

# 溶鉄の窒素の溶解度におよぼすチタン、アルミニウム および酸素の影響\*

(溶鉄の窒素の溶解度について—III)

前 川 静 弥\*\*・中 川 義 隆\*\*

## Effect of Titanium, Aluminum and Oxygen on the Solubility of Nitrogen in Liquid Iron.

(Solubility of nitrogen in liquid iron and iron alloys—III)

Shizuya Maekawa and Yoshitaka Nakagawa.

### Synopsis:

The solubilities of nitrogen in liquid Fe-Ti, Fe-Al and Fe-O alloys were measured at 1600~1700°C by the same method as that in report I (Tetsu-to-Hagané, 46 (1960), p. 748).

The results obtained were as follows:

(1) The solubility of nitrogen in the liquid iron was increased with increase of titanium and oxygen contents.

But the solubility was decreased with increase of aluminum content.

(2) The effect of alloying elements on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron was summarized as follows:

$$\left. \begin{aligned} \log f_N^{(Ti)} &= -0.63 \cdot \%Ti \quad Ti < 0.3\% \\ \log f_N^{(Al)} &= +0.009 \cdot \%Al^2 + 0.008\%Al - 0.011 \quad Al < 8\% \\ \log f_N^{(O)} &= -0.19 \cdot \%O \quad O: 0.05 \sim 0.15\% \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} 1700^\circ C \\ 1600 \sim 1700^\circ C \end{array}$$

### I. 結 言

前報<sup>1)2)</sup>に引続き、溶鉄の窒素の溶解度におよぼすチタン、アルミニウムおよび酸素の影響について実験した結果と、第3元素の影響に関する二、三の考察を取纏めて報告する。

### II. Fe-Ti, Fe-Al および Fe-O 系 熔融合金の窒素溶解度ならびにその考察

実験は前に報告せる方法<sup>1)2)</sup>とまったく同様に行なった。

またチタン、アルミニウムの分析は学振鉄鋼迅速分析法、酸素は真空熔融法によつて行なった。

#### (1) 実験結果

(i) Fe-Ti 系熔融合金の窒素溶解度: 本系の熔融合金に合金元素として添加するチタンはスポンジチタン (99.5%) を用いた。チタン含有量約 0.30% までの Fe-Ti 系熔融合金の窒素溶解度を Fig. 1 に示した。

すなわち、チタン量の増加とともに窒素の溶解度はきわめて顕著に増大している。本系の熔融合金はチタンの蒸

発が顕著であり、その含有量の規正が非常に困難である。そのうえ、低温においては熔湯中にチタンの窒化物が浮遊し、熔鉄と二相になって存在する。したがつて実験はほかの合金系に比較し困難

が多かつたが、1700°C の高温においては図に示すごとく比較的ばらつきの少ない結果が得られた。また、本系は大体 100 分程度で飽和量に達している。

(ii) Fe-Al 系熔融合金の窒素溶解度: 本系の熔融合金に合金元素として添加したアルミニウムは純度99%の線状のものをを用いた。

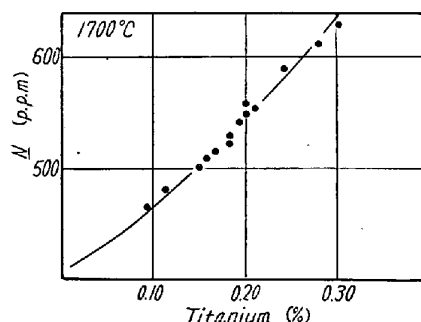


Fig. 1. Effects of titanium content on the solubility of nitrogen in iron.

