

熔鉄の窒素の溶解度によぼす炭素，珪素，マンガンの影響*

(熔鉄の窒素の溶解度について—I)

前 川 静 弥**・中 川 義 隆**

Solubility of Nitrogen in Liquid Iron and Effect of Carbon, Silicon and Manganese on the Solubility.

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

Shizuya Maekawa and Yoshitaka Nakagawa

Synopsis:

The solubilities of nitrogen in liquid iron and liquid Fe-C, Fe-Si and Fe-Mn alloys were measured at 1500~1700°C.

The results on liquid iron confirmed that Sievert's law was followed in the range 95 to 760 mmHg pressure.

The results obtained were as follows:

(1) The solubility of nitrogen in liquid pure iron was expressed as follows:

$$\%N = 1.2 \times 10^{-5} \times T + 0.0171$$

(2) The effect of carbon, silicon and manganese on the activity coefficient of nitrogen in liquid iron alloys was calculated by the following relation:

$$\log f_N = \log C_N^0 - \log C_N$$

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

$$\left. \begin{aligned} \log f_N^{(C)} &= +0.135 \cdot \%C & C < 4\% \\ \log f_N^{(Si)} &= +0.048 \cdot \%Si & Si < 4\% \\ \log f_N^{(Mn)} &= -0.020 \cdot \%Mn & Mn < 4\% \end{aligned} \right\} 1500 \sim 1700^\circ C$$

I. 緒 言

鋼の合金元素としての窒素は最近しだいに注目されて、特にオーステナイト安定剤や高温強度の増加元素として有用である。また、窒素はオーステナイト結晶粒度に大きな影響をあたえ、さらには熔鋼中の窒素は凝固に際して気泡系の欠陥の原因となる可能性を有している。

このように窒素は鋼質に大きな影響を有する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生ずる。しかしこのためには熔鋼中の窒素の溶解度や活量係数を正確に知る必要がある。

熔鉄の窒素の溶解度や活量係数については、すでに多くの研究報告も発表されているが必ずしも満足できる結果を示していない。本報告においては熔融純 Fe, Fe-C 系, Fe-Si 系, Fe-Mn 系熔融合金の窒素溶解度を温度 1500~1700°C にわたって測定した結果を報告する。

II. 実 験 の 方 法

1. 要旨

1/8~1 気圧の窒素の下で純鉄、1 気圧の窒素の下で Fe-C 系, Fe-Si 系, Fe-Mn 系の合金を熔融し、各種の温度で窒素を熔融合金中に飽和するまで吸収溶解させた。

この間、一定時間ごとに試料を採取し、これを化学分析により窒素を定量して窒素吸収曲線を求め、これより飽和溶解度を求めた。

2. 実験装置

実験の装置は窒素、水素およびアルゴンガスの洗浄装置および合金熔融坩堝をおさめた反応管よりなつてい

* 昭和34年4月本会講演大会にて発表

** 株式会社日本製鋼所窒素製所研究所，理博

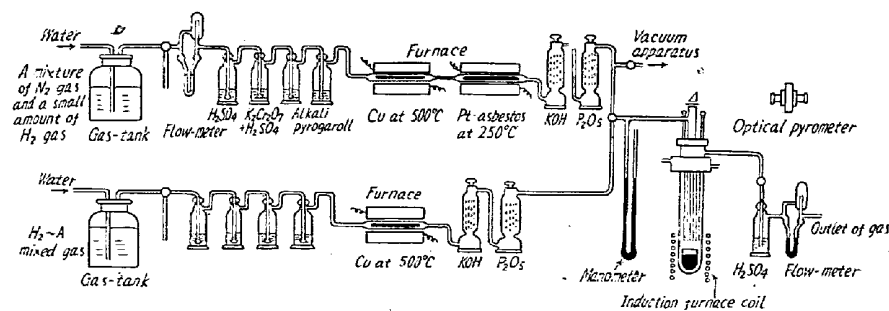


Fig. 1. Apparatus used in experiments.

