

技術資料

UDC 541.127 : 669.15-194.56 : 669.786

オーステナイト鋼中の窒素の活量*

菊 池 実**・田 中 良 平**

Activity of Nitrogen in Austenitic Steels

Makoto KIKUCHI and Ryohei TANAKA

1. 緒 言

窒素は炭素と同様にオーステナイト鋼中に侵入型に固溶する元素であることはよく知られている。しかし、両者のオーステナイト鋼への固溶量はかなり異なる。たとえば、Cr-Ni オーステナイト鋼中に 800°C 附近で固溶する窒素の平衡固溶量は 0.1~0.2wt% であるとされており、炭素のそれよりおおよそ 1 桁大きい¹⁾²⁾。この点に着目して、オーステナイト鋼に窒素を添加し、以下に述べるようないくつかの特性をもたせることが試みられてきた。第一に、窒素の強いオーステナイト安定化能を利用して、窒素添加により Ni 添加量を少なくすることが考えられ、実用鋼としていくつかの窒素入りステンレス鋼が規格化されているばかりでなく、現在でも窒素入りオーステナイト鋼の開発が続けられている³⁾⁴⁾。また、Cr-Ni オーステナイト鋼に窒素を添加すると、固溶窒素は常温における強化に寄与する⁵⁾⁶⁾ばかりでなく、高温クリープ強度をも増加させる⁷⁾ので、この性質を利用することが試みられている。最近では、高温強度を高める目的で、Ti を添加した Cr-Ni オーステナイト鋼を内部窒化して TiN の分散強化を利用しようという試みもある^{8)~13)}。一方、窒素を添加したオーステナイト鋼も炭素添加鋼と同じように、粒界腐食が問題となる。窒素を添加した場合、粒界腐食は粒界上にクロム窒化物が析出することによって引き起こされる。しかし、鋭敏化温度範囲でのクロム窒化物の固溶量はクロム炭化物のそれより著しく大きいので、侵入型固溶元素である窒素はかなり多量(0.2wt%程度)に添加しても粒界腐食が起こらない¹⁴⁾という特徴をもっている。

上に述べた問題に関連して、かなり多くの研究が行なわれ、このような研究に熱力学的知見が援用されるようになってきている。すなわち、これを利用して窒素の固溶量を求めたり¹⁾¹⁴⁾、内部窒化¹²⁾、クロム窒化物の固溶

度とその析出¹⁾¹⁵⁾などの現象を説明し、さらにこれらを予測することが試みられ、その試みの有用性が認められてきている。これらの試みに必要不可欠な量はオーステナイト鋼中の窒素の活量である。現在までのところ、多元系オーステナイト鋼中の窒素の活量に関する実測はほとんど行なわれていない。そこで、上述の試みのためには、単純な系で行なわれた従来の研究結果を利用することになる。

オーステナイト中の窒素の活量におよぼす第3元素添加の影響については、盛ら^{16)~19)}および SCHENCK ら²⁰⁾がかなり系統的な研究を行なっている。これらの結果を利用することになるが、一つの系についていくつかの研究が行なわれている場合、実験結果は必ずしも一致していないことがある。そこで本資料では、従来の主要な実験結果を対比して示し、どのような点に不一致があるのかを指摘するとともに、可能な場合はどの結果の信頼性が高いかを示すことを試みた。さらに、これら3元素の結果を3元素以上の多元系に適用する場合、いかなる点に注意を払うべきであるかを筆者らの行なった Fe-Cr-Ni-N 4 元素の実測結果²¹⁾²²⁾を例として示した。

まず第2章では、本資料で用いるオーステナイト鋼中の窒素の活量表現について簡単に述べる。ついで第3章では、Fe-N 2 元素、Fe-C-N および Fe-M-N (M: Cr, Mn, Co, Ni, Mo, W) 3 元素について従来行なわれた実験結果を総括する。さらに第4章では、Fe-Cr-Ni-N 4 元素における窒素の活量に関する研究を簡単に紹介する。

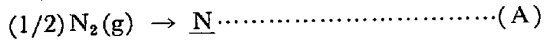
オーステナイト中の炭素の活量におよぼす第3元素添加の影響については、しばしば従来の研究結果の総括が行なわれている²³⁾²⁴⁾が、窒素についてはこのような試みはほとんどない。本資料がこの方面の研究の現状についての理解に多少とも役立てば幸いである。

* 昭和 50 年 5 月 12 日受付 (依頼技術資料) (Received May 12, 1975)

** 東京工業大学工学部 工博 (Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ōokayama, Meguro-ku, Tokyo 152)

2. オーステナイト鋼に固溶した窒素の活量と活量係数の形式的表現

窒素は鋼中に次の反応で固溶する。



ここで、 $\underline{N}$ は鋼中の固溶窒素を表わす。反応 (A) の自由エネルギー変化は、

$$\Delta G_A = \Delta G_A^\circ + RT \ln(a_N/a^{1/2}N_2) \cdots \cdots (1)$$

と書ける。ここで、 ΔG_A° は標準自由エネルギー変化、 a_N および a_{N_2} はそれぞれの状態にある窒素の活量、 R および T は気体定数および絶対温度を表わす。とくにことわらないかぎり、以下では (A) の反応を考えるので、 ΔG_A 、 ΔG_A° などの記号に添記した A を省略する。

窒素ガスと固溶窒素との間に平衡が成り立っていると、

$$\Delta G^\circ + RT \ln(a_N/a^{1/2}N_2) = 0 \cdots \cdots (2)$$

となる。

窒素ガスの活量 a_{N_2} は次式で定義される。

$$a_{N_2} = f_{N_2}/f_{N_2}^\circ \cdots \cdots (3)$$

ここで、 f_{N_2} は窒素ガスのフガシチー、 $f_{N_2}^\circ$ は標準状態における窒素ガスのフガシチーである。以下で問題とする温度での窒素ガスは、常圧以下では理想気体としてふるまうので、その圧力範囲では

$$f_{N_2} = p_{N_2} \cdots \cdots (4)$$

となる。標準状態はフガシチーが 1 であるから、この状態を 1 気圧の窒素ガスにとる。すなわち、

$$f_{N_2}^\circ = 1 (\text{atm}). \quad \text{そこで、窒素ガスの活量は一般には}$$

$$a_{N_2} = f_{N_2} \cdots \cdots (5)$$

となる。しかし、とくに高圧下での場合を除けば、(4) 式が成り立つから

$$a_{N_2} = p_{N_2} (\text{atm}) \cdots \cdots (6)$$

となる。

置換型合金元素と侵入型合金元素とは合金の結晶格子中で占める位置が異なる。このため、後に詳しく述べるように、侵入型元素の活量は (13) 式のように表わすのが合理的である。すなわち、合金元素濃度を次のように表現すると便利である⁽²³⁾⁽⁴²⁾⁽⁴⁵⁾。置換型および侵入型位置の総数をそれぞれ N_S 、 N_I とし、置換型元素、 M_0 、 M_1 、 M_2 、……および侵入型元素、 C 、 N の数をそれぞれ N_{M_0} 、 N_{M_1} 、 N_{M_2} 、……および N_C 、 N_N などとする。ただし M_0 は溶媒元素を表わす。さらに、各元素の濃度をそれぞれの元素が占めるべき位置を占有している割合で表わす。すなわち、

$$Y_{M_0} = N_{M_0}/N_S, \quad Y_{M_1} = N_{M_1}/N_S \cdots \cdots (7)$$

$$Y_C = N_C/N_I, \quad Y_N = N_N/N_I, \quad Y_V = N_V/N_I \cdots \cdots (8)$$

ただし、 N_V は侵入型位置のうち侵入型元素で占められずに空になっている位置の数である。侵入型元素として炭素と窒素だけを考える場合は、

$$N_S = N_{M_0} + N_{M_1} + N_{M_2} + \cdots \cdots (9)$$

$$N_I = N_C + N_N + N_V \cdots \cdots (10)$$

である。

この資料では、オーステナイト鋼のみを取り扱うが、このときは

$$N_S = N_I \cdots \cdots (11)$$

である。

上述の濃度表現を用いて、オーステナイト鋼中の窒素の活量を

$$a_N = \phi_N (Y_N/Y_V) \cdots \cdots (12)$$

と表わす。ここで、 ϕ_N は活量係数である。

オーステナイト鋼中に侵入型に固溶した窒素の活量の規準状態を次のような Henry 規準とする。すなわち、オーステナイト純鉄中に窒素が理想的に固溶した状態を規準状態とすると、

$$\lim_{Y \rightarrow 0} a_N = Y_N/Y_V \cdots \cdots (13)$$

ここで、 $Y \rightarrow 0$ は鉄以外のすべての合金元素濃度についての極限を意味するものとする。侵入型理想溶体の活量は (13) 式の右辺で表わされると述べたが、この場合の理想溶体とは具体的に次のようなものを意味する。すなわち、金属原子 (鉄) が完全格子を形成し、この格子の侵入型位置に侵入型原子 (窒素) を無秩序に配列することによつて得られる溶体である。一定の溶体モデルに基づき統計力学的に導出された多くの結果は、無限希薄状態での侵入型元素の活量が (13) 式の右辺のように表わされ、有限の濃度での活量が理想溶体のそれからのずれとして表わされることを示している⁽⁴²⁾⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾。このような成果を踏まえて、最近では活量および活量係数を (12) 式のように表わして実験結果を整理することが多くなつてい⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。

