : 前川, 中川 (1600°C)

14 Si

Vaughan & Chipman⁶⁾, 佐野, 義輪¹³⁾ らによると第 4 図のごとく Si 約 2%までは窒素溶解度は増加しそれ以下では減少すると報告している. また斎藤³³⁾らも微量Siの存在により窒素の溶解度がいちじるしく増加するとのべている. Ohtani & Gokcen³⁵⁾は最も新しいデータ³⁶⁾を基にして 1600°C, 1 atm N₂ の条件の下では Si₃N₂ という Si の窒化物は不安定なものであると報告した.

前川, 中川¹⁸⁾によつて本系の実測, Pehlke & Elliott²¹⁾, あるいは Schenck²⁷⁾ らの実測によれば極大値は認められず Si の増加と共に窒素の溶解度は減少することが報告されている.

窒素の溶解度は減少することが報告されている.

$\log f_N^{(Si)}$	文献番号	備考
$= -0.038 (-4.38)$	6)	
0.125 (14.4)	17)	
$-0.03 (-3.45)$	13)	
0.048 (5.5)	18)	Si < 4 %
0.065 (7.48)	27)	
0.047 (5.4)	21)	

15 P

Kootz⁸⁾ の測定があるが，Schcnck¹⁶⁾ らはその実測結果から次式を与えている．

$$\log f_N^{(P)} = 0.045 [\%P] \quad (5.75) \quad 16)$$

16 S

Schcnck¹⁶⁾ らの研究があり，最初は $\log f_N^{(S)} = 0.03 [\%S]$ と報告したが，その後の研究²⁷⁾ では S の影響はないと報告している．

$\log f_N^{(S)}$	文献番号
0.013 [%S] (1.72)	16)
0 (0)	27)

17 Cl, 18 Ar, 19 K, 20 Ca, 21 Sc 測定なし．

22 Ti

極く最近前川，中川²⁸⁾の実測が報告された．その結果は次の通り．

$\log f_N^{(Ti)}$	文献番号	備考
$= -0.63 [\%Ti] (-12.45)$	28)	Ti < 0.3%, 1700°C

23 V

Brick & Creevy⁷⁾ は1気圧で液相線より 50°C 高い温度で実測し 13.5 [%V] で 0.65 [%N]，21.6 [%V] に対し 1.03 [%N] を得ている．さらに佐野，襄輪¹³⁾，Kashyap & Parlee¹⁵⁾ また前川，中川²⁹⁾，Pehlke & Elliott²¹⁾ の報告がある．これらの結果を一括して示せば次の通り．

$\log f_N^{(V)}$	文献番号	備考
$= -0.11 [\%V] (-23.1)$	29)	V < 8 %, 1600~1750°C
$-0.105 (-22)$	15)*	
$-0.010 (-2.1)$	21)	
$-0.19 (-40)$	13)	

* 前川，中川²⁹⁾はこの結果を -0.095 ，的場，不破²⁵⁾は $-0.090 (18.9)$ Pehlke & Elliott²¹⁾ は -0.105 と算出している．

24 Cr

数多くの測定がある．まず Brick & Creevy⁷⁾ の測定を始めとして Kootz⁸⁾，Wentrup & Reif¹²⁾，斎藤²²⁾，Kurochkin et al³⁰⁾，佐野，襄輪¹³⁾，Humbert & Elliott²⁰⁾，Pehlke & Elliott²¹⁾，前川，中川²⁹⁾，の実測がある．

$\log f_N^{(Cr)}$	文献番号
$= -0.038 (-8.15)$	7)
$-0.045 (-9.65)$	21)

-0.045 (-9.65)	20)
-0.041 (-8.8)	8)
-0.0385 (-8.28)	12)
-0.0415 (-8.9)	22)*
-0.057 (-12.2)	29)
-0.045 (-9.65)	25)**

