

## (115) 熔融不銹鋼の窒素の溶解度

八幡製鉄所 工博 武井格道・吉田秋登

〃 渡辺司郎・〇高倉一馬

## Solubility of Nitrogen in Liquid Stainless Steel.

Dr. Tadamichi Takei, Akito Yoshida,  
Shiro Watanabe and Kazuma Takakura.

## I. 結 言

オーステナイト系不銹鋼においては、Ni の代りに窒素を含有させることがある。そのため窒素のソースとして窒化 Fe-Cr, または窒化 Mn などを使用されているが、これら窒化物の適切な投入量および投入時期を決定するためには熔鉄の窒素飽和溶解量を知っておく必要がある。またこれら鋼種を鍛造する際、往々にして窒素ガスを放出して鋼塊の性状を悪くすることがある。ガス放出については熔融点上下における溶解度の差、その他についても考慮しなければならないが、さし当り窒素の溶解度を明らかにすることが先決問題と考える。そのため、まず鋼種 A. I. S. I. 201 程度の組成をもつた鋼の熔融状態における窒素の飽和溶解量を実験的に求め、ついで一般熔鋼中の窒素の溶解度を求める計算式を導出する

こととした。

## II. 窒素の溶解度測定実験

石英反応管内にて、MgO 坩堝を用い、A. I. S. I. 201 に相当する成分の元素を配合して（全量 80 g）高周波電気炉にて熔解した。熔解は熔鉄中の酸素を除く目的で水素気流中に行ない、熔落ち後しばらく水素気流中に保持した。のち N<sub>2</sub>, または N<sub>2</sub>+Ar ガスに切り替え、一定温度に保ち、1 時間ごとに 2 回または 3 回、反応管キャップのふたを取りはずし、石英管を挿入して熔鋼を吸上げ、ただちに急冷して窒素分析用の試料とした。

## III. 実験結果および検討

実験結果を Table 1 に示す。

Table 1 より温度と窒素飽和溶解量との関係を図示すると Fig. 1 のごとくで、この実験温度範囲では直線関係をなすものと思われる。この関係は次式で示される。

$$\left. \begin{aligned} P_{N_2} = 1.0 \text{ atm. の場合 } & \underline{N}(\%) = 0.89 - 0.00042t \\ P_{N_2} = 0.5 \text{ " } & \underline{N}(\%) = 0.71 - 0.00034t \\ P_{N_2} = 0.25 \text{ " } & \underline{N}(\%) = 0.43 - 0.00020t \end{aligned} \right\}$$

$t = \text{温度 } ^\circ\text{C} \quad \text{atm.} = \text{atmosphere}$

なお  $\sqrt{P_{N_2}}$  と  $\underline{N}(\%)$  との関係性を求めた結果、Fig. 2 のごとくわずかではあるが窒素含有量が増加す

Table 1. Summary of experimental data.