活量係数については、(12) および (13) 式から

$$\lim_{Y \rightarrow 0} \phi_N = 1$$

となる。

$\ln \phi_N$ を合金濃度で展開すると、

$$\ln \phi_N = \theta_N^N Y_N + \pi_N^N Y_N^2 + \theta_N^{N1} Y_{M_1} + \pi_N^{N1} Y_{M_1}^2 + \cdots \cdots (15)$$

となる。 θ_N 、 π_N はそれぞれ 1 次および 2 次の相互作用係数である。なお、記号は CHIPMAN⁽²⁵⁾ の使用しているものに準拠している。

(5)、(12) 式を (2) 式に代入すると、

$$\Delta G^\circ + RT \ln \{ \phi_N (Y_N/Y_V) / f^{1/2} N_2 \} = 0 \cdots \cdots (16)$$

となる。(16) 式を書き直すと、

$$\ln \{ (Y_N/Y_V) / f^{1/2} N_2 \} = -\Delta G^\circ / (RT) - \ln \phi_N \cdots \cdots (17)$$

となる。3・1・2 で後述するような高圧下での実験を除けば、(17) 式は

$$\ln \{ (Y_N/Y_V) / p^{1/2} N_2 \} = -\Delta G^\circ / (RT) - \ln \phi_N \cdots \cdots (18)$$

としてよい。

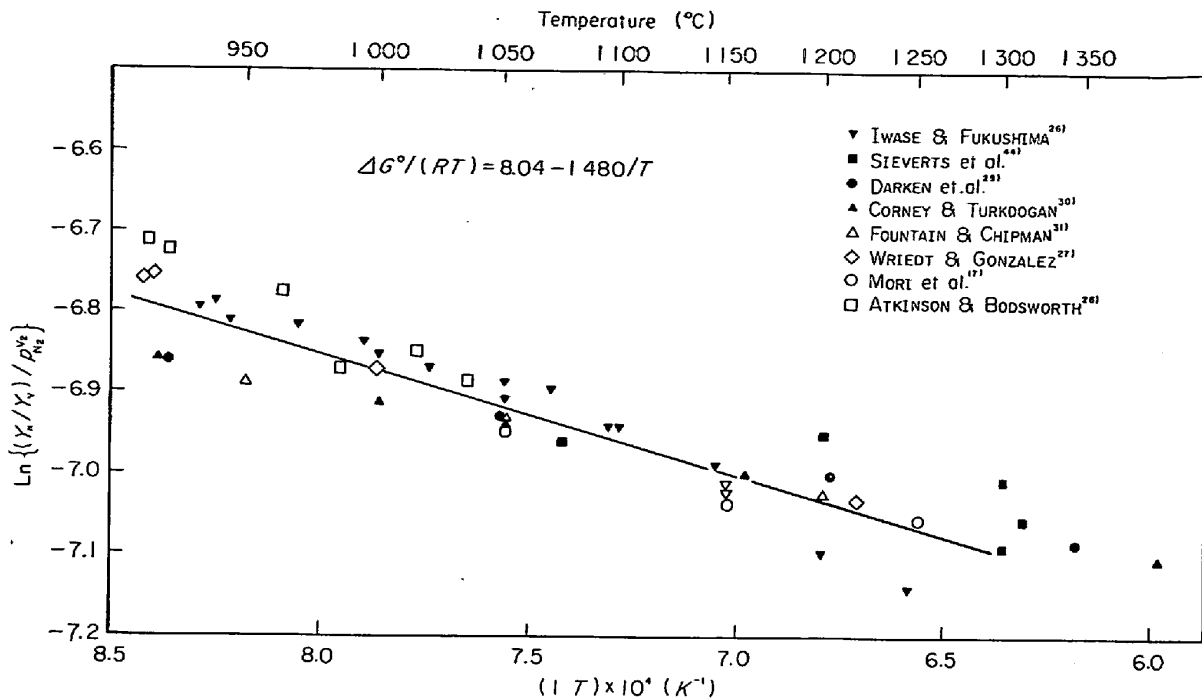
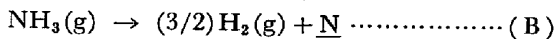


Fig. 1. Variation of nitrogen solubility with temperature in austenite of pure iron.

アンモニアを用いた窒化の場合は,



の反応に対して, 上述の議論を適用すればよく, その結果は,

$$\ln\{(Y_N/Y_V)/q\} = -\Delta G_B^\circ/(RT) - \ln \phi_N \dots\dots (19)$$

$$q \equiv f_{\text{NH}_3}/f^{3/2}_{\text{H}_2} = p_{\text{NH}_3}/p^{3/2}_{\text{H}_2} \dots\dots\dots (20)$$

となる. ここで, ΔG_B° は反応 (B) の標準自由エネルギー変化で, もちろんこれは ΔG_A° とは異なる. ただし, (17)および(19)式の右辺第2項に現われる ϕ_N は同一のものである.

3. オーステナイト鋼中の窒素に関する熱力学的諸量

前章では, オーステナイト鋼に固溶した窒素の活量が標準自由エネルギー変化, ΔG° および相互作用係数, θ_N , π_N などを用いて(15)および(17)式のように表わされることを示した. 本章では, これまでに報告されている Fe-N, Fe-C-N および Fe-M-N などに関する研究結果にもとづいて, 上記の熱力学的パラメータを導出し, これらを第4章の基礎とする. ただし, 現在までに報告されているすべての研究結果を網羅することを必ずしも意図したものではない.

3.1 Fe-N

鉄-窒素2元系では, 通常 Y_N は小さく $\ln \phi_N = 0$ とおける. 以下に述べるように Y_N をかなり大きくした場合でも, Y_N の2次の項は無視できるので(15)式は具体的には

$$\ln \phi_N = \theta_N^N Y_N \dots\dots\dots (21)$$

となる.

3.1.1 標準自由エネルギー変化, ΔG°

1気圧程度の窒素ガスの圧力下で, オーステナイト純鉄中に固溶する窒素溶解量については, かなり多数の研究者によつて実測が行なわれている. このとき固溶する窒素量は高々 $Y_N = 0.001$ (0.03wt%) である. 3.1.2で述べるように, θ_N^N は $950^\circ \sim 1350^\circ \text{C}$ の温度範囲では高々5と推定される. そこで, (18)式から ΔG° を求めるためには, この式の右辺第2項を無視して, $\ln \phi_N = 0$ としてさしつかえない*. すなわち,

$$\ln\{(Y_N/Y_V)/p^{1/2}_{\text{N}_2}\} = -\Delta G^\circ/(RT) \dots\dots (22)$$

実際, 窒素1気圧程度までは SIEVERTS の法則が成立することが実験的に確かめられている¹⁷⁾²⁰⁾.

Fig. 1は現在までに報告されている実測値を用いて求めた(22)式の左辺を, 絶対温度の逆数について図示したものである. $1050^\circ \sim 1150^\circ \text{C}$ の温度範囲の実測値は研究による差異が比較的小さいが, これより高温域でも低温域でも測定者による差異が大きくなっている. とくに, 1000°C 以下の低温域では, 固溶度の高い系列と低い系列との2つに大別される傾向が認められる. 高い系列には岩瀬と福島²⁶⁾, WRIEDT と GONZALEZ²⁷⁾ および ATKINSON と BODSWORTH²⁸⁾ による実測値が, 低い系列には DARKEN ら²⁹⁾, CORNEY と TURKDOGAN³⁰⁾, および FOUNTAIN と CHIPMAN³¹⁾ による値が属する. 現在のところ, いずれの系列がより正しいものであるのか必ずしも明らかではない. ΔG° の値を 900°C 以下の低

* ここで問題としている温度範囲では, (18)式右辺第1項の大きさは Fig. 1 からわかるように, $-6.7 \sim -7.1$ である.