* 的場, 不破²⁵⁾は齋藤²²⁾のデータより -0.060 (-12.9) の値を算出

** 的場, 不破²⁵⁾は7), 8), 12), 13) のデータを基にして算出

25 Mn

Wentrup & Reif¹²⁾, 齋藤²²⁾, 前川, 中川¹⁸⁾, Pehlke & Elliott²¹⁾, Dodd & Gokcen³⁸⁾, Beer⁴⁴⁾の実測がある. Langenberg³¹⁾はChipmanが溶鉄中の硫黄について行ったと類似の方法で溶鉄中の窒素の活量係数におよぼす添加元素の影響を算出し窒素溶解度を次式のごとく予測した.

$$1600^{\circ}\text{C} \text{ で } \log f_{\text{N}}^{(\text{Mn})} = -0.025 [\% \text{Mn}]$$

$\log f_{\text{N}}^{(\text{Mn})}$	文献番号	備考
$= -0.020 [\% \text{Mn}] (-4.53)$	18)	Mn < 4%
-0.094 (-21.3)	22)	齋藤のデータより Pehlke & Elliott ²¹⁾ が算出したもの, 的場, 不破 ²⁵⁾ の算出値は -0.018 (-4.08)
-0.0245 (-5.55)	12)	
-0.02 (-4.53)	21)	
-0.025 (-5.66)	32)	
-0.013 (-2.94)	38)	
-0.023 (-5.22)	44)	-0.015 (式より予測した値)

26 Fe

27 Co

Schenck および共同研究者¹⁶⁾, Busch & Dodd¹⁹⁾, Pehlke & Elliott²¹⁾, 前川, 中川²⁹⁾の実測結果を次に示す.

$\log f_{\text{N}}^{(\text{Co})}$	文献番号	備考
$= 0.0072 [\% \text{Co}] (1.75)$	16)	Co < 24%, 1550 ~ 1650
0.005 (1.22)	29)	< 7%, 1600 ~ 1700
0.011 (2.67)	21)	
0.0071 (1.74)	19)	

28 Ni

本系は数多くの測定が行われた. Wentrup & Reif¹²⁾, 齋藤²²⁾, 佐野, 襄輪¹³⁾, Kashyap & Parlee¹⁵⁾, Humbert & Elliott²⁰⁾, Schenck および共同研究者¹⁶⁾, Pehlke & Elliott²¹⁾, 前川, 中川²⁹⁾の実測がある. これらの結果を一括すれば次の通り.

$\log f_{\text{N}}^{(\text{Ni})}$	文献番号	備考
$= 0.002 [\% \text{Ni}] (4.84)$	12)	的場, 不破 ²⁵⁾ の算出値
0.0095 (2.3)	22)*	
0.007 (1.7)	15)	

0.011	(2.64)	20)	
0.010	(2.42)	21)	
0.0104	(2.52)	16)	
0.007	(1.7)	29)	
0.009	(2.18)	31)	
0.004	(0.97)	13)	的場，不破 ²⁵⁾ の算出値

* 的場，不破²⁵⁾の計算は 0.005 (1.21) である。

29 Cu

本系は佐野，襄輪¹³⁾，Schenck および共同研究者¹⁶⁾，Pehlke & Elliott²¹⁾ の測定がある。

$\log f_N^{(Cu)}$		文献番号	備考
=0.0032 [%Cu]	(0.84)	13)	的場，不破 ²⁵⁾ の計算値
0.0023	(0.61)	16)	
0.0092	(2.41)	21)	

30 Zn, 31 Ga, 32 Ge, 測定なし。

33 As

Schenck¹⁶⁾らの実測があるのみである。その結果は次の通り。

$$\log f_N^{(As)} = 0.018 \text{ [%As]} \quad (5.55) \quad 16)$$

34 Se

Schenck²⁷⁾らの実測によれば次の通りである。

$$\log f_N^{(Se)} = 0 \text{ [%Se]} \quad 27)$$

35 Br, 36 Kr, 37 Rb, 38 Sr, 39 Y, 40 Zr, 41 Nb 測定なし。

42 Mo

Mosgowoi & Samarin³³⁾，Kashyap & Parlee¹⁵⁾，Schlenck および共同研究者¹⁶⁾，前川，中川²⁹⁾ Pehlke & Elliott²¹⁾ の実測がある。