\* 昭和 35 年 4 月本会講演大会にて発表

\*\* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究所, 理博

本系は Fe-Ti 系の場合と同様に低温において窒化物が浮遊し坩堝の壁付近に、熔鉄とは別の相をなして存在する。このため実験が困難でとくに低温においてはこの 2 相の分離が充分に行なわれず、試料採取などが不可能などの難点があつた。このため低温では充分自信のある結果が得られなかつたが、1700°C の高温では Fig. 2 に示すごとき結果を得た。

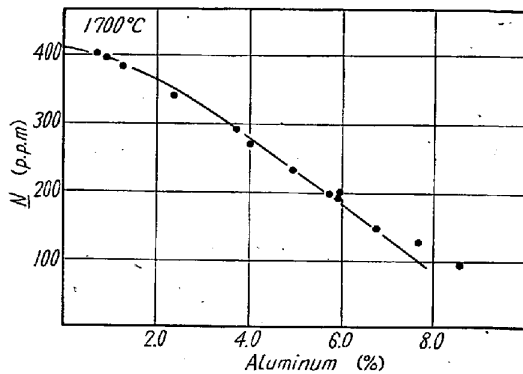


Fig. 2. Effect of aluminum content on the solubility of nitrogen in iron.

すなわち、アルミニウム量の増加とともに窒素溶解度は急激に減少している。

(iii) Fe-O 系熔融合金の窒素溶解度： 本系の熔融合金はまずアルゴン気流中で電解鉄を溶解し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を適宜変化せしめて添加し、溶解母材を作つた。これを実験坩堝に適合するごとく成形して坩堝におさめ、実験装置内にて熔解し、熔解後、水素ガスを 0~60 分間適宜時間を変えて通じた。しかるのち、いつたん真空としてから窒素ガスを通じた。この操作により熔鉄中の酸素量を変化せしめんとしたが、その調節は困難で酸素量が約 0.15% 以上および 0.01~0.04% の濃度範囲のものは得られなかつた。

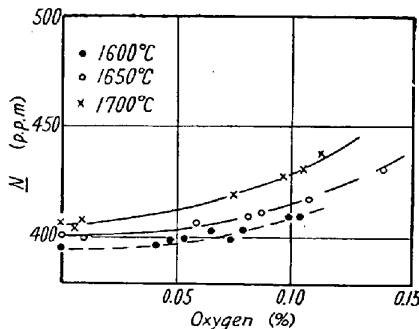


Fig. 3. Effect of oxygen content on the solubility of nitrogen in iron.

熔鉄中の酸素量と窒素溶解度との関係を Fig. 3 に示した。

すなわち、酸素量の増加とともに窒素の溶解度は増大する。しかし、酸素量約 0.05% 以下においては窒素の溶解度におよぼす酸素の影響は大きくないが、それ以上になると影響は大である。

## (2) 実験結果の考察

(i) 窒素の活量係数におよぼすチタン、アルミニウムおよび酸素の影響

### (i) Fe-Ti 系

前報と同じ要領で Fig. 1 に示す結果より  $f_N^{(\text{Ti})}$  を求めその対数とチタン量との関係を示めすと Fig. 4

のごとくである。

したがつて、本図よりチタン 0.30 % 以下においては

$$\log f_N^{(\text{Ti})} = -0.63 \cdot \% \text{Ti} \quad (1700^\circ \text{C})$$

なる関係が得られる。

(ii) Fe-Al 系 Fig. 2 に示す結果より  $f_N^{(\text{Al})}$  を求めてその対数とアルミニウム量との関係を示すと Fig. 5 のごとくである。

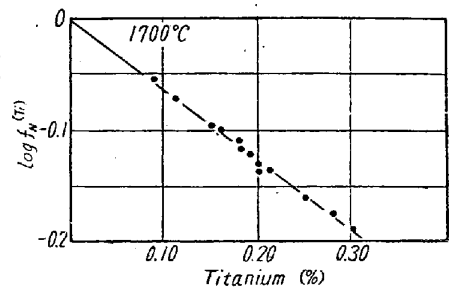


Fig. 4. Effect of titanium content on the logarithms of the activity coefficient of nitrogen.