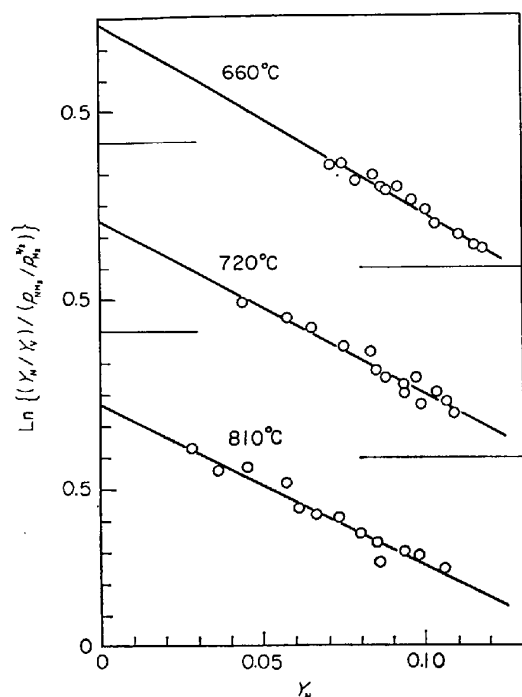


Fig. 2. Nitrogen solubility in austenite of pure iron in equilibrium with gas mixtures of NH_3/H_2 , according to ATKINSON and BODSWORTH²⁸⁾.

温に外挿して使用する必要のあるときなど、このことは大きな問題となる。この問題の解決のために、 $910^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ における窒素の固溶度は、今後さらに実験的に検討されるべきであると考えられる。

Fig. 1 中に書き入れられている 62 の実測点（高温領域の少数点を除く）が独立の測定点であると仮定し、さらに ΔG° が T の 1 次式で表わされるものとして、その係数を最小二乗法で求めると

$$\Delta G^\circ/(RT) = 8.04 - 1480/T \quad \dots\dots\dots (23)$$

となる。(23)式は図中に実線で示してある。

3.1.2 1 次の相互作用係数, θ_N^N

低圧力、低窒素濃度の場合に成り立つ SIEVERTS の法則は、高圧力、高窒素濃度では成り立たなくなる。この SIEVERTS の法則からのずれは、Fe-N 2 元系に関しては ATKINSON と BODSWORTH²⁸⁾ および増本ら³²⁾ によつて、Fe-M-N 3 元系に関しては TURKDOGAN と IGNATOWICZ³³⁾ および SCHENCK ら³⁴⁾ によつて認められている。

ATKINSON と BODSWORTH²⁸⁾ は $660^\circ\sim 810^\circ\text{C}$ の温度範囲で NH_3/H_2 混合ガスによる窒化を行ない、Fe-N オーステナイトの安定な全組成領域で固溶窒素量と $q \equiv p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}^{3/2}$ との関係を実測した。固溶窒素量は最大 $Y_N = 0.12$ (2.9 wt%) に達する。彼らの実験結果は、(19)式に(21)式を代入した

$$\ln\{(Y_N/Y_V)/(p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}^{3/2})\} = -\Delta G_B^\circ/(RT) - \theta_N^N Y_N \quad \dots\dots\dots (24)$$

で整理できる。Fig. 2 は彼らの実測値を用いて、(24)式

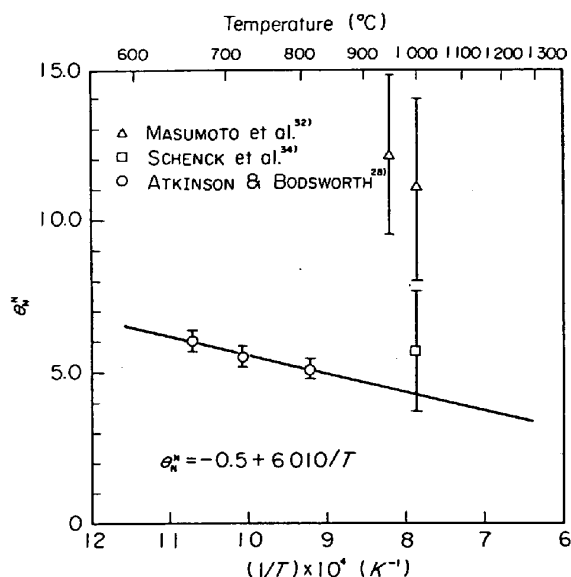


Fig. 3. Temperature dependence of the nitrogen-nitrogen interaction coefficient in austenite, θ_N^N .

の左辺を計算し、これを Y_N に対してプロットしたものである。図から明らかなように(24)式の左辺は Y_N が増加するとほぼ直線的に減少する。そこで、実測点が(24)式で整理できるものとして最小二乗法で求めた直線を図中に示した。また、この直線の勾配から決定した θ_N^N の値を Fig. 3 に白丸印として示した。 θ_N^N は $660^\circ\sim 810^\circ\text{C}$ では 5~6 である。以上の結果は窒素の濃度範囲が広くとつてあること、また Fig. 2 からわかるように測定値のばらつきも比較的少ないことから、かなり信頼のおける値であると考えられる。

増本ら³²⁾は 1000°C 附近で 900 気圧程度まで加圧できる装置を用いて、鉄中の固溶窒素量におよぼす窒素圧力の影響を実測した。高圧実験であるので、彼らの結果は(17)式を具体的に書き表わした

$$\ln\{(Y_N/Y_V)/f^{1/2}\text{N}_2\} = -\Delta G^\circ/(RT) - \theta_N^N Y_N \quad \dots\dots\dots (25)$$

で整理する必要がある。ここで、前述の場合と同様に(21)式が成り立つものとした。Fig. 4 に白丸で示すのは彼らの実測値から(25)式の左辺を計算し、これを Y_N に対してプロットしたものである。固溶窒素量は高々 $Y_N = 0.026$ (0.65 wt%) であるが、Fig. 2 と同様な傾向のあることが認められる。この場合は ΔG° が(23)式で与えられていると考え、 $Y_N = 0$ のときの(25)式の左辺は右辺第 1 項と等しいのであるから、(23)式の ΔG° からこの値が求まる。この値を図中に黒丸で示した。この点を通る直線の勾配から θ_N^N を求めると 11~12 となる。この結果を Fig. 3 に三角印として示した。Fig. 4 にみられるように測定点のばらつきが大きいばかりでなく、この θ_N^N の値は後述するように大きすぎるように思われる。

TURKDOGAN と IGNATOWICZ³³⁾ は Fe-Cr-N 3 元系で

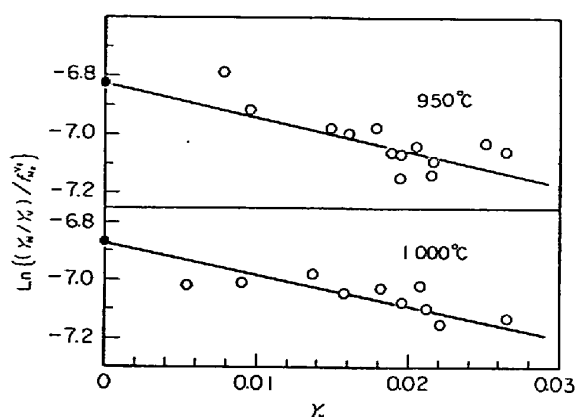


Fig. 4. Nitrogen solubility in austenite of pure iron in equilibrium with high pressure nitrogen gas, according to MASUMOTO et al. (32).

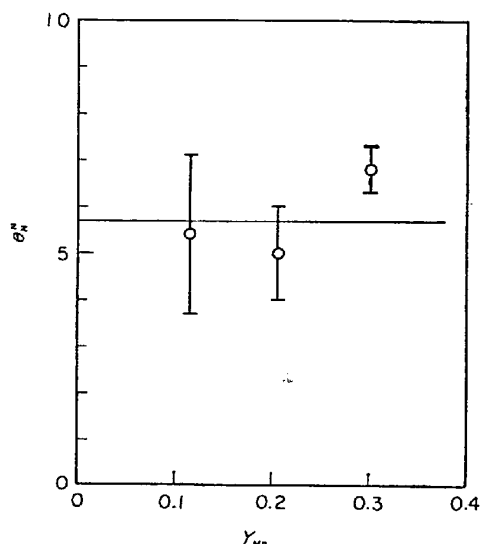


Fig. 5. Effect of manganese content on the nitrogen-nitrogen interaction coefficient in austenite, θ_N^N , at 1000°C. The values were evaluated from the data by SCHENCK et al. (34).