$\log f_N^{(Mo)}$		文献番号	備考
= -0.0043 [%Mo]	(-1.7)	16)	
-0.013	(-5.15)	29)	Mo < 7%, 1600~1700°C
-0.0132	(-5.23)	15)	Pehlke & Elliott ²¹⁾ の算出値
-0.011	(-4.36)	21)	

43 Tc, 44 Ru, 45 Rh, 46 Pd, 47 Ag, 48 Cd, 49 In 測定なし。

50 Sn

Schenck および共同研究者¹⁶⁾，Pehlke & Elliott²¹⁾，Karnaukhov & Morozov¹⁰⁾ の実測がありこれらの結果を次に示す。

$\log f_N^{(Sn)}$		文献番号
=0.0023	(1.13)	16)
0.027	(1.32)	10)
0.0071	(3.48)	21)

51 Sb

Sehenck および共同研究者¹⁶⁾の実測結果は次の通り.

$$\log f_N^{(\text{Sb})} = 0.0088 [\% \text{Sb}] \quad (4.42) \quad 16)$$

52 Te, 53 I, 54 Xe, 55 Cs, 56 Ba, 57~71 Rare Earth, 72 Hf 測定なし.

73 Ta

Pehlke & Elliott²¹⁾ の測定結果は次の通り.

$$\log f_N^{(\text{Ta})} = -0.034 [\% \text{Ta}] \quad (-29) \quad 21)$$

74 W

Pehlke & Elliott²¹⁾ の測定結果は次の通り.

$$\log f_N^{(\text{W})} = -0.002 [\% \text{W}] \quad (-1.52) \quad 21)$$

75 Re 以下測定なし.

3) 多元系

Fe に 2 種類以上の元素を添加した場合の窒素の飽和溶解度に及ぼす影響を測定した報告も多い.

Wentrup & Reif¹²⁾ は Ni 5, 15, 20 % 加えたものに, さらに Cr を 20 % まで加えた Fe-Cr-Ni-N 系, あるいは Fe-Cr-Mn-N 系について測定し, Langenberg^{31) 32)} は多元系の窒素の飽和溶解度を予測する試みを発表している. その結果は省略するが, Wagner の求めた式より算出した値と実測値とがかなりよく一致するとのべている.

佐野, 義輪¹³⁾ は Fe-Cr-Ni-N 系について実測を行い, Langenberg³¹⁾ の方法と同様な計算を行い, 実測値は計算結果とかなりよく一致を示すことを報告している.

Kashyap & Parlee¹⁵⁾ は 1~3 [%V], 1~5 [%Mo] を加えた Fe-Mo-V-N 系について実測, 計算値から予測した値と大体一致することを報告し, Mosgowoi & Samarin³³⁾ は Fe-Cr-C-N 系について測定し, Humbert & Elliott²⁰⁾ は Fe-Ni-Co 系の 3 元系全域に亘つて窒素溶解度を測定している. Schenck²⁷⁾ らは Fe-C-Si-N 系, Fe-Cu-Ni-N 系について 1600°C で窒素溶解度を測定し, 熱力学的に誘導される式を用いて計算値と比較している.