る。ガスの洗浄系列の細部は Fig. 1 に示すごとくであり、特に窒素中の酸素除去を主眼とした。本系列を用い実験と同じ条件で窒素ガスをとおり、その中の酸素量を調べ実験には影響ないことを確認した。

反応管は Fig. 2 に示すごとく高アルミナ質坩堝によつて保護した電融アルミナ質の合金熔融用坩堝（内径30 mm 高さ50 mm）

を管中におさめ、この中の試料を高周波炉（水銀ギャップ式 10 kVA）で熔解するごとくした。分析試料は図に示すごとく、二重すり合せ注射管の内管のさきに取り付けた内径3～4 mm の不透明石英製試料吸引管によつて採取した。その要領は、攪拌用石英管（試料吸引管と同じように別の注射管につけ

ておく）でよく攪拌した後、注射管内管を押し下げ石英管の先端を熔鉄中に入れて吸引した。

3. 供試料

実験に用いた純鉄は、真空熔解炉で 5 kg の電解鉄を熔解し予備的に各種ガス成分を除去して小鋼塊とし、これを実験用坩堝に適合するよう成形したものを用いた。その化学組成はつぎのごとくである。

供試純鉄の化学組成

成分	C	Si	Mn	O	N
%	<0.006	<0.005	<0.005	<0.01	<0.003

また各種添加金属の純度を次に示す。

添加金属の純度		
金属名	Si	Mn
%	99	99

また、Fe-C 系合金の加炭剤としては、真空熔融法による酸素分析に用いる純良な黒鉛坩堝と前記電解鉄とによつてあらかじめ熔製したカーボン鉄を用いた。

4. 温度測定

溶解度測定時とまったく同じ状態で、白金—白金ロジウム熱電対（純ニッケルの熔融点で補正）と、光高温計との同時測定を行なつて光高温計を補正し、実験中は光高温計によつて温度測定を行なつた。実験中は所定実験温度に対し $\pm 5^{\circ}\text{C}$ であつた。

5. 実験順序

試料約 125 g を反応管内の坩堝におさめ、装置内を水素—アルゴン混合ガス（1:1）にて完全に置換したのち、高周波電気炉を作動して試料を熔解し、完全に熔解後、混合ガスを 100 cc/mn の割合で通じながら約 40 分間 1600°C に保持する。ついで反応管内を一旦真空としたのち、窒素ガスに切換え 150 cc/mn の割合でとおしながら所定温度に保持する。そののち、10～20 分ごとに分析試料を 2～5 g ずつ採取する。採取試料は直ちに水冷して分析に供する。

6. 分析方法

試料の窒素分析は、アンモニア蒸溜—中和滴定法、また炭素、珪素およびマンガンの分析は学振鉄鋼迅速分析法によつて行なつた。

7. その他

実験中熔融合金の中にアルミニウム、または珪素が坩堝材より還元して混入するおそれがあるので、Fe-C 系熔融合金の炭素量約 3%、温度 1700°C の場合について実験後の合金中のアルミニウムと珪素を分析したが全然増加していないので、混入はないものと考えた。また、吸引した熔鉄試料の凝固過程において窒素放出の有無が問題となるので同時に吸引採取した2個の試料の一方をそのまま放冷させ、一方は水冷して凝固せしめた。その両者の窒素分析値は Table 1 のごとくである。

この結果より、凝固条件によつて窒素量はかなり変動し、自然放冷では、凝固過程に一部放出することがうかがわれた。したがつて本実験における試料は、採取後ただちに水冷凝固した。

Table 1. Effect of conditions of solidification on nitrogen analysis.

Exp. temp. °C	N (p.p.m.)		Alloying element %	Exp. temp. °C	N (p.p.m.)		Alloying element %
	Cold in water	Cold in still air			Cold in water	Cold in still air	
1500	304	303	C; 1.18	1550	382	405	Si; 0.99
1500	258	230	C; 1.73	1550	367	395	Si; 2.10
1550	246	219	C; 1.76	1600	390	411	Si; 1.14
1600	233	222	C; 1.63	1600	349	336	Si; 1.92
1650	253	155	C; 1.49	1650	415	371	Si; 0.99
1700	310	235	C; 0.67	1650	411	363	Si; 1.93
1700	250	194	C; 1.29	1700	387	331	Si; 1.96
1550	429	412	C; 0.52	1550	436	441	Mn; 0.24

III. 実験結果

1. 純熔鉄の窒素溶解度

純熔融鉄に窒素が吸収飽和量に到達する時間は、窒素圧、実験温度によつて多少異なり窒素圧が大で実験温度の高い場合で100分程度、圧が小で温度の低い場合は、140分程度である。Fig. 3に窒素圧1気圧の場合の各温度における飽和溶解度をほかの2, 3の研究結果とともに示した。