1200°Cにおける固溶窒素量と窒素圧力との関係が SIEVERTS の法則からずれることを認めている。ずれの向きは前述の結果と同じように θ_N^N が正であることを示しているが、実測点の数が少ないなどのために、彼らの結果から θ_N^N を推定することはできない。

SCHENCK ら³⁴⁾は Fe-Mn-N 3 元系で Y_{Mn} が 0.12, 0.20 および 0.30 の合金を用いて、1000°Cにおいて60気圧までの範囲で固溶窒素量と窒素圧力との関係を実測し、これが SIEVERTS の法則からずれることを示した。この場合(15)式を

$$\ln \phi_N = \theta_N^N Y_N + \theta_N^{N^0} Y_{Mn} \quad (26)$$

と表わし、(26)式を(17)式に代入すると

$$\ln \{(Y_N/Y_V)/f^{1/2} N_2\}$$

$$= \{-\Delta G^\circ/(RT) - \theta_N^{N^0} Y_{Mn}\} - \theta_N^N Y_N \quad (27)$$

となる。Fig. 2 および Fig. 4 と同様に、 Y_{Mn} が等しい一列の合金について(27)式の左辺の Y_N に対するプロットの勾配から θ_N^N を求めることができる。 Y_{Mn} の異なる種類の合金について、上述のようにして求めた θ_N^N を Y_{Mn} に対してプロットしたものが Fig. 5 である。(27)式を仮定して求めた θ_N^N の値は Mn 濃度にはほとんど依存せず、その値はほぼ6である。

前述の ATKINSON と BODSWORTH の実測から求めた θ_N^N の3点を結ぶ直線を Fig. 3 に示してあるが、この直線を用いた 1000°C の θ_N^N の外挿値は4であり、前述の Fe-Mn-N 系から得られた値6に比較的近い。 θ_N^N および 3.2 で後述する θ_N^G は θ_N^N とほぼ同じ値をとると考えられる。 θ_N^G は 1000°C では3であるとされている²⁵⁾。また、 θ_N^G は 1050~1250°C の温度範囲で 3~5 である。(Fig. 6 参照) これらの値はいずれも図中のほぼ直線上にある。そこでこれらを総合して、1000°C 附近における θ_N^N の値は、低温側の3点からその温度依存性を決めた式

$$\theta_N^N = -0.5 + 6010/T \quad (28)$$

から得られるものとしてよいように思われる。なお、1000~1200°C での θ_N^N の実験的検討が行なわれることが望まれる。

3.2 Fe-C-N

オーステナイト鋼中では、固溶炭素は窒素と同じ八面体侵入型位置を占める。そこで、本節では $Y_V = 1 - Y_N - Y_C$ となる。(15)式の $\ln \phi_N$ を Y_N および Y_C の1次の項だけで表わすと、(18)式は

$$\ln \{(Y_N/Y_V)/p^{1/2} N_2\} = -\Delta G^\circ/(RT) - (\theta_N^N Y_N + \theta_N^G Y_C) \quad (29)$$

となる。実際に、 $\ln \{(Y_N/Y_V)/p^{1/2} N_2\} + \theta_N^N Y_N$ を Y_C に対してプロットすると、ほとんど直線が得られ、この直線の勾配から θ_N^G を決めることができる。以下に述べるように、 θ_N^G は 1150°C では4で符号は正であり、炭素の固溶は窒素の固溶量を減少させる。

この系に関する実測は盛ら¹⁹⁾および SCHENCK ら²⁰⁾によつて行なわれている。実測の温度および組成範囲は両者ほとんど同じである。Fig. 6 は実測値から θ_N^G を求め、その値を温度に対してプロットしたものである。実測の温度範囲では両者の値はかなり一致しているといえる。とくに、1150°C では両者の値はほとんど等しい。しかし、 θ_N^G の温度依存性をみると、盛らの値は高温ほど小さくなっているのに対して、SCHENCK らの値はこれと逆の傾向を示している。実測の温度範囲内での θ_N^G の温度依存性は必ずしも小さくはないので、Fig. 6 に示す値から実測の範囲よりも低温での θ_N^G を外挿によつて

* 以下では θ_N^N は(28)式から計算した値を用いる。なお、 $p_{N_2} = 1$ 気圧程度の実験の場合は、3.1・1 で述べたことから推察されるように、 $\theta_N^N Y_N$ の項は $\ln \{(Y_N/Y_V)/p^{1/2} N_2\}$ に比して通常無視できる。

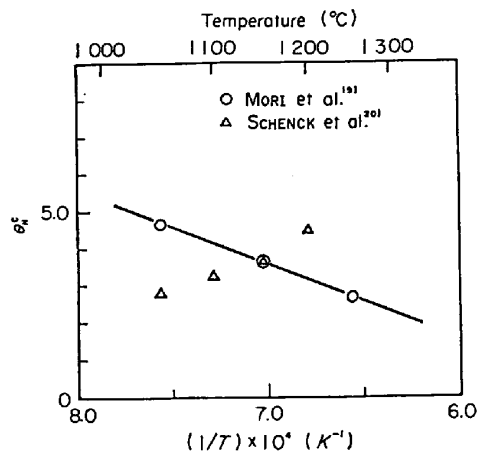


Fig. 6. Temperature dependence of the nitrogen-carbon interaction coefficient in austenite, θ_N^C .

推定しようとするれば、盛らの値を用いるか SCHENCK らの値を利用するかでかなりの大きな差異を生ずる。現在のところ、炭素濃度 $Y_C=0.043$ (0.95wt%) までの組成範囲で、多数の実測を行なつて導出された盛らの結果がより信頼のおけるものと考えられる。Fig. 6 に実線で示した盛らの θ_N^C の温度依存性は、次式で表わされる。

$$\theta_N^C = -10.6 + 20\,100/T \dots\dots\dots (30)$$

なお、Fig. 6 に示す実測の温度範囲 $1\,050^\circ \sim 1\,250^\circ\text{C}$ では θ_N^C は 3~5 である。この値は、すでに 3.1.2 で述べたように、(28)式を用いて高温に外挿して求めた θ_N^C の値とおおよそ等しい。

以下 3.3~3.7 で、Fe-M-N 3 元系において代表的置換型合金元素のオーステナイト鋼中の固溶窒素活量におよぼす影響に関する研究をまとめる。合金元素の中で、Cr, Mn および Ni は窒素を添加したオーステナイト鋼ではとくに重要な元素である。

3.3 Fe-Cr-N

オーステナイト鋼中の Cr は窒素の固溶量を著しく増加させる元素として知られている。

この系に関しては盛ら¹⁶⁾, SCHENCK ら²⁰⁾および TURKDOGAN と IGNATOWICZ³³⁾の研究がある。SCHENCK らによる Cr 濃度の実測範囲は $Y_{Cr}=0.026$ (2.5wt%) までであるが、盛らおよび TURKDOGAN と IGNATOWICZ によるそれは $Y_{Cr}=0.17$ (16 wt%) までとはるかに広い。盛らおよび TURKDOGAN と IGNATOWICZ の結果では、(15)式右辺の Y_{Cr} の 1 次の項だけを考慮して整理したのでは不十分であり、 Y_{Cr} の 2 次の項まで考慮する必要があることを示している。そこで、この系では(15)式を

$$\ln \phi_N = \theta_N^N Y_N + \theta_N^C Y_C + \pi_N^C Y_C^2 \dots\dots\dots (31)$$

と表わす。ただし、SCHENCK らの結果は Cr 濃度範囲が狭いため、(31)式の右辺第 3 項を無視して整理することができる。なお、Cr は窒素の固溶量を増加させるので、(31)式右辺第 1 項の寄与は高 Cr 濃度の合金では

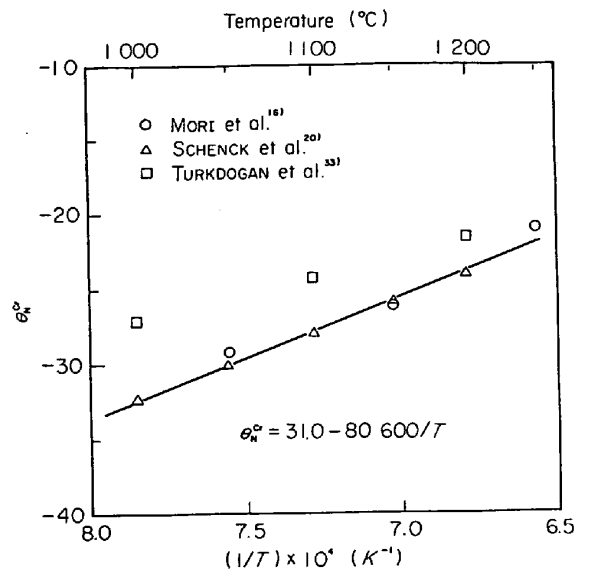


Fig. 7. Temperature dependence of the nitrogen-chromium interaction coefficient in austenite, θ_N^{Cr} .