第 2 表 Fe-C-Mn-Si-Ni-Cr 系の窒素溶解度 (武井他³⁷⁾)

P_{N_2} (atm)	試料番号	温度 (°C)	[%N] 実測	[%N] 計算
0.5	N 16	1450	0.18	0.22
	N 17	"	0.18	0.19
	N 32	"	0.19	0.20
	N 12	1550	0.16	0.15
	N 31	"	0.18	0.19
0.25	N 20	1450	0.14	0.15
	N 26	1500	0.15	0.16
	N 29	1600	0.13	0.11
	N 21	1650	0.13	0.11

極く最近武井³⁷⁾ らは鋼種 201 系の窒素溶解度を 1450~1650°C の範囲で実測し, さらに統計熱力学的考察により, Fe-C-Mn-Si-Ni-Cr-N 系の窒素溶解度を推定する理論式を誘導し, 極めて興味ある結果を報告している. この誘導式では $P_{N_2} = 1 \text{ atm.}$ のみならず, 任意の圧力で

も計算が可能で $P_{N_2} = 0.5, 0.25 \text{ atm}$ について実測，計算結果がかなりよく一致することを示している．その一例を第2表に示す．

3. 水素飽和溶解度に関する従来までの測定結果

純鉄の水素吸収量と温度の関係はすでに第1図に示した． γ -Fe では窒素吸収量とは異なる挙動を示すが，大体において窒素と同じ挙動を示すことがわかる．

Fe-H 2 元系の熔融状態における水素飽和溶解度はごく最近，前川，中川，梁川⁴⁵⁾，郡司，的場⁴⁶⁾によつて測定された．

それぞれの結果は次の通り．

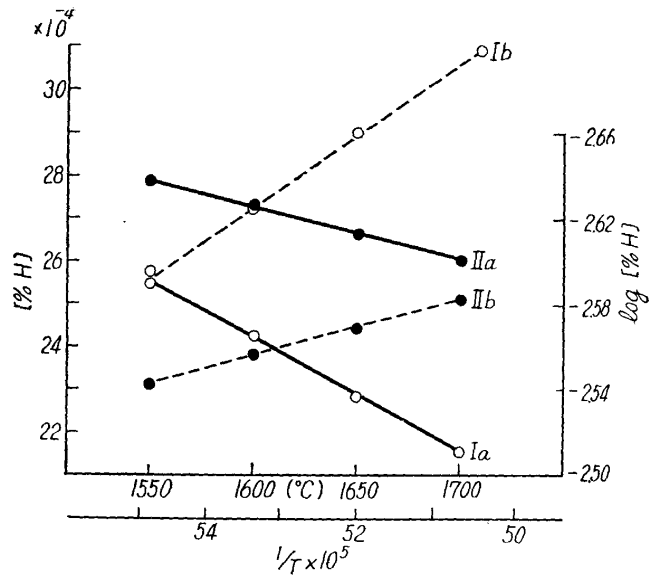
$$\log (\%H/\sqrt{P_{H_2}}) = -880/T - 2.1548 \quad (1570 \sim 1720^\circ\text{C})^{45)}$$

$$\log (\%H) = -2010/T - 1.492 \quad (1600 \sim 1700^\circ\text{C})^{46)}$$

これらの結果を第5図に図示したが，郡司，的場の値は前者に較べて高く，温度係数も多少大きい．

3元系では Liang, Bever & Floe³⁹⁾ が Fe-Si-H 系，Karnaukhov & Morozov⁴⁰⁾ が Fe-Ti-H 系，Busch & Dodd¹⁹⁾ が Fe-Co-H, Fe-Ni-H 系について実測したが，本邦で最近この方面の研究が活潑となり，前川，中川および梁川⁴⁵⁾，郡司，的場⁴⁶⁾による研究が諸種の系について報告された．これらを一括して

第3表に示す．同表に原著者によつて報告されている相互作用助係数を示したが，同表最終欄



第5図 水素飽和溶解度と温度の関係 ($P_{N_2} = 1 \text{ atm.}$)
 I : 的場，郡司(直接法) II : 前川，中川及び梁川(間接法)
 Ia, IIa: $\log [\%H] - 1/T$
 Ib, IIb: $[\%H] - t^\circ\text{C}$