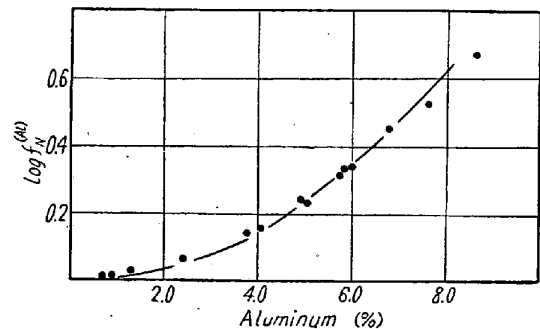


Fig. 5. Effect of aluminum content on the logarithms of the activity coefficient of nitrogen.

すなわち、両者の関係は直線関係を示さず、アルミニウム約 8% 以下では、おおむね次式が成立つものと考えられる。

$$\log f_N^{(\text{Al})} = 0.009 \cdot (\% \text{Al})^2 + 0.008 \cdot \% \text{Al} - 0.011 \quad (1700^\circ \text{C})$$

(ii) Fe-O 系 Fig. 3 に示す結果より  $f_N^{(\text{O})}$  を求め、その対数と酸素量との関係を示すと Fig. 6 のごとくである。

この関係より酸素量 0.05~0.15% の範囲において両者はほぼ直線関係が成立つとすると、

$$\log f_N^{(\text{O})} = -0.16 \cdot \% \text{O} \quad (1600 \sim 1650^\circ \text{C})$$

$$\log f_N^{(\text{O})} = -0.24 \cdot \% \text{O} \quad (1700^\circ \text{C})$$

が得られる。しかし実験の精度そのほかより

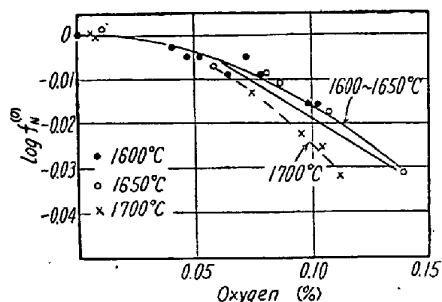


Fig. 6. Effect of oxygen content on the logarithms of the activity coefficient of nitrogen.

$$\log f_N^{(O)} = -0.19 \cdot \%O \quad (1600 \sim 1700^\circ\text{C})$$

を採用する方が妥当と考えられる。

(ii) 従来の研究結果との比較: Fe-Ti および Fe-Al 系の熔融合金の窒素溶解度に関する研究は従来まったく行なわれていない。

Fe-O 系の溶鉄については SCHENCK ら<sup>3)</sup>が筆者らとまったく逆の傾向すなわち、溶鉄中の酸素量の増加とともに窒素の溶解度が減少することを示し、窒素の活量係数におよぼす酸素の影響を

$\log f_N^{(O)} = 1.00 \cdot \%O$  (酸素 0.05~0.17% 1600°C) なる関係式であらわしている。

この相違については別途検討したい。

(iii) 実験結果の概括: 以上 Fe-Ti, Fe-Al および Fe-O 系熔融合金の窒素の溶解度について、その実験結果を述べたがこれらの溶鉄は、前報<sup>12)</sup>に報告せる各種の熔融合金の場合より実験が非常に困難であつて、今後さらに実験を重ね、正確を期することが必要である。すなわち、チタン、アルミニウムの場合は低温では窒化物と推定せられるものが熔湯の表面に生じ、また蒸発などによつて所定の含有量の熔融合金を得ることが困難なること。酸素の場合は、その含有量のコントロールが期待とおりできないことなどの問題がある。

これらの点については、さらに今後究明する予定であるが一応 Fe-Ti 系では

$$\log f_N^{(Ti)} = -0.63 \cdot \%Ti \quad (Ti < 0.3\%, 1700^\circ\text{C})$$

Fe-Al 系では

$$\log f_N^{(Al)} = 0.009 \cdot \%Al^2 + 0.008 \cdot \%Al - 0.011 \quad (Al < 8.0\%, 1700^\circ\text{C})$$

また Fe-O 系では

$$\log f_N^{(O)} = -0.19 \cdot \%O \quad (O; 0.05 \sim 0.14\%, 1600 \sim 1700^\circ\text{C})$$