| No.  | $P_{N_2}$<br>(atm.) | $\sqrt{P_{N_2}}$ | Temp.<br>$^\circ\text{C}$ | N (%)            |              |          |          | Final analysis of metal (%) |      |      |      |       |
|------|---------------------|------------------|---------------------------|------------------|--------------|----------|----------|-----------------------------|------|------|------|-------|
|      |                     |                  |                           | Initial<br>N (%) | After<br>1 h | "<br>2 h | "<br>3 h | C                           | Si   | Mn   | Ni   | Cr    |
| N 9  | 1                   | 1                | 1450                      | 0.15             | 0.28         | 0.29     | 0.28     | 0.10                        | 0.97 | 5.83 | 4.63 | 17.39 |
| N 10 | "                   | "                | "                         | 0.35             | 0.27         | 0.28     |          | 0.06                        | 0.84 | 5.52 | 4.41 | 17.11 |
| N 11 | "                   | "                | 1500                      | 0.15             | 0.27         | 0.27     |          | 0.16                        | 0.92 | 5.33 | 4.44 | 16.83 |
| N 3  | "                   | "                | 1550                      | 0.15             | 0.24         | 0.24     | 0.24     | 0.08                        | 1.12 | 5.18 | 4.49 | 16.97 |
| N 4  | "                   | "                | "                         | 0.35             | 0.25         | 0.24     | 0.23     | 0.03                        | 0.36 | 5.18 | 4.67 | 16.78 |
| N 5  | "                   | "                | 1600                      | 0.15             | 0.23         | 0.23     | 0.23     | 0.02                        | 0.46 | 2.70 | 4.60 | 17.30 |
| N 6  | "                   | "                | "                         | 0.35             | 0.22         | 0.22     | 0.22     | 0.07                        | 1.05 | 4.30 | 4.60 | 17.02 |
| N 7  | "                   | "                | 1650                      | 0.15             | 0.19         | 0.20     |          | 0.06                        | 1.38 | 5.94 | 4.37 | 16.97 |
| N 8  | "                   | "                | "                         | 0.35             | 0.18         | 0.19     |          | 0.01                        | 0.96 | 1.76 | 4.50 | 17.30 |
| N 16 | 0.5                 | 0.71             | 1450                      | 0.15             | 0.22         | 0.22     |          | 0.05                        | 0.67 | 5.14 | 4.32 | 16.65 |
| N 17 | "                   | "                | "                         | 0.35             | 0.21         | 0.19     |          | 0.10                        | 1.00 | 5.75 | 4.26 | 16.55 |
| N 32 | "                   | "                | "                         |                  | 0.20         | 0.20     |          | 0.02                        | 0.98 | 6.01 | 4.59 | 16.61 |
| N 28 | "                   | "                | 1500                      |                  | 0.20         | 0.19     |          | 0.13                        | 1.11 | 4.77 | 4.55 | 16.37 |
| N 12 | "                   | "                | 1550                      | 0.15             | 0.15         | 0.15     |          | 0.06                        | 1.03 | 4.00 | 4.41 | 15.90 |
| N 31 | "                   | "                | "                         |                  | 0.18         | 0.19     |          | 0.11                        | 1.03 | 5.41 | 4.48 | 17.04 |
| N 27 | "                   | "                | 1600                      |                  | 0.17         | 0.17     |          | 0.09                        | 1.14 | 5.58 | 4.54 | 16.88 |
| N 15 | "                   | "                | 1650                      |                  | 0.14         | 0.13     |          | 0.03                        | 1.02 | 4.85 | 4.50 | 16.83 |
| N 20 | 0.25                | 0.5              | 1450                      |                  | 0.15         | 0.15     |          | 0.12                        | 1.02 | 5.40 | 4.69 | 16.55 |
| N 30 | "                   | "                | "                         |                  | 0.16         | 0.15     |          | 0.19                        | 1.18 | 5.50 | 4.47 | 16.44 |
| N 26 | "                   | "                | 1500                      |                  | 0.16         | 0.16     |          | 0.04                        | 1.08 | 5.72 | 4.69 | 16.74 |
| N 18 | "                   | "                | 1550                      | 0.15             | 0.12         | 0.13     |          | 0.11                        | 1.17 | 5.05 | 4.38 | 16.74 |
| N 29 | "                   | "                | 1600                      |                  | 0.12         | 0.11     |          | 0.14                        | 1.11 | 5.10 | 4.44 | 16.56 |
| N 19 | "                   | "                | 1650                      | 0.20             | 0.11         | 0.10     |          | 0.02                        | 1.01 | 4.00 | 4.77 | 16.74 |
| N 21 | "                   | "                | "                         |                  | 0.11         | 0.11     |          | 0.04                        | 1.10 | 4.65 | 4.60 | 16.51 |

るにしたがい活量係数が増加する方向に偏移しているようである。さらに大気中で熔解する場合は  $P_{N_2}=0.79 \text{ atm.}$  であるから、Fig. 2 中の曲線を  $\sqrt{P_{N_2}}=\sqrt{0.79}$  なる線、すなわち  $a-b$  で切ると大気中で熔解した場合の飽和溶解量がわかる。すなわち  $N(\%)=0.81-0.00039t$  で表わされ、 $1,450^\circ\text{C}$  の場合は  $0.25\%$  で温度が  $100^\circ\text{C}$  上昇すると窒素溶解量は約  $0.04\%$  ずつ減少することになる。

#### IV. 理論的考察による窒素溶解度の推定方式

多元系熔鉄の窒素溶解度を推定する方法として、従来 F. C. LANGENBERG<sup>1)</sup>が  $1,600^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2}=1 \text{ atm.}$  の場合につき図式計算法を提出しているが任意の温度、および  $P_{N_2}$  の場合には適用できないので、これらに適用できる方式の算出を試みた。

##### (a) 平衡関係式の誘導

Fe と他の置換型原子  $i, j, \dots$ , 侵入型原子  $i', j', \dots$ , よりなる熔鉄系の自由エネルギー  $G_{\text{liq.}}$  は統計熱力学的につぎの一般式<sup>2)</sup>で与えられる。

$$G_{\text{liq.}} = \sum a_i G_i - \sum a_i \alpha_j \varrho_{ij} + \sum a_i \beta_{j'} \phi'_{ij'} + 1/2 \sum b_{i'} \beta_{j'} \phi''_{i'j'} + kT \ln \left\{ \left( \sum a_i \right) N_0! / \left( a_i N_0 \right)! \left( a_j N_0 \right)! \dots \right\} \cdot \left\{ \left( \sum a_i \right) N_0! / \left( b_{i'} N_0 \right)! \left( b_{j'} N_0 \right)! \right\} \left\{ \left( \sum a_i! - \sum b_{i'} \right) N_0! \right\} \dots \dots \dots (1)$$