第3表 諸家により報告された相互作用係数

原子番号	元素 (X)	$\epsilon_H^{(X)}$	$\epsilon_H^{(X)}$	文献	$\epsilon_H^{(X)}$ 推定値
6	C	0.05	2.5	45	0.087
13	Al	-0.006	-0.6	45	0.029
14	Si	0.027	3.1	39	0.037
		0.04	4.6	45	
16	S	-0.011	-1.5	45	0.048
22	Ti	-0.2	-39.5	40	-0.184
24	Cr	-0.031	-6.7	45	-0.084
25	Mn	0.04	9.1	45	-0.04
27	Co	0.005	1.2	45	0.001
		0.004	1.0	19	
		0	0	46	
28	Ni	0	0	19	0.002
		-0.0019	-0.5	46	
42	Mo	-0.013	-5.4	45	-0.05

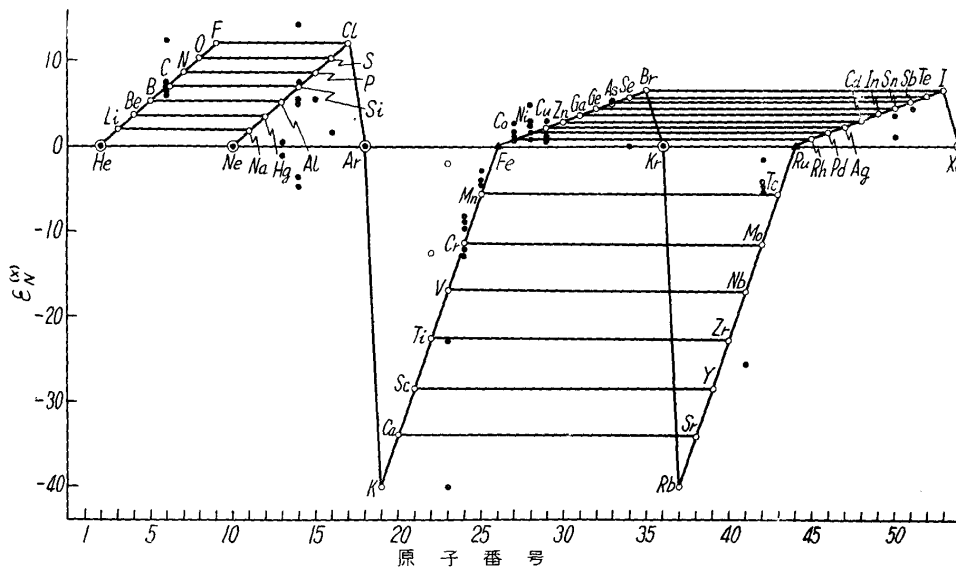
に参考のために筆者らの推定値を併記した．

4. 考 察

以上極めて簡単に従来までに諸家により測定された Fe-N-X, Fe-H-X 系の結果より相互作用係数を第3元素 X の原子番号順に記述したが, これら個々の測定結果の間に系統的な関係はないものだろうか. 筆者ら⁴¹⁾および Ohtani & Gokcen³⁵⁾らはすでに Fe-C-X 系につきその相互作用係数と X 元素の原子番号との間に極めて明確な規則性のあることを示した. 時を同じくして Turkdogan⁴²⁾らにより全く同様の結果が報告され, さらに最近 Schenck⁴³⁾らにより拡張され, 全元素についての関係が発表されるにいたつた.

Fe-C-X 系の考察ですでに触れた通り, C, N は原子番号 6, 7 と相隣り, その構造の類似性が知られ, 溶鉄中において侵入型に鉄格子間に位置することより, Fe-C-X, Fe-N-X 系の溶体の構造上の類似性が考えられ, Fe-N-X 系についても Fe-C-X 系と類似の規則性の存在を予想した.

極く最近までの実測結果を参考にし, 相互作用母係数 $\epsilon_N^{(X)}$ と X 元素の原子番号との関係を予測したものが, 第6図である⁴⁷⁾.