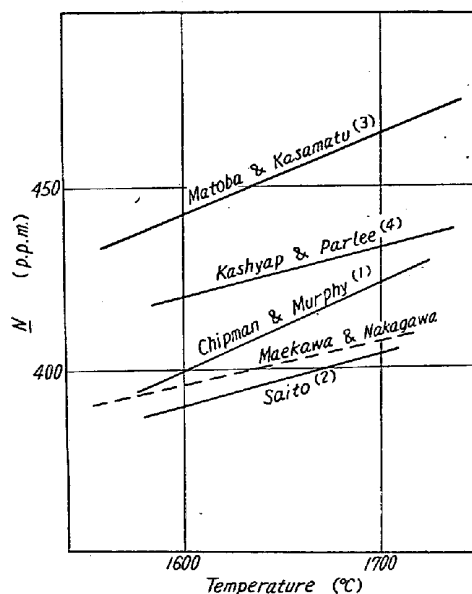


Fig. 3. Effect of temperature on the solubility of nitrogen in iron at 760mmHg gas pressure.

すなわち筆者らの測定値はCHIPMAN & MURPHY¹⁾と斉藤²⁾らとのほぼ中間の値を示している。この測定値より

$$\%N = 1.2 \times 10^{-5} \cdot T + 0.071$$

(ただし $\%N$ は窒素飽和吸収量, T は絶対温度)

また、窒素分圧と窒素飽和吸収量との関係は Fig. 4 に示すごとくで両者は明らかに SIEVERT の法則にしたが

っている。

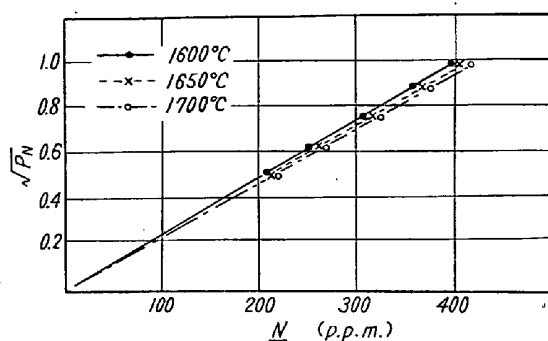


Fig. 4. Effect of pressure on the solubility of nitrogen in iron.

純熔鉄中への N の溶解は

$$1/2 N_2 = N$$

$$K = \%N \cdot f_N / \sqrt{P_N}$$

(ここで K は (1) 式の平衡恒数, N は熔鉄中の窒素量, f_N は N 自体が N の活量におよぼす活量係数, P_N は N_2 の分圧)

しかし、この場合 Sievert の法則にしたがうから $f_N = 1$ と見做してもよい。よつて $\log K$ と T との関係

$$\left. \begin{aligned} \log K &= -500/T - 1.136 \\ \Delta F^\circ &= 2288 + 5.20T \end{aligned} \right\} (2)$$

が得られる。

2. Fe-C, Fe-Si および Fe-Mn 系熔融合金の窒素溶解度

イ) Fe-C 系: 本系の熔融合金においては 1550°C 以下の場合約 40 分, 1600°C 以上では約 20 分で完全に飽和量に達している。窒素の溶解度と炭素量との関係を Fig. 5 に示したが、炭素量の増加とともに溶解度はいちじるしく減少している。

ロ) Fe-Si 系: 本系の熔融合金は、1550~1700°C の温度範囲では約 25 分で完全に飽和量に達している。窒素の溶解度と珪素量との関係は Fig. 5 のごとくであ

るが、Fe-C 系の場合と同じように珪素量の増加とともに溶解度は減少している。しかしその程度は炭素の場合より小さい。

CHIPMAN⁵⁾ 佐野⁶⁾ によると珪素約 2% までは窒素の溶解度は増加しそれ以下では減少することを報告している。また、斎藤²⁾ も微量珪素の存在によつて窒素の溶解度がいちじるしく増加すると述べている。しかるに本実験結果では珪素の存在に比例して窒素の溶解度は明らかに減少している。これは実験方法の相違などによると考えられ今後さらに検討を要する。

ハ) Fe-Mn 系: 本系の熔融合金は 1550~1700°C の温度範囲では 20 分間で完全に飽和量に達している。窒素の溶解度とマンガン量との関係は Fig. 5 のごとくであり、マンガン量の増加とともに溶解度は、わずかに増加している。