ただし  $a_i$  = 置換型原子のモル数 (Mn, Si, Cr, Ni, など)

$b_{i'}$  = 侵入型原子のモル数 (C, N など)

$G_i$  =  $i$  原子 1 モルの自由エネルギー

$N_0$  = Avogadro's number

$\alpha_j = a_j / \sum a_i$ ,  $\beta_{j'} = b_{j'} / \sum a_i$

$\varrho_{i-j}$ ,  $\phi'_{ij'}$ ,  $\phi''_{i'j'}$  = 各原子間の結合エネルギー

今温度  $T^\circ\text{K}$  で Fe, Mn, Si, Cr, Ni ならびに C が  $a, b, c, d, e$  モルおよび  $\alpha$  モルよりなる熔鉄系と圧力  $P_{N_2}$  の窒素ガス,  $f$  モルよりなる系が反応して熔鉄系が  $\beta$  モルの窒素を吸収して平衡に達したとすると、平衡系の自由エネルギーは

$G_{\text{total}} = (f - \beta/2)(G^0_{N_2} + RT \ln P_{N_2}) + G_{\text{liq.}}(a, b, c, d, e, \alpha, \beta)$  で表わされ、その平衡条件は  $\alpha G_{\text{total}} / \alpha \beta = 0$  で与えられる。すなわち

$$\alpha G_{\text{total}} / \alpha \beta = -1/2 G^0_{N_2} + \phi'_{\text{Fe-N}} + x_{\text{Mn}} \Delta \phi'_{\text{Mn-N}} + x_{\text{Si}} \Delta \phi'_{\text{Si-N}} + x_{\text{Cr}} \Delta \phi'_{\text{Cr-N}} + x_{\text{Ni}} \Delta \phi'_{\text{Ni-N}} + x_{\text{C}} \phi''_{\text{C-N}} + x_{\text{N}} \phi''_{\text{N-N}} + RT \ln x_{\text{N}} / (1 - x_{\text{C}} - x_{\text{N}}) \sqrt{P_{N_2}} = 0 \dots \dots \dots (2)$$

ただし  $\Delta \phi'_{\text{Mn-N}} = \phi'_{\text{Mn-N}} - \phi'_{\text{Fe-N}}$ ,  $\dots$ ,

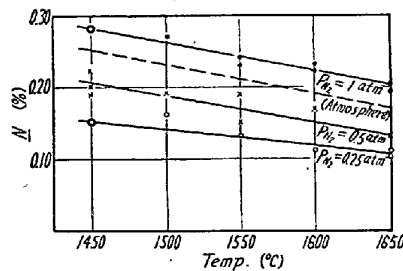


Fig. 1. Relation of nitrogen solubility and temperature.

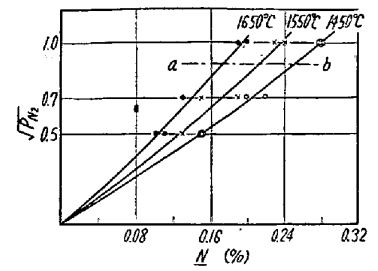


Fig. 2. Relation of nitrogen solubility and  $\sqrt{P_{N_2}}$ .

$$\Delta \phi'_{\text{Ni-N}} = \phi'_{\text{Ni-N}} - \phi'_{\text{Fe-N}}$$

$$x_{\text{Mn}} = b/a + b + c + d + e, \dots, \dots$$

$$x_{\text{N}} = \beta/a + b + c + d + e$$

(2) 式は気相と熔鉄相 (Fe-Mn-Si-Cr-Ni-N) との窒素の平衡関係を示す式である。式中の  $1/2 G^0_{N_2} + \phi'_{\text{Fe-N}}$  および  $\Delta \phi'_{\text{Mn-N}}, \dots, \phi''_{\text{N-N}}$  の値を決定すれば任意の組成および  $N_2$  雰囲気中の熔鉄の窒素溶解度を計算することができる。