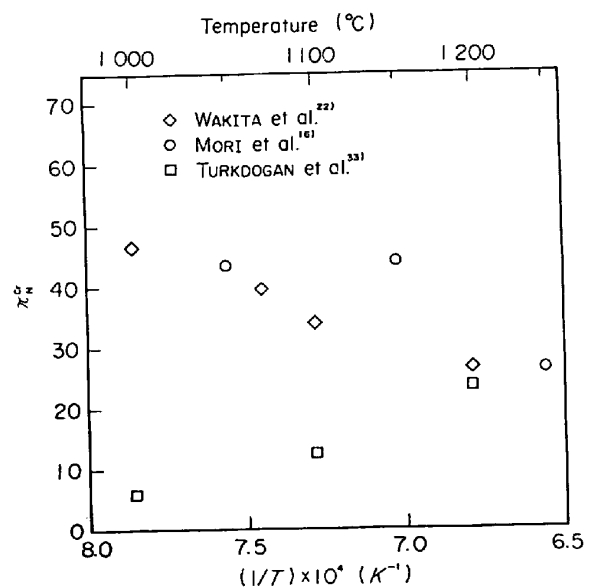


Fig. 8. Temperature dependence of the nitrogen-chromium second order interaction coefficient in austenite, π_N^{Cr} .

Y_N が大きくなるので無視できなくなる。

実測値を(31)式で整理して θ_N^{Cr} および π_N^{Cr} を求めた結果を Fig. 7 および Fig. 8 に示した。実測の温度範囲で 3 者による θ_N^{Cr} は穏当な一致を示している。その値は $-20 \sim -30$ とかなり大きな負である。盛らと SCHENCK らの値の一致はとくによい。実測結果が首尾一貫していること、Cr 濃度の異なる 5 種類の合金を用いて実測を繰り返し行なっていることなどから、盛らの結果が最も信頼性が高い。そこで盛らの結果から θ_N^{Cr} の温度依存性を求めると次のようになる。

$$\theta_N^{Cr} = 31.0 - 80\,600/T \dots\dots\dots (32)$$

これを Fig. 7 に実線で示した。この値は $1000^{\circ}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ ではかなり信頼のおける値であると考えられる。

$\pi_{\text{N}}^{\text{Cr}}$ の値を Fig. 8 に示した。 $\pi_{\text{N}}^{\text{Cr}}$ の符号は正であるが、その大きさは盛らのものと TURKDOGAN と IGNATOWICZ のそれとではかなりの差異がある。とくに、その温度依存性は盛らのものは温度が高くなるとその値が小さくなるのに対して、TURKDOGAN と IGNATOWICZ のそれは逆の傾向を示している。なを、Fig. 8 中には第4章で後述する Fe-Cr-Ni-N 4 元系の実測から得られた $\pi_{\text{N}}^{\text{Cr}}$ の値²¹⁾²²⁾ も記入してある。この結果は盛らの値とほぼ一致しており、 $1000^{\circ}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ では $\pi_{\text{N}}^{\text{Cr}}$ は 40 程度であることがわかる。このため Cr 濃度が $Y_{\text{Cr}}=0.05$ 程度では (31) 式の第3項は第2項に比して無視できるが、 $Y_{\text{Cr}}=0.15$ となると第3項の大きさは第2項の 20~30%にも達する。

3.4 Fe-Mn-N

Mn も Cr と同様に窒素の固溶量を増加させることが知られている。3.6 で後述するように Ni は Mn と逆に窒素の固溶量を減少させる。そこで、Ni を Mn で置換した Cr-Mn オーステナイト鋼の窒素固溶量は Cr-Ni オーステナイト鋼のそれより著しく大きくなる。

この系についても盛ら¹⁶⁾および SCHENCK ら²⁰⁾³⁴⁾の研究がある。盛らは $1050^{\circ}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ で $Y_{\text{Mn}}=0.061$ (6 wt%) までの組成範囲について、Mn の蒸発を考慮した注意深い研究を行なっている。SCHENCK らは 1000°C で Fe-Mn 全組成域³⁴⁾について、また $950^{\circ}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ で $Y_{\text{Mn}}=0.096$ (9.5wt%) までの組成範囲²⁰⁾について実測を行なっている。この場合も、活量係数を Cr の場合と同様に (31) 式のような形式で表わし、実験結果を整理する。実測の Mn 濃度範囲が狭い盛らの結果は、(31)式右辺第3項に当る Y_{Mn}^2 の項を無視して整理する。一方、SCHENCK ら²⁰⁾の結果は明らかにこの2次の項を考慮して整理する必要がある。やや奇妙なことではあるが、 1000°C における別の SCHENCK ら³⁴⁾の実測値は、 $Y_{\text{Mn}}=0.30$ (30wt%) の濃度範囲まで2次の項を必要とせずに整理できる。おのおの場合に応じて、 $\theta_{\text{N}}^{\text{Mn}}$ および $\pi_{\text{N}}^{\text{Mn}}$ を求め、これらを温度に対してプロットしたものを Fig. 9 および Fig. 10 に示す。

$\theta_{\text{N}}^{\text{Mn}}$ は $-8\sim -15$ で $\theta_{\text{N}}^{\text{Cr}}$ のおおよそ 1/2 程度の大きさをもつ。Fig. 9 に見られるように、盛らの値は SCHENCK ら²⁰⁾の値より絶対値がやや小さい。盛らの値は実測値を Y_{Mn} の2次の項を考慮せずに整理して得られたものであるの、この項を考慮して導出した SCHENCK ら²⁰⁾の値よりやや絶対値の小さい値を与えているのかも知れない。SCHENCK ら²⁰⁾の実測値から求めた $\pi_{\text{N}}^{\text{Mn}}$ は Fig. 10 にみられるように 20~40 で $\pi_{\text{N}}^{\text{Cr}}$ と同程度の値となつている。一方、盛ら¹⁶⁾および SCHENCK ら³⁴⁾はこの値が十分小さいとしており、 $\pi_{\text{N}}^{\text{Mn}}$ については研究者によりかなり大きな不一致がある。この系については、

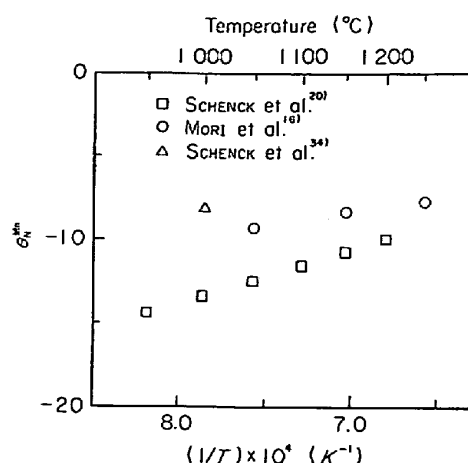


Fig. 9. Temperature dependence of the nitrogen-manganese interaction coefficient in austenite, $\theta_{\text{N}}^{\text{Mn}}$.

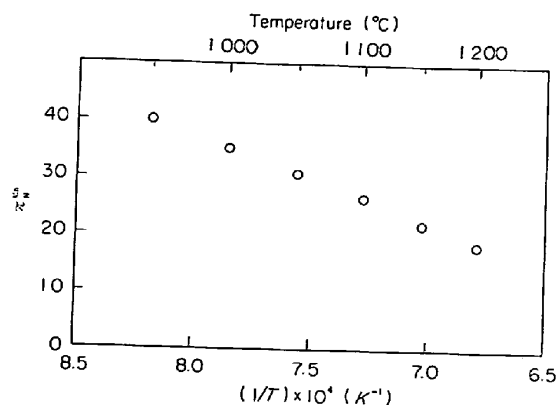


Fig. 10. Temperature dependence of the nitrogen-manganese second order interaction coefficient in austenite, $\pi_{\text{N}}^{\text{Mn}}$. The values were evaluated from the data by SCHENCK et al.²⁰⁾.

盛ら¹⁶⁾が指摘している Mn 蒸発による Mn 濃度変化などの実験上の問題をも含めてなお検討が行なわれる必要があろう。

3.5 Fe-Co-N

周期律表で 3d 遷移金属元素のうち Fe より原子番号の大きい Co, Ni はオーステナイト鋼中の窒素の固溶量を減少させることが知られている。

この系についても盛と一瀬¹⁸⁾および SCHENCK ら²⁰⁾の研究がある。盛と一瀬は 1050° および 1250°C で $Y_{\text{Co}}=0.81$ (82wt%) までの組成範囲について実測を行なっている。SCHENCK らは $950^{\circ}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ で $Y_{\text{Co}}=0.19$ (20wt%) までの組成範囲の研究を行なっている。

盛と一瀬の $Y_{\text{Co}}=0.12$ (13wt%) までの結果は、 $\ln \phi_{\text{N}}$ が Y_{Co} の1次の項だけからなつているものとして整理できる。SCHENCK らの結果は、あまり大きくはないが Y_{Co} の2次の項の存在を示唆しているように思われる。

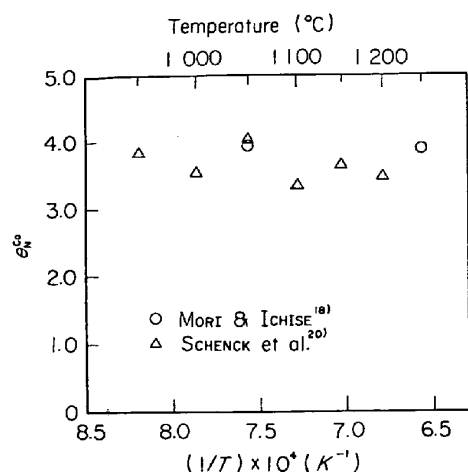


Fig. 11. Temperature dependence of the nitrogen-cobalt interaction coefficient in austenite, θ_N^{Co} .