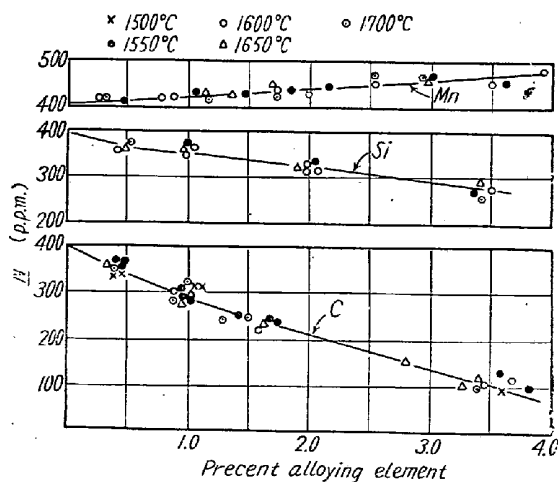


Fig. 5. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys.

IV. 実験結果の考察

1. 窒素の活量係数におよぼす炭素、珪素およびマンガンの影響

今、第 3 成分 M の存在する Fe-N-M 系熔融合金中の窒素の活量におよぼす M 成分の影響を考慮に入れた活量係数を $f_N^{(M)}$ とすると

$$\log f_N^{(M)} = \log C_N^0 - \log C_N^M$$

(ただし C_N^0 は純熔融合鉄の窒素飽和溶解度、 C_N^M は Fe-N-M 系熔融合金の窒素飽和溶解度)

なる関係のあることは周知のとおりである。

前述の実験結果を上式によつて計算し $f_N^{(C)}$ 、 $f_N^{(Si)}$ および $f_N^{(Mn)}$ を求め、それぞれの対数と炭素、珪素およびマンガン量との関係を求めると Fig. 6 に示すごとくで

ある。

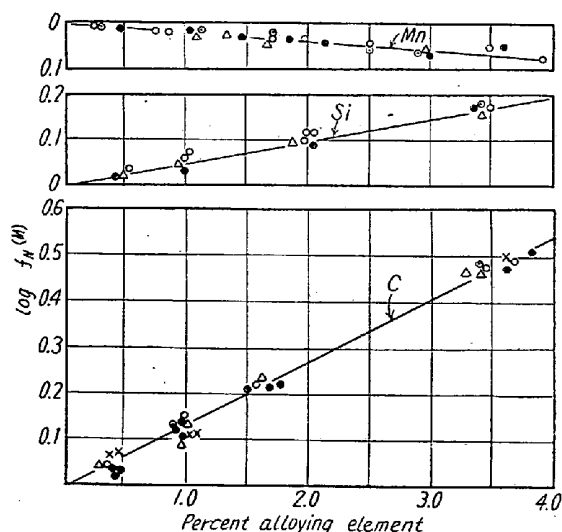


Fig. 6. Effect of alloying elements on the logarithms of activity coefficient of nitrogen.

すなわち、 $\log f_N^{(C)}$ 、 $\log f_N^{(Si)}$ および $\log f_N^{(Mn)}$ と炭素、珪素およびマンガン量とは、それぞれ直線関係を示している。

よつてこれらの関係より

$$\log f_N^{(C)} = +0.135 \cdot \%C \quad 1500 \sim 1700^\circ\text{C}$$

$$\log f_N^{(Si)} = +0.048 \cdot \%Si \quad 1550 \sim 1700^\circ\text{C}$$

$$\log f_N^{(Mn)} = -0.020 \cdot \%Mn$$

が得られる。

2. 従来の研究結果との比較

i) 窒素の溶解度

イ) 純熔鉄の窒素溶解度: 前掲 Fig. 3 に純熔鉄の窒素溶解度に関する既往研究結果の 2, 3 について示したが、窒素圧 760 mm, 1600°C におけるおもな研究の純鉄の窒素溶解度を示すと Table 2 のごとくである。

Table 2. Solubility of nitrogen in iron at 1600°C ($P_N = 760 \text{ mmHg}$)