第6図 Fe-N-X 系の相互作用母係数 $\epsilon_N^{(X)}$ と原子番号の関係

● 実測値 ○ 推定値

図中●印は従来までに諸家により測定されたもので, ○印は中性ガスとして溶鉄中に溶解度を持つ

39) Liang, H. M. B. Bever and C. F. Floe: Trans. A.I.M.E. 167 (1946), 395.

40) Karnaukhov, M. M. and A. N. Morozov: Izvestia Akad. Nauk. U.S.S.R. (1948), 1845. Brucher Translation No. 2376.

41) 三本木貢治, 大谷正康: 選研策 11 (1955), 2.

42) Turkdogan, E. T, R. A. Hancock, S. I. Herlitz and J. Dentan: J. Iron steel Inst., 183 (1956), 69.

43) Neumann, F, H. Schenck and W. Patterson: Giesserei, 23 (1959), 1217.

44) Beer, S. Z.: Trans. A.I.M.E. 221 (1961), 2.

45) 前川静弥, 中川義隆, 梁川保雄: 金属学会春季大会 (1961).

46) 郡司好喜, 的場幸雄: 同上

47) Schenck 教授の私信によれば同教授も本図と同様な図面を提案し (未発表), それを基礎にいろいろの系につき補足実験を遂行中の由. 直線の傾斜すなわち $\epsilon_N^{(X)}$ 値に多少のずれはあるが, 大綱において同一であることを附記する.

たず，従つて相互作用母係数としては O と考えられる元素群である．▲印は Fe と同一グループに属す元素群でこれらの元素も影響はないものとした．

長週期に属す諸元素の測定結果は比較的この推定値に一致している．V, Se, Mo は偏差が著しく，V の測定結果は -22 ~ -38 の間を示し，Se は Schenck との交換図面によればほぼ +6 ~ 6.5 の実測結果を得ているようである．Mo も同様に -10 程度の実測値を得ているようであるが，その詳細は不明である．

短週期群に属す諸元素中実測値と推定値の差が著しいのは N, O, Al, Si, S の諸元素である．

N に関しては数多くの測定結果によると $\epsilon_N^{(N)} = 0$ であるが，笠松，的場¹⁴⁾，Fischer & Hoffmann²⁶⁾ らの結果は 110, 190 である．

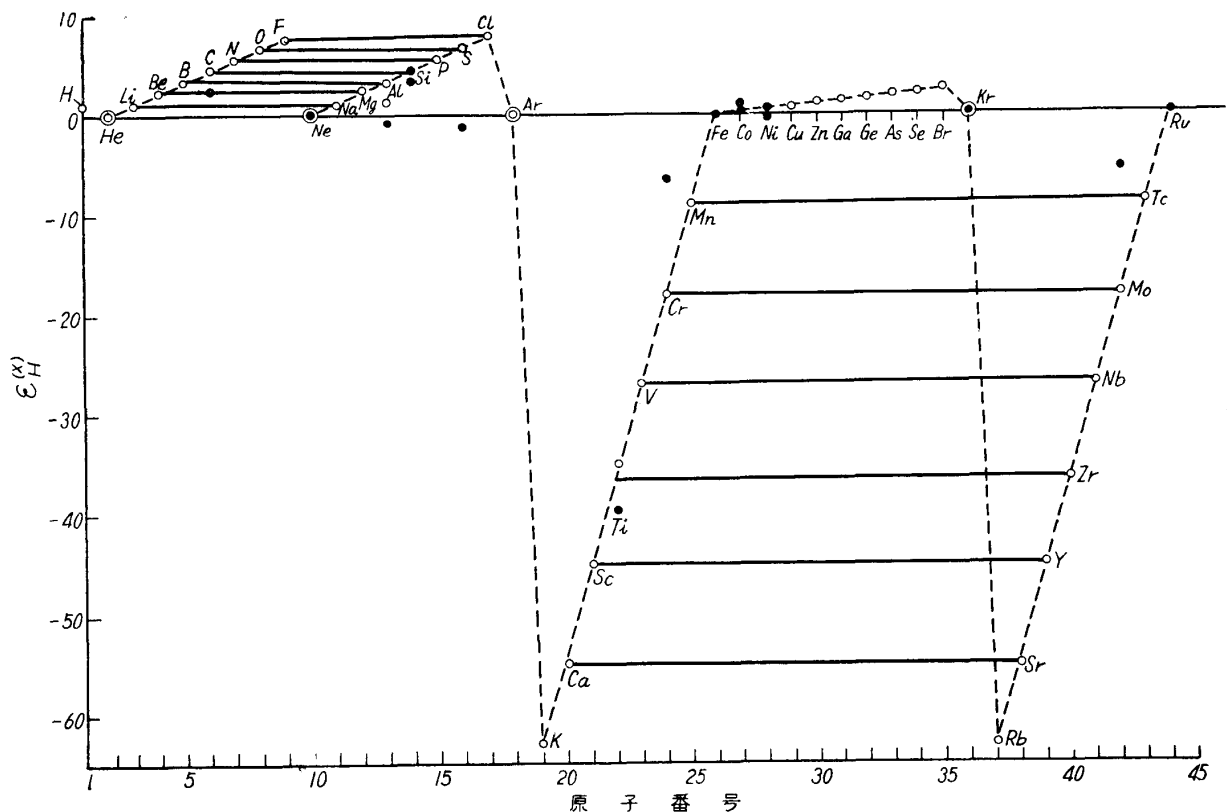
O について前川，中川²⁸⁾により $\epsilon_N^{(O)} = -12.5$ が報告されているが，+66, +125, +3.3 などの正值も報告され，Schenck によれば $\epsilon_N^{(O)} = 11$ の値が示され，規則性を考慮して作図した．