##### (b) 係数の決定

##### (1) $\frac{1}{R} \Delta \phi'_{\text{Mn-N}}, \dots, \frac{1}{R} \phi''_{\text{C-N}}$ の決定

熔鉄相中の窒素の Chemical potential  $\mu_{\text{N}}$  は次式で示される。

$$\mu_{\text{N}} = \alpha G_{\text{liq.}} / \alpha x_{\text{N}} = \phi'_{\text{Fe-N}} + x_{\text{Mn}} \Delta \phi'_{\text{Mn-N}} + x_{\text{Si}} \Delta \phi'_{\text{Si-N}} + x_{\text{Cr}} \Delta \phi'_{\text{Cr-N}} + x_{\text{Ni}} \Delta \phi'_{\text{Ni-N}} + x_{\text{C}} \phi''_{\text{C-N}} + x_{\text{N}} \phi''_{\text{N-N}} + RT \ln x_{\text{N}} / (1 - x_{\text{C}} - x_{\text{N}}) \dots \dots \dots (3)$$

また窒素の活量の基準を無限稀釈にとり活量係数を  $f_{\text{N}}$  とすれば  $\mu_{\text{N}} = \phi'_{\text{Fe-N}} + RT \ln f_{\text{N}} \cdot x_{\text{N}}$  であるから

(3) 式は

$$RT \ln f_{\text{N}} = x_{\text{Mn}} \Delta \phi'_{\text{Mn-N}} + x_{\text{Si}} \Delta \phi'_{\text{Si-N}} + x_{\text{Cr}} \Delta \phi'_{\text{Cr-N}} + x_{\text{Ni}} \Delta \phi'_{\text{Ni-N}} + x_{\text{C}} \phi''_{\text{C-N}} + x_{\text{N}} \phi''_{\text{N-N}} - RT \ln (1 - x_{\text{C}} - x_{\text{N}}) \dots \dots \dots (3')$$

$N_2$  の他の溶質との間の  $\epsilon_N^{(i)}$  (相互作用母係数) は、 $\epsilon_N^{(i)} = \alpha \ln f_{\text{N}} / \alpha x_i$  で表わされるから、 $\epsilon_N^{(\text{Mn})} = 1/RT \cdot \Delta \phi'_{\text{Mn-N}}$ ,  $\epsilon_N^{(\text{Si})} = 1/RT \cdot \Delta \phi'_{\text{Si-N}}$ ,  $\dots$ , などとなる。 $\epsilon_N^{(\text{Mn})}$ ,  $\epsilon_N^{(\text{Si})}$ ,  $\dots$ ,  $\epsilon_N^{(\text{C})}$  の値は H. SCHENCK<sup>3)</sup>などが提出している  $1600^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2}=1 \text{ atm.}$  における Fe-N/i 系の  $e_N^{(i)}$  (相互作用助係数) より換算し、さらに  $1/R \cdot \Delta \phi'_{i-N}$  を計算して求めると Table 2 のごとくである。

##### (2) $-1/2 G^0_{N_2} + \phi'_{\text{Fe-N}}$ の決定

つぎに Fe-N 系で熔鉄中に溶解している窒素が気相と平衡している場合 (2) 式はつぎのごとく表わされる。

$$-1/2 G^0_{N_2} + \phi'_{\text{Fe-N}} + x_{\text{N}} \phi''_{\text{N-N}} + RT \ln x_{\text{N}} / (1 - x_{\text{N}}) \sqrt{P_{N_2}} = 0 \dots \dots \dots (4)$$

Table 2. Values of  $\frac{1}{R}\Delta\phi'_{I-N}$  and  $\frac{1}{R}\phi''_{C-N}$ 

| $\frac{1}{R}\Delta\phi'_{Mn-N}$ | $\frac{1}{R}\Delta\phi'_{Si-N}$ | $\frac{1}{R}\Delta\phi'_{Cr-N}$ | $\frac{1}{R}\Delta\phi'_{Ni-N}$ | $\frac{1}{R}\phi''_{C-N}$ |
|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| -10601.2                        | -8241.2                         | -18074.5                        | 4307.9                          | 10844.7                   |

また (3)' 式は  $RT \ln f_N = x_N \phi''_{N-N} - RT \ln(1 - x_N)$  となるから (4) 式は

$$-1/2 \cdot G^0_{N_2} + \phi'_{Fe-N} = -RT(\ln x_N / \sqrt{P_{N_2}} + \ln f_N)$$

他方、熔鉄に窒素が溶解する場合の化学式は  $1/2 \cdot N_2 = N$  とされているので、平衡恒数  $K_N = f_N \cdot x_N / \sqrt{P_{N_2}}$ 、ゆえに  $\ln K_N = \ln f_N + \ln x_N / \sqrt{P_{N_2}}$ 、 $K_N$  の値としての場、笠松<sup>4)</sup> による  $\log K_N = -815/T - 0.819$  なる値を採用すると、 $-1/2 \cdot G^0_{N_2} + \phi'_{Fe-N} = 3742.4 + 10.14T$  となる。