両者の実測値から、 Y_{Co} の2次の項を無視し1次の項だけを考慮して θ_N^{Co} を求めた結果を温度に対してプロットしたものを Fig. 11 に示す。 θ_N^{Co} の値は 3.5~4.0 の正の値であることがわかる。さて、SCHENCK らの 1100°C~1200°C の実測値を Y_{Co} の2次の項まで整理すると、 π_N^{Co} は3程度となり、このとき θ_N^{Co} は、 Y_{Co} の2次の項を無視して求め Fig. 11 に示した値より絶対値がわずかながら小さくなる。 π_N^{Co} が3程度であつても、この項を無視して求めた θ_N^{Co} はやや過大評価していることになるので、より精密な議論をするためには、 π_N^{Co} の値の検討も必要となる。

3.6 Fe-Ni-N

Ni は窒素の固溶量を減少させる。この系については、Fe-N 2 元系につぐ多くの研究が行なわれている。温度範囲についても 600°C というかなり低い温度での実測も行なわれている。以下に述べるように、 θ_N^{Ni} の絶対値は小さく、異なる研究者によつて得られたこの値はおおよそ等しい。しかし、細部についてはなお不一致が認められる。

3.3~3.5 の議論からすれば、この系においても活量係数を (31) 式と同様の形式で表わせば、実測結果を十分に整理できるものと考えられる。しかし以下に述べるように、 Y_{Ni} の2次の項の寄与は小さく、この項を積極的に取り入れる必要のある実験結果は WRIEDT と GONZALEZ²⁷⁾ のものだけである。彼らは 1000°C 付近で Fe-Ni 全組成範囲の実測を行なっている。この結果は Fig. 13 にみられるように $Y_{Ni}=0.26$ (27wt%) までの組成範囲でも Y_{Ni} の2次の項を考慮して整理した方がよい。その他の研究者による $Y_{Ni}=0.14$ (15wt%) までの組成範囲の実測結果は Y_{Ni} の2次の項をとくに考慮して整理する必要性は認められない。 ATKINSON と BODSWORTH²⁸⁾ は 660°C~810°C の比較的低い温度範囲で、盛ら¹⁷⁾ は 1050°C および 1250°C で、また SCHENCK ら²⁰⁾ は

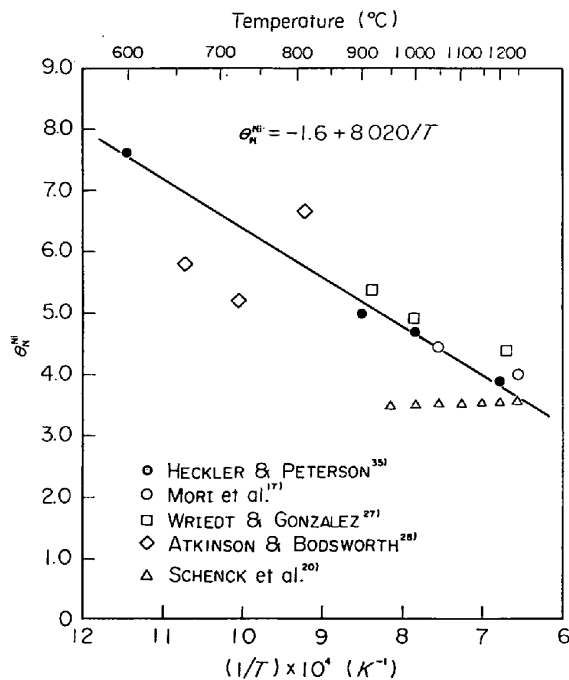


Fig. 12. Temperature dependence of the nitrogen-nickel interaction coefficient in austenite, θ_N^{Ni} .

950°C~1250°C の温度範囲で実測を行なっている。一方、HECKLER と PETERSON³⁵⁾ は 600°C~1200°C の温度範囲、 $Y_{Ni}=0.34$ (35wt%) までの組成範囲で実測を行なっており、この範囲でも彼らの結果は Y_{Ni} の1次の項だけを考慮して十分に整理できる。

ここでは、WRIEDT と GONZALEZ の結果については $Y_{Ni}=0.60$ (61wt%) の組成範囲まで利用して Y_{Ni} の2次の項まで含めて整理した。その他の研究者による実測値は上述の組成範囲について Y_{Ni} の1次の項だけを考慮して整理した。Fig. 12 はこのようにして求めた θ_N^{Ni} を温度に対してプロットしたものである。SCHENCK らの値は 950°C~1200°C の範囲でほとんど温度依存性がない。この結果を除けば、他の4研究者による結果はおおよそ一致しているといえる。 θ_N^{Ni} を広い温度範囲で利用しようとする場合は、その温度依存性は広い温度範囲で実測を行なつた HECKLER と PETERSON による値から求めた次式によるものとするのが妥当であろう。

$$\theta_N^{Ni} = -1.6 + 8020/T \quad (33)$$

これを図中に実線で示した。

Fig. 13 は 1000°C 付近において Ni 濃度が高くなると固溶窒素量がどのように変化するかを、3種類の実測結果について示したものである。図にみられるように、WRIEDT と GONZALEZ²⁷⁾ の結果は直線では近似が悪く、上に述べたように Y_{Ni} の2次の項を考慮すべきことを示している。すなわち、固溶窒素量の対数は、図に示す Ni 濃度範囲では、Ni を増加すると低 Ni 濃度範囲から直線的に外挿した値よりもさらに低下する。盛ら¹⁷⁾ の結

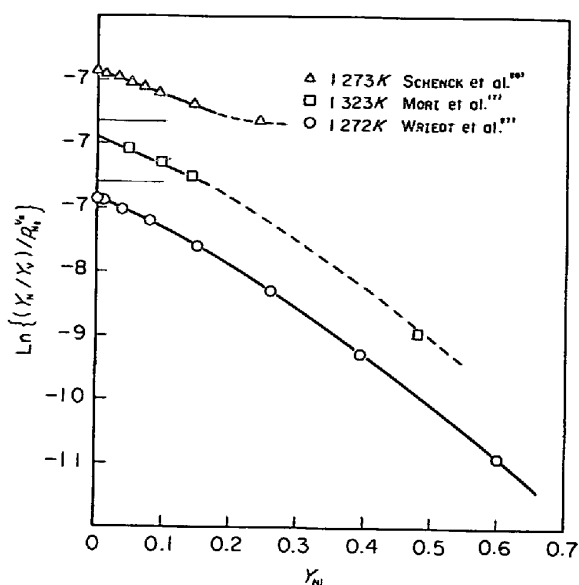


Fig. 13. Effect of alloy composition on nitrogen solubility in iron-nickel austenite at around 1000°C.

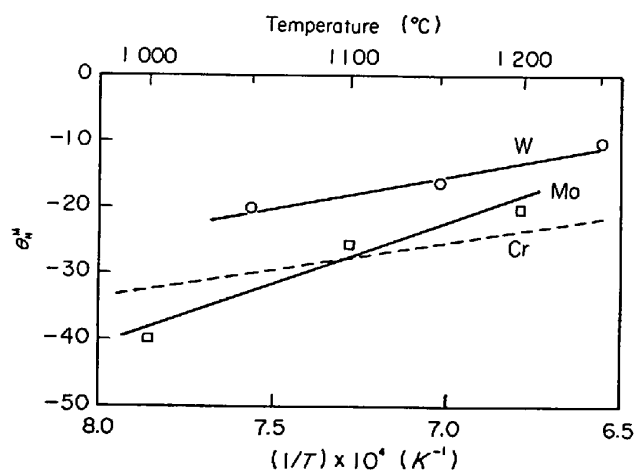


Fig. 14. Temperature dependence of the nitrogen-molybdenum and nitrogen-tungsten interaction coefficients. θ_N^M and θ_N^W were evaluated from the data by SCHENCK et al.²⁰⁾ and MORI et al.¹⁸⁾, respectively.