なる結果を得た。

### III. 結言ならびに各種元素が溶鉄の窒素溶解度におよぼす影響の考察

筆者らは実際現場作業に直接必要である炭素、珪素、マンガン、ニッケル、コバルト、モリブデン、クロム、バナジウム、チタン、アルミニウムおよび酸素が溶鉄の窒素溶解度におよぼす影響について実測し、これらの元素の溶鉄中の窒素に対する相互作用助係数  $e_N^{(X)}$  を求めた。その結果を一括して示すと、本研究の温度範囲では Fig. 7, 8 および Table 1 のごとくである。

すなわち、窒素の溶解度は共存元素としてモリブデン、マンガン、クロム、バナジウム、酸素およびチタ

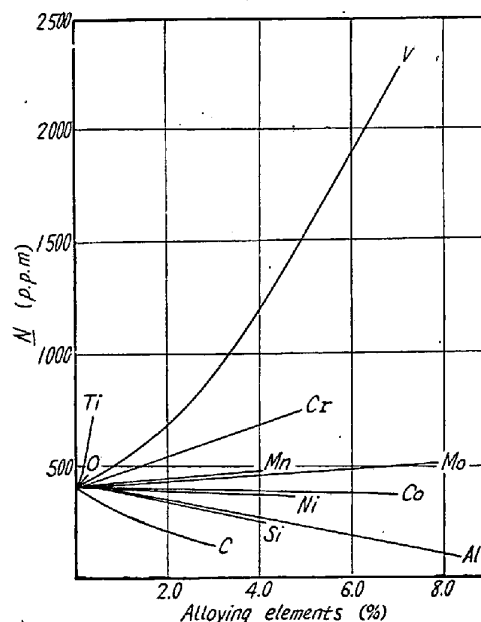


Fig. 7. Effect of alloying elements on the solubility of nitrogen in iron at 760 mmHg gas pressure.

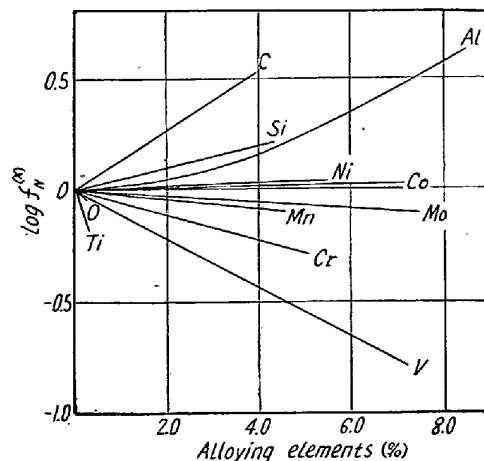


Fig. 8. Effect of alloying elements on the logarithms of the activity coefficient of nitrogen.

Table 1. Values of the parameter

$$e_N^{(X)} = \log f_N^{(X)} \text{ at } 1\% X.$$

| X           | C      | Si    | Mn     | Ni    | Co    |
|-------------|--------|-------|--------|-------|-------|
| $e_N^{(X)}$ | 0.135  | 0.048 | -0.020 | 0.007 | 0.005 |
| Mo          | Cr     | V     | Ti     | Al    | O     |
| -0.013      | -0.057 | -0.11 | -0.63  | 0.006 | -0.19 |

ンが存在するとこの順序に増大し、またコバルト、ニッケル、アルミニウム、珪素および炭素が存在すると、この順序に減少する。また三本木、大谷<sup>4)</sup>のごとく各種合金元素の原子番号と  $e_N^{(X)}$  との関係を Fig. 9 に示す。