Al の影響について前川，中川²⁸⁾は次式を報告している．

$$\log f_N^{(Al)} = 0.009 (\%Al)^2 + 0.008 (\%Al) - 0.011$$

筆者が Al 4% まで両氏の実測値より算出した値は $\epsilon_N^{(Al)} = 2 \sim 4^{48)}$ となり，筆者の推定値に近い値を示す．

P, S は第2週期の N, O と同一傾向をもつものとして推定した．



第7図 Fe-H-X の相互作用母係数， $\epsilon_H^{(N)}$ と原子番号の関係

● 実測値 ○ 推定値

以上簡単な説明を加えたが，長週期表において 1, 2, 3 週期に属す元素群，および Fe-Ru-

48) 両氏の発表した図面から求めたもので，正確さを欠くかも知れない。

Os を結ぶ VIII 属元素群の右側に属す諸群はいずれも窒素の飽和溶解度を減少させ、従つて相互作用母係数は正值を示す。これに反し、VIII 属元素群の左側に位置する諸元素群は窒素飽和溶解度を増大させ、ために相互作用母係数は負値を示す。

相互作用係数と X 元素の原子番号の間には極めて密接な関係が存在する。

Fe-H-X 系に関しては極く最近までの実測値を含めて全系中10元素の結果が報告されているにすぎず、全系を律するのは無謀かも知れないが、Fe-N-X 系との類似性を考慮して相互作用係数と原子番号との関係の一つの試みとして示したものが第7図である。Al, S および Mn の実測結果は逆の値となつており、今後の考察および測定が俟たれる。

以上は溶銑-溶質間に存在する本質から導かれたものではなく、経験則とでもいふべきものであり、溶液論の発展と相俟ち、統計熱力学的方法による解析⁴⁹⁾などからして今後の理論的解明が期待されるところである。

5. 結 言

数多くの研究者により測定された Fe-N-X 系の窒素飽和溶解度より導かれる相互作用母係数と X 元素の原子番号との間に極めて密接な関係が存在することを提案した。

Fe-H-X 系についても同様に一試案として規則性の存在について報告した。

49) 和田春枝, 齋藤恒三: 選研彙, 17 (1961), 13.