果は点線で示すように WRIEDT と GONZALEZ の結果とその傾向が類似している。これに対して SCHENCK ら²⁰⁾の結果は、Ni 濃度範囲が前2者のそれよりやや狭いが、上述の結果と、逆の傾向を示しているようにみられる。WRIEDT と GONZALEZ の実測値を整理して得られた π_N^N は 2~3 と小さいが、その符号は θ_N^N と同じ正である。現在のところ、 π_N^N は 2~3 程度の値であるのか、あるいは HECKLER と PETERSON の結果が示すようにこれよりもかなり小さい値であるのかは未確定であると考えられる。高濃度 Ni を含有するオーステナイト鋼中の窒素の活量が問題となることも多いと考えられるので、この点についてさらに検討されることが望まれる。

Table 1. Evaluated first and second order interaction coefficients in Fe-N-M austenite at 1100°C. Temperature dependence of the first order interaction coefficient in some systems is also listed.

Alloy system	θ_N	π_N
Fe-N-Cr	31.0-80 600/T	-27.7
Fe-N-Mn	—	-9.0
Fe-N-Co	—	3.7
Fe-N-Ni	-1.6+ 8 020/T	4.2
Fe-N-Mo	—	-27
Fe-N-W	—	-18
Fe-N	-0.5+ 6 010/T	3.9
Fe-N-C	-10.6+20 100/T	4.1

3.7 Fe-Mo-N および Fe-W-N

ここでは、3d 遷移金属以外の置換型合金元素として、オーステナイト鋼の主要な固溶強化元素である Mo と W とを取り上げる。Mo, W と同族の Cr と同様にオーステナイト鋼中の窒素の固溶度を増加させる。

Fe-Mo-N 系については、1000~1200°C で $Y_{Mo}=0.006$ (1wt%) までの実測が SCHENCK ら²⁰⁾ によって行なわれている。Fe-W-N 系については、1050~1250°C で $Y_W=0.008$ (2.5wt%) までの実測が盛と一瀬¹⁸⁾ によって行なわれている。いずれの系についても合金元素濃度の低い範囲での実測であるため、固溶窒素量によらず合金添加の影響は、窒素の活量係数を(15)式のように表わした場合、合金元素濃度の1次の項だけを用いて整理できる。このようにして求めた θ_N^M および θ_N^W を Fig. 14 に示す。比較のために3.3で評価した(32)式にもとづく θ_N^{Cr} も図中に破線で示した。実測の温度範囲で θ_N^M は -20~-40、一方 θ_N^W は -10~-20 である。 θ_N^M は θ_N^{Cr} とほぼ同じ程度であるが、 θ_N^W はこれらより絶対値が小さい。

最近の筆者らによる Fe-25wt% Cr-28wt% Ni オーステナイト鋼の固溶窒素量によらず Mo 添加の影響に関する研究³⁰⁾によれば、1150° および 1250°C では θ_N^M は -20 と推定され、Fig. 14 に示す θ_N^M とおおよそ一致する。

以上、3.1~3.7で検討を行なった結果の一部を Table 1 にまとめた。この表では、 θ_N および π_N は 1100°C おける数値を示した。さらに、いくつかの Fe-N-M 系について θ_N の温度依存性を推定した結果を示した。これらの式を用いて得られた θ_N は実測が行なわれている温度範囲ではよい値を示すが、これより高温あるいは低温域に外挿したとき得られる値は十分信頼のおけるものとはいえない。

3.3~3.7 で取り上げ Table 1 に示した合金元素以外で、固溶窒素量によらず合金元素の影響が実測されている Fe-M-N 3 元系もいくつかある。これらの研究の

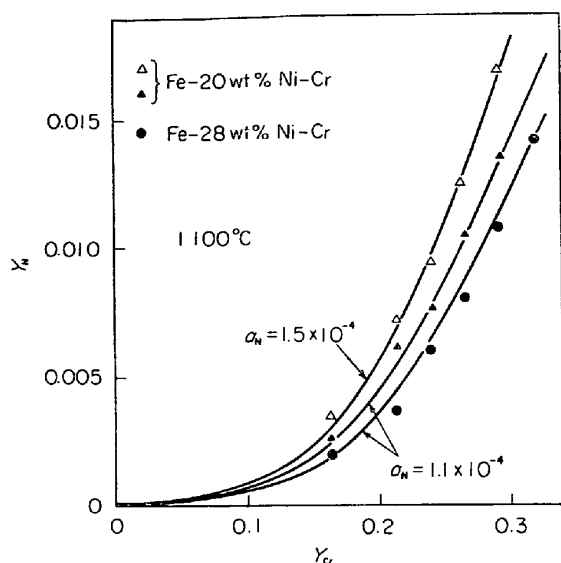


Fig. 15. Effect of alloy composition on nitrogen solubility in chromium-nickel-iron austenite at 1100°C²²⁾.

大部分は松下ら³⁷⁾の著書に集録されている。

4. Fe-Cr-Ni-N 4 元系における窒素の活量

実用オーステナイト鋼中の固溶窒素の活量が問題となる場合、少なくとも Fe-Cr-Ni-N 4 元系に関する知見が必要となる。しかし、4 元系以上のオーステナイト鋼中の窒素の活量に関する実験的研究は見当たらない*。

筆者らは Fe-Cr-N および Fe-Ni-N 3 元系に関する窒素の活量係数の知見から、Fe-Cr-Ni-N 4 元系の活量係数がどの程度推定可能であるかに着目して研究を行なった²¹⁾²²⁾。この章では、この結果を簡単に紹介する。

この研究では、次の2点が問題となる。まず、(a) Fe-Cr-N 系では Cr 濃度が高々 15wt% までの濃度範囲の実測が行なわれているが、この濃度範囲の結果が 30wt% 近くまでの高 Cr 濃度範囲まで外挿可能であるのか。さらに、(b) 窒素の活量係数を (15) 式に従って表わした場合、Fe-Cr-Ni-N 4 元系に特有な項である交差積項が大きな値をもつことはないのか。

Ni 濃度最高 30wt%、Cr 濃度最高 27.5wt% の 14 種類の異なる組成の合金を用いて実験を行なった。実験の温度範囲は 1000°C~1200°C である。実測結果の一部を Fig. 15 に示す。窒素の一定活量のもとで、Ni 濃度を一定として Cr 濃度を増加させると固溶窒素量は著しく増大する。また、ここには図示していないが、Cr 濃度を一定として Ni 濃度を増加させると固溶窒素量は減少する。実測の結果は、活量係数を (15) 式に従って次式のように表わせれば整理できる。

* 窒素より重要である炭素についても、Fe-Cr-Ni-C 4 元系オーステナイト中の炭素の活量に関する研究はごく最近行なわれるようになったものであり^{38)~41)}、その研究も限られている。

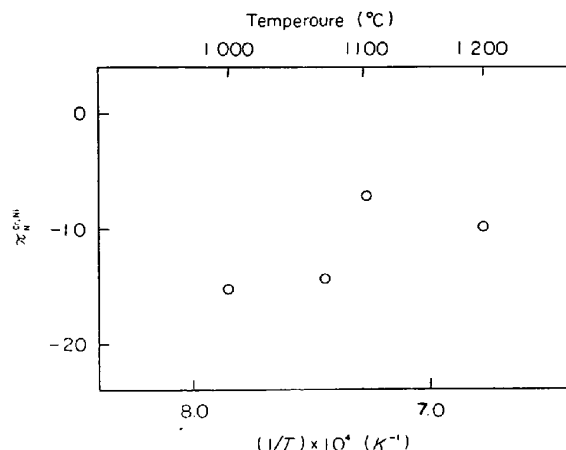


Fig. 16. Temperature dependence of the nitrogen-chromium-nickel cross interaction coefficient in austenite, $\pi_N^{Cr, Ni(22)}$.

$$\ln \phi_N = \theta_N^N Y_N + \theta_N^{Cr} Y_{Cr} + \theta_N^{Ni} Y_{Ni} + \pi_N^{Cr} Y_{Cr}^2 + \pi_N^{Ni} Y_{Ni}^2 + \pi_N^{Cr, Ni} Y_{Cr} Y_{Ni} \dots \dots \dots (34)$$

(34)式右辺第2および第4項は Fe-Cr-N 3 元系、第3および第5項は Fe-Ni-N 3 元系の実測から決定できるが、第6項は4元系特有な項である。この2次の交差積項を考慮しなければならない根拠については原論文²¹⁾を参照していただきたい**。ここでは、 θ_N^N 、 θ_N^{Cr} および θ_N^{Ni} はそれぞれ (28)、(32) および (33) 式で表わされるものとし、さらに $\pi_N^{Ni} = 0$ として、実測結果を (34) 式で整理して π_N^{Cr} および $\pi_N^{Cr, Ni}$ を求めた。このようにして得られた π_N^{Cr} の値を Fig. 8 中に示した。すでに 3.3 説明したように、筆者らが Fe-Cr-Ni-N 4 元系で求めた π_N^{Cr} の値は盛ら¹⁶⁾が Fe-Cr-N 3 元系で求めた値とほぼ一致している。すなわち、前述の問題点(a)については Fe-Cr-N 3 元系の実測結果は Cr 濃度 27.5wt% までのおおむね外挿可能であるといえる。Fig. 16 には $\pi_N^{Cr, Ni}$ の値を示した。この値は -8~-15 で符号は負である。すでに述べたように、2つの3元系から直接推定することのできる項は (34) 式の第5項までである。4元系の固溶窒素量は (34) 式で第6項を無視した場合よりも実際には大きくなる。両者の差異は高 Cr、高 Ni 濃度範囲では著しく大きくなる²¹⁾。すなわち、前述の問題点(b)については、4元系に特有な項が高 Cr、高 Ni 濃度合金では非常に重要となるといえる。ただし、Cr および Ni 濃度がともに 10wt% 以下の合金では、2次の交差積項の寄与は小さい。このため4元系であっても、2つの3元系の知見から窒素の活量を推定することは十分可能である。