### (3) $\frac{1}{R}\phi''_{N-N}$ の決定

つぎに  $1/R \cdot \phi''_{N-N}$  の値は本実験の  $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$ 、温度  $1550^\circ$ ,  $1600^\circ$ ,  $1650^\circ$  の実験値を利用して平均値  $131610.8$  を求め、これらの値を (2) 式に代入して整理すると、

$$\begin{aligned} & 5.107 + 1/T(1883.4 - 10601.2x_{Mn} - 8241.2x_{Si} \\ & - 18074.5x_{Cr} + 4307.9x_{Ni} + 10844.7x_C \\ & + 131610.8x_N) + \ln x_N / (1 - x_C - x_N) \sqrt{P_{N_2}} \\ & = 0 \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

が得られる。さらに計算を簡便にするため自然対数を常用対数になおし、各成分を重量%で表わした近似式を作るとつぎのごとくである。

$$\begin{aligned} & 0.798 + 1/T(817.8 - 46[\%Mn] - 72[\%Si] \\ & - 82[\%Cr] + 18[\%Ni] + 368[\%C] \\ & + 2172[\%N]) + \log([\%N] / \sqrt{P_{N_2}}) = 0 \dots\dots (5)' \end{aligned}$$

(5) 式、または (5)' 式により任意の温度および  $P_{N_2}$  における Fe-C-Mn-Si-Cr-Ni-N 系の熔鉄の窒素溶解度が計算できる。計算の結果  $P_{N_2} = 0.5 \text{ atm}$  および  $0.25 \text{ atm}$  の場合の実験値とかなり良く一致した。また H. WENTRUP, O. REIF<sup>5)</sup> の  $1600^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$  の三元系の窒素溶解度測定の実験値とも、よく一致していた。

## V. 結 言

(a) 不銹鋼の熔融状態における窒素の飽和溶解量を  $1450^\circ \sim 1650^\circ\text{C}$  にて測定した結果

(1) 窒素の飽和溶解量は温度の上昇とともにほとんど直線的に減少する。

(2) A. I. S. I. 201 程度の組成をもつた熔鋼の窒素溶解度は

大気中にて熔解の場合  $N(\%) = 0.81 - 0.00039t$

$P_{N_2} = 1.0 \text{ atm}$ . " "  $N(\%) = 0.89 - 0.00042t$

$P_{N_2} = 0.5$  " " "  $N(\%) = 0.71 - 0.00034t$

$P_{N_2} = 0.25$  " " "  $N(\%) = 0.43 - 0.00020t$

(b) 統計熱力学的な考察により導かれた平衡理論式に実験値を適用して Fe-C-Mn-Si-Cr-Ni-N 系の熔鉄の窒素溶解度を推定できる計算式を導出した。

## 文 献

- 1) F. C. LANGENBERG: J. Metals (1956), 1099
- 2) 堀川: 鉄と鋼, 44 (1958), 533
- 3) H. SCHENCK, M. G. FROBERG und H. GRAF: Arch. Eisenhüttenw. 29 (1958), 673
- 4) 的場, 笠松: 鉄と鋼, 45 (1959), 100
- 5) H. WENTRUP and O. REIF: Arch. Eisenhüttenw. 20 (1949), 359

## (116) 光電光度計による鋼滓塩基度判定に関する一実験

岩手大学工学部 宮手敏男・○坂上喜一

### An Experiment on Determination of Slag Basicity with a Photo-Electric Photometer.

Toshio Miyate and Kiichi Sakanoue.

## I. 緒 言

鋼滓塩基度をできるだけ迅速正確かつ容易に測定ないし判定する方法について、従来多くの提案や研究が行なわれてきた。しかしそれらはそれぞれ一長一短があり、特別な場合を除いて満足すべき方法はきわめて少ない。この問題について、さきに光電管比色計を利用して好結果を得た報告がある<sup>1)</sup>。

筆者らは塩基度測定法の研究の一部として、前記報告の光電分光光度計による判定法について、2, 3 の実験を試みたのでその結果について報告する。

この実験においては、塩基度は  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  として表すものとする。測定操作の要旨はつぎのとおりである。一定量の鋼滓試料を溶解処理し、その溶液中の  $\text{CaO}$  および  $\text{SiO}_2$  をそれぞれの発色試薬を用いて同時に発色させ、この溶液を光度計にかけて吸光度を測定し、めらか