N ₂ Pct.	Source
0.032 (1530°C)	SIEVERT & ZAPF ⁷⁾
0.038 (1580°C)	BRICK & CREEVY ⁸⁾
0.039	SAITO, et al ²⁾
0.040	CHIPMAN & MURPHY ¹⁾ , SANO & MINOWA ⁶⁾ , This reserach
0.0425	VASHYAP & PARLEE ⁴⁾
0.044	SAITO, et al ²⁾ , MATOBA & KASAMATSU ³⁾
0.045	SCHENCK, FROHLBERG & GROF ⁹⁾

すなわち、従来の研究は 0.032~0.046% の範囲に収まっているが筆者らの結果は幾分低い方に属している。

これは純鉄中の微量成分や、実験方法に影響されるもの
と考える。

これらの点については後報に多少触れるので、ここで
は省略する。

ロ) Fe-C, Fe-Si および Fe-Mn 系熔融合金の窒素
溶解度: これらの系の既往研究結果と本研究結果との
比較を Fig. 7 に示した。

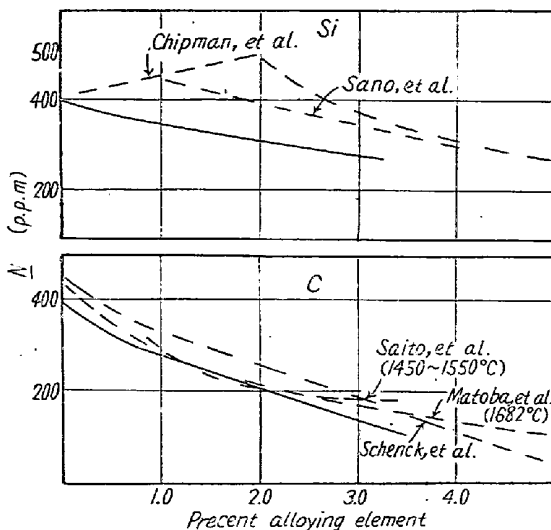


Fig. 7. Effect of carbon and silicon on the
solubility of nitrogen in iron at 1600°C.

ただし、マンガン場合は、明確な結果を示している
ものがなかつたので省略した。図に明らかなように炭素
の場合は、ほかの研究結果と大体よく一致しているが、
珪素の場合は前述のごとくかなり異なる結果を示して
いる。これについては後報において詳しく検討する。