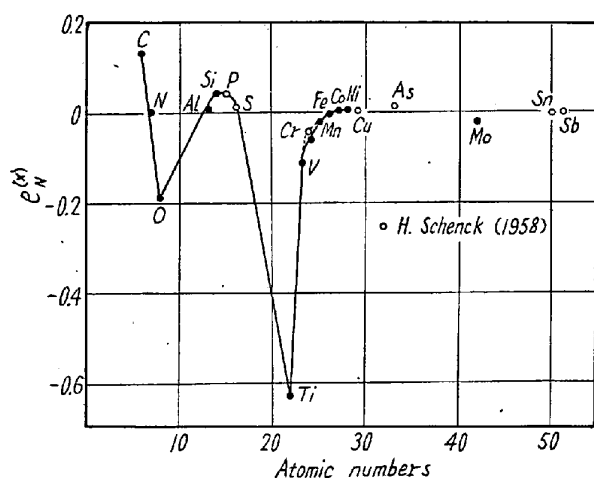


Fig. 9. Relation between atomic numbers and values of the parameter  $e_N^{(X)} = \log f_N^{(X)}$  at 1% X.

すなわち、三本木、大谷の示した傾向とまったく同様な結果が得られる。

これらのうち、珪素と酸素に関しては従来の報告<sup>5)~7)</sup>とまったく逆の結果を示している。珪素に関しては最近アメリカ・マサチューセッツ工業大学 CHIPMAN のもとで R. D. PEHLKE が筆者らと同じような傾向の結果を得ているとのことである。(註)

現在データーを交換中であるので、後日よく検討する積りである。また最近 SCHENCK ら<sup>3)</sup>は筆者らと同じく珪素の増加とともに窒素の溶解度が減少することを報告し、窒素の活量係数におよぼす珪素の影響を次式のごとく示している。

$$\log f_N^{(Si)} = 0.065 \cdot \%Si \quad (Si < 15\% \quad 1600^\circ C)$$

(註) 京都大学盛教授滞米中の書面による。またデーターの交換に関しては同教授が紹介の労をとられた。

一般に Fig. 9 に示されるごとく、原子番号と  $e_N^{(X)}$  との規則性より考えても筆者らや SCHENCK の上の結果が正しいものとする。

さらに酸素に関しては、SCHENCK ら<sup>3)</sup>のあたえた

$$e_N^{(O)} = 1.00$$

とはまったく異なるが三本木、大谷<sup>4)</sup>は  $e_O^{(N)}$  について  $e_O^{(X)}$  と各種添加元素の原子番号との規則性より

$$e_O^{(N)} = -0.13$$

なる値を推定している。したがって、

$$e_N^{(O)} = e_O^{(N)} \times \frac{14}{16} = -0.11$$

を推定し得る。

この値は前掲の

$$e_N^{(O)} = -0.16 \quad (1600 \sim 1650^\circ C)$$

とはかなりよい一致を示している。

しかし、Fe-O 系熔鉄は実験上に多くの困難があるので今後さらに検討する必要がある。

ほかの元素については、おおむね満足し得る結果であるが、蒸発しやすい元素を含む系についても、Fe-O 系熔鉄と同じくより正確を期して実験を行なうことが望ましい。

終りに、本研究の発表を許可せられたる株式会社日本製鋼所常務取締役役室蘭製作所長皆川孝光氏、同取締役副所長伊佐治勝利氏に謝意を表する。

また、本研究遂行にあたりいろいろ御助言や御検討下された日本学術振興会製鋼第 19 委員会第 3 分科会製鋼反応協議会委員各位に厚くお礼申し上げる。

なお本研究の実験に従事せられた当所研究所第二部、梁川保雄氏の熱心な協力に対し深く謝意を表す。

(昭和 35 年 4 月寄稿)

#### 文 献

- 1) 前川, 中川: 鉄と鋼, 46 (1960) p. 748
- 2) 同 上: " " p. 972
- 3) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG & H. GRAF: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958) p. 673
- 4) 三本木, 大谷: 学振資料 19 委 5426 (1959)
- 5) J. CHIPMAN & J. VAUGHAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 140 (1940) p. 224
- 6) 佐野, 養輪: 日本金属学会誌, 21 (1957) p. 569
- 7) 斉藤, 川合, 栗野: 東北大選研報, 5(1949) p.33
- 8) H. SCHENCK, M.G. FROHBERG & H. GRAF: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959) p. 533