なお、Fe-Cr-Ni-N 4 元系における窒素の活量の実測結果に基づいて得られるクロム・ニッケル・オーステナ

** ちなみに、Fe-Cr-Ni-C 4 元系で炭素の活量を実測した研究では、TUMA ら³⁸⁾³⁹⁾も NATESAN と KASSNER⁴¹⁾もその活量表現に2次の交差積項を取り入れていない。

イト鋼中の窒素の固溶量、クロム窒化物の固溶度とその析出挙動などに関する研究については脇田ら²¹⁾の報告を参照にしていきたい。

5. 結 言

本資料ではオーステナイト鋼中の固溶窒素に関するこれまでの研究を概観した。第3章でも指摘したことであるが、Fe-N 2元系および Fe-M-N 3元系については、多くの場合実測結果は研究者が異なつていても著しい不一致があるというわけではない。しかし、細部については不一致がかなりあるということができ、基本的な系についての研究もさらに検討が進められる必要がある。実験上の問題もあつて、実測は 1000°~1250°C の温度範囲で行なわれることが多い。組織との関係を考慮すれば、さらに低い温度域での値が必要となる。1000°C 以下の温度範囲で研究が進められることが望まれる。

上述のような基本的な系における実験的な研究とともに、多元系に関する研究の重要性も今後はますます増加するものと考えられる。多元系の中でも Fe-Cr-Ni-N および Fe-Cr-Mn-N 系などはとくに重要な系であり、詳細な実験的研究が行なわれる必要があると考えられる。その他の膨大な数にのぼる多元系の一つ一つについて固溶窒素の活量に関する実験的研究を行なうべきか否かは、その合金系の重要度に応じて決められるべきことであり、この種の研究が非常に多数の合金系のすべてについて行なわれるべきであるというわけのものではなからう。緒言で述べた組織との関係からすれば、まず取り上げようとする組成の窒素の活量について比較的良好な近似* が可能であれば、実験を行なわずにかなりのことを推定することができる。低合金濃度のオーステナイト鋼であれば、合金元素と窒素との1次の相互作用係数(本資料では θ_N^M と表わした)に関する知見だけから多元合金鋼の窒素の活量が推定できると考えられる。すなわち、低い合金濃度範囲で Fe-M-N 3元系に関する研究から得られた θ_N^M の知見があればよい。しかし、合金濃度が高くなると、第4章で1例を示したように θ_N^M ばかりでなく π_N^M さらには $\pi_N^{M1, M2}$ などの知見が必要となってくる。最近、相互作用係数の間の関係を導出する試みが一定の溶体モデルにもとづいて理論的に検討されている⁴²⁾。これによれば、 θ_N^M から π_N^M を、さらに θ_N^{M1} と θ_N^{M2} から $\pi_N^{M1, M2}$ を推定することが可能である。このような理論的推定が実験的にもおおそ成り立つものであることが示されれば、Fe-M-N 3元系に関する研究から得られる θ_N^M の応用範囲は拡大することになり、高濃度多元合金元素系での窒素の活量について妥当な推定が可能になることが期待される。

本資料をまとめるに当たり、有益な討論をいただいた脇

田三郎博士に感謝いたします。

文 献

- 脇田, 菊池, 田中: 学振第123委員会報告, 15 (1974), p. 91
- 遅沢: 防蝕技術, 22 (1973), p. 267
- B. B. NICHAWAN, P. K. GUPTA, S. S. BHATNAYER, B. K. GUHA, and S. S. DHANJAL: J. Iron Steel Inst., 205 (1967), p. 292
- A. G. HARTLINE, III: Met. Trans., 5 (1974), p. 2271
- K. J. IRVINE, T. GLADMAN, and F. B. PICKERING: J. Iron Steel Inst., 207 (1969), p. 1017
- D. J. DYSON and B. HOLMES: J. Iron Steel Inst. 208 (1970), p. 469
- R. TANAKA, T. SHINODA, and Y. TOBE: Superalloy-Processing, Proc. 2nd Intern. Conf., (1972), E1 [Metals and Ceramics Information Center, Ohio]
- L. E. KINDLIMAN and G. S. ANSELL: Met. Trans., 1 (1970), p. 163
- L. E. KINDLIMAN and G. S. ANSELL: Met. Trans., 1 (1970), p. 507
- H. E. EVANS: Nature, 235 (1972), p. 219
- D. C. UNTHANK, J. H. DRIVER, and K. H. JACK: Nature, 238 (1972), p. 136
- A. F. SMITH and H. E. EVANS: J. Iron Steel Inst., 211 (1973), p. 34
- D. C. UNTHANK, J. H. DRIVER, and K. H. JACK: Met. Sci. J., 8 (1974), p. 209
- H. ZITTER and L. HABEL: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 181
- G. GRÜTZNER: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 189
- 盛, 新名, 一瀬, 諸岡: 日本金属学会誌, 27 (1963), p. 49
- 盛, 新名, 一瀬, 小山: 日本金属学会誌, 27 (1963), p. 53
- 盛, 一瀬: 日本金属学会誌, 28 (1964), p. 145
- 盛, 一瀬, 丹羽, 久我: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 887
- H. SCHENCK, G. FROHBERG, and F. REINDERS: Stahl u. Eisen, 83 (1963), p. 93
- 脇田, 菊池, 田中: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 723
- S. WAKITA, M. KIKUCHI, K. HAMAGAMI, and R. TANAKA: Met. Trans., to be published
- J. CHIPMAN and E. F. BRUSH: Trans. TMS-AIME, 242 (1968), p. 35
- B. UHRENIUS: Scand. J. Met., 2 (1973), p. 177
- J. CHIPMAN: Met. Trans., 3 (1972), p. 879
- 岩瀬, 福島: 日本金属学会誌, 1 (1937), p. 151
- H. A. WRIEDT and O. D. GONZALEZ: Trans. TMS-AIME, 221 (1961), p. 532
- D. ATKINSON and C. BODSWORTH: J. Iron Steel Inst., 208 (1970), p. 587
- L. S. DARKEN, R. P. SMITH, and E. W. FILER:

* 現在のところでは、とくに高濃度合金についてはこの程度の近似も可能となつていとはいえないように思われる。

- Trans. AIME, 191 (1951), p. 1174
- 30) N. S. CORNEY and E. T. TURKDOGAN: J. Iron Steel Inst., 180 (1955), p. 344
- 31) R. W. FOUNTAIN and J. CHIPMAN: Trans. TMS-AIME, 212 (1958), p. 737
- 32) 増本, 奈賀, 今井: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 195
- 33) E. T. TURKDOGAN and S. IGNATOWICZ: J. Iron Steel Inst., 188 (1958), p. 242
- 34) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and W. KRANZ: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 825
- 35) A. J. HECKLER and J. A. PETERSON: Trans. TMS-AIME, 245 (1969), p. 2537
- 36) 菊池, 田中(徹), 浜上, 田中(良): 未発表
- 37) 松下, 盛, 不破, 館, 森, 瀬川: 冶金物理化学, (1970), p. 86 [丸善]
- 38) H. TŮMA, P. GRÖBNER, and K. LÖBL: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 727
- 39) H. TŮMA, M. VYKLIČKÝ, and K. LÖBL: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 983
- 40) J. C. GREENBANK: J. Iron Steel Inst., 210 (1972), p. 111
- 41) K. NATESAN and T. F. KASSNER: Met. Trans., 4 (1973), p. 2557
- 42) E-H. FOO and C. H. P. LUPIS: Acta Met., 21 (1973), p. 1409
- 43) 田中, 細野: 未発表
- 44) A. SIEVERTS, G. ZAPF, and H. MORITZ: Z. phys. Chem., 183A (1938), p. 19
- 45) M. HILLERT and L. I. STAFFANSSON: Acta Chem. Scand., 24 (1970), p. 3618
- 46) R. B. McLELLAN: Mater. Sci. Eng., 9 (1972), p. 121