ii) 窒素の活量係数

イ) Fe-C 系: 本系については CHIPMAN¹⁰⁾ は

$$\log f_N^{(C)} = +0.13 \cdot \%C \quad 1600^\circ\text{C}$$

的場, 笠松¹¹⁾は

$$\log f_N^{(C)} = +0.147 \cdot \%C \quad 1566 \sim 1682^\circ\text{C}$$

SCHENCK⁹⁾らは

$$\log f_N^{(C)} = +0.125 \cdot \%C$$

斉藤¹²⁾は

$$\log f_N^{(C)} = +0.024 \cdot \%C \quad 1450 \sim 1550^\circ\text{C}$$

をあたえているが、筆者らの値と、大体よく一致してい
るものが多い。

ロ) Fe-Si 系: 本系については 1600°C で CHIP-
MAN¹⁰⁾は

$$\log f_N^{(Si)} = -0.038 \cdot \%Si$$

佐野, 蓑輪¹²⁾は

$$\log f_N^{(Si)} = -0.030 \cdot \%Si$$

をそれぞれ示して筆者らの結果と、全く逆の結果を示し

ている。しかし、実験の精度より筆者らの結果が正しい
ものと考えられる。この点については後報に詳述する。

ハ) Fe-Mn 系: 本系については WENTRUP と
REIF¹³⁾は

$$\log f_N^{(Mn)} = -0.024 \cdot \%Mn \quad 1600 \sim 1700^\circ\text{C}$$

斉藤¹²⁾は

$$\log f_N^{(Mn)} = -0.018 \cdot \%Mn$$

LANGENBERG¹⁴⁾は

$$\log f_N^{(Mn)} = -0.025 \cdot \%Mn \quad 1600^\circ\text{C}$$

を、それぞれ示して筆者らの値とも大体よく一致し
ている。

V. 結 言

純 Fe, Fe-C, Fe-Si および Fe-Mn 系熔融合金の
各種温度における窒素溶解度を求めたが、

純熔鉄の窒素溶解度は

$$\%N = 1.2 \times 10^{-5} \cdot T + 0.0171$$

で表わされる。

また、

$$1/2 N_2 = N$$

$$\log K (= \%N / \sqrt{P_N}) = -500/T - 1.136$$

$$\Delta F^\circ = 2288 + 5.20 \cdot T$$

なる関係が得られた。

本実験の温度範囲では、熔鉄中の窒素の活量におよぼ
す炭素、珪素およびマンガンの影響に関しては、つぎの
ごとき関係が得られた。

$$\log f_N^{(C)} = 0.135 \cdot \%C \quad C < 4\%$$

$$\log f_N^{(Si)} = 0.048 \cdot \%Si \quad Si < 4\%$$

$$\log f_N^{(Mn)} = -0.020 \cdot \%Mn \quad Mn < 4\%$$

(昭和 35 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) J. CHIPMAN & D. W. MURPHY: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 116 (1935), p. 179
- 2) 斎藤, 川合, 栗野: 東北大選研報, 5 (1949), p. 33.
- 3) 的場, 笠松: 学振資料, 19 委 4510 (1957)
- 4) V. C. KASHYAP & N. PARLEE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958), p. 86
- 5) J. CHIPMAN & J. C. VAUGHAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 140 (1940), p. 224
- 6) 佐野, 蓑輪: 日本金属学会誌, 21 (1957), p. 569
- 7) A. SIEVERTS & G. ZAPF: Z. Phys. Chem. A., 172 (1935), p. 314
- 8) R. M. BRICK & J. A. GREEVI: Metals Tech., 7 (1940), No. 3

- 9) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG & H. GRAF: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 673
 10) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955), p. 97
 11) 的場, 笠松: 学振資料 19 委 5107 (1958)
 12) 的場, 不破: 同上 19 委 5593 (1959) より転載
 13) H. WENTRUP & O. REIF: Arch. Eisenhüttenw., 20 (1949), p. 359
 14) F. C. LANGENBERG: J. Metals. Aug. (1956), p. 1099

連続鋳造における二次冷却について*

(鋼の連続鋳造に関する研究—II)

明 田 義 男**・牛 島 清 人**

On the Secondary Cooling of Continuous Casting.

(Study on continuous casting of steel—II)

Yoshio Aketa and Kiyoto Ushijima

Synopsis:

A series of experiments on the secondary cooling of continuous casting of steel was carried out. As the authors defined in the first report, it was stated that the solidification in the spray zone was "the secondary solidification" and the cooling of this stage was "the secondary cooling".

Based on the principle of normal ingot casting, authors thought that main factors affecting the secondary solidification of continuous casting should be as follows:

Evenness of cooling in the spray zone

Intensity of the spray cooling

Casting temperature

Casting speed

Experiments on the relationship between these factors and their effects on continuous cast billet mainly of square type revealed the following facts:

(1) To prevent deformation and cracks of billets, it was necessary to set up roller aprons and to keep evenness of the spray cooling. (Photo. 1)

(2) Intensity of the spray cooling affected on inner cracks of billets. There was the limit intensity of spray cooling for each grade of steel to get rid of inner cracks of billets (Table 2, 3 and Photo. 2).

(3) Too high casting temperature induced inner cracks of billets (Table 5 and Photo. 3). These relationships in continuous casting were just the same as those in normal ingot casting. Although not confirmed experimentally, the limit intensity of the spray cooling should be varied with casting speed.

I. 緒 言

前報¹⁾において、鋼の連続鋳造における溶鋼の凝固過程を、鋳型内における鋳片外層部の凝固と、これに続く水のスプレー帯における鋳片内部の凝固とに分け、前者を一次凝固、後者を二次凝固と呼び、それぞれの凝固を支配する冷却過程をおのおの一次冷却ならびに二次冷却と呼ぶことにした。そして、一次冷却の諸因子が一次凝固すなわち鋳片外層部の性状におよぼす影響について述べた。本報においては上記のごとく定義した二次冷却が

鋳片の性状におよぼす諸種の影響について述べる。

さて二次冷却は、鋳片内部の凝固の進行すなわち二次凝固を支配するばかりでなく、すでに凝固の完了した鋳片外層部すなわち一次凝固部の冷却をも支配する。高温でしかも内部がなお熔融状態にある鋼の外層表面に水のスプレーを施す、この連続鋳造独特の冷却過程は、普通造塊法における冷却過程とは全く趣を異にするものであ

* 昭和 34 年 11 月本会講演大会にて発表

** 住友金属工業株式会社車輛鋳鍛事業部