アルミニウムによる熔鐵の脱窒反應

齋藤恒三* 丸谷和夫*

Tunezô Saitô and Kazuo Maruya : Elimination of Dissolved Nitrogen in Iron by Aluminium. The elimination of nitrogen by aluminium from molten iron was studied by determining the contents of AlN nitrogen and dissolved atomic nitrogen separately with respects to molten Fe-Al alloys which sufficiently reacted with nitrogen gas at one atmosphere. There was no clear relation between the content of AlN nitrogen and that of aluminium in the sample, but dissolved nitrogen decreased at first and then increased gradually as the content of aluminium increased with a minimum nitrogen content at about 1~4 wt. per cent aluminium. Such a relation was clarified from the view point of statistical thermodynamics

When pure molten aluminium reacted with nitrogen gas at one atmosphere, AlN was formed and nitrogen did not dissolve in the quasilattice of molten aluminium as atomic solutes.

(Received September 15, 1952)

I. 緒 言

熔鐵に Al (あるいは Ti, Zr などのように窒素と親和力の強い元素) を加えると熔鐵は脱窒される。すなわち周知の脱窒反應の場合と同様に $[N] + [Al] \rightarrow AlN$ (1600° では固體) なる反應が起り質量作用の法則に従い、 $[Al] \cdot [N] = \text{恒数}$ (温度にのみ依存) となり、Al 添加量が増加するとともに脱窒されると考えられている⁽¹⁾。しかし當研究室において熔融 Fe-Al 合金の窒素吸収實驗を行った結果を調べると脱窒反應はかゝる単純な關係のみで律しうる現象ではないことが判明した。本報告は窒素を飽和吸収せしめた熔融 Fe-Al 合金試片中の全窒素量を AlN 化合物の形で存在する窒素 (以下 AlN 窒素と略稱する) と熔鐵の準結晶格子中に侵入的 (interstitial) に溶解している窒素 (溶解あるいは侵入窒素) とに分離定量し、その結果から脱窒反應に関する基礎的考察を行ったものである。なお本報は著者の一人⁽²⁾が近年行つた熔融二元鐵合金の窒素ガス吸収に關する一連の研究系列からみると、その續報である。

II. 實驗方法

實驗1: 窒素吸収實驗

まづ前報記載の實驗裝置を使用し同様操作により各種 Al % の熔融二元鐵合金に一定温度で純窒素ガスを吸収せしめ、Fe-Al-N 三元系の平衡關係を研究した。この吸収實驗結果の數例を示すと Fig. 1 の通りである。圖中の曲線が示すように、AlN の生成量は Al % が増加するに従い、また時間経過とともに漸増し一定の飽和値を示す曲線にはならない。従つてこれら曲線から試料の飽和窒素吸収量を求めることは出来ないから、前報⁽²⁾で述べた方法

(Method II) により凝固ガス放出量と冷却試片の窒素分析値との和から、熔融試片の窒素吸収量を求めることとした。

これを試片の含有 Al % に對し配點すると Fig. 2 に

I: Electrolytic Iron, 1560°
II: 1.2% Al, 1630° III: 7.2%
Al, 1670° IV: 19.9% Al, 1650°
V: 33.1% Al, 1490°

Fig. 1. Reaction Curves of Molten Fe-Al Alloys

示す通りで測定點は散在 (同圖における●および●印) し一定の關係を觀取することが出来ない。しかし冷却試片を檢査すると微小非金屬介在物*が多い試片は必ず窒素分析値が高いこと (Fig. 2 の●および●印を比較せ

よ) から Fig. 2 における測定點の散在する理由は次の如く推測出来る。すなわち生成される AlN は從來の研究⁽³⁾からいへば明かなように、その熔融點は 2000° 以上 (研究者によりかなり相異がある)、解離壓が 1 atm 以上になるのは約 2000° であるから本實驗温度では安定な固體である。比重は約 3.03 で熔鐵よりかなり軽い、微少な固體であるため凝集し難く熔鐵よりの分離浮昇が不完全で、これが試片中に不定量に滞留するため試片の全窒素分析値は各

* 東北大學選鑄製鍊研究所

(1) H. Schenck, Phys. Chem. d. Eisenhüttenproz., 1 (1932), 214; 2 (1932), 255. Berlin, Springer.

(2) 齋藤, 本誌, B-14 (1950), No. 1, 28; No. 4, 1; 5; No. 11, 1; T. Saitô, Sci. Rep. RITU, A-1 (1949), 411; 419; A-2 (1950), 909; A-3 (1951), 502.

* 非金屬介在物としては AlN の他に Al_2O_3 もあるが顯微鏡下においてこの兩者の區別は困難である。

(3) Gmelins Handbuch d. Anorg. Chem., 8 Aufl. (1934), System No. 35, Teil B. 132.

1% に對し一定の値にならないと考えることが出来る。かゝる推測を確證検討するためには、熔鐵の準結晶格子

- Total nitrogen content
- Interstitial nitrogen content
- Content of AIN nitrogen
- curve which corresponds to the equation $[Al][N]=const.$

Fig. 2. Relation between Total Nitrogen, Interstitial Nitrogen, AIN Nitrogen vs. Aluminium Content of Fe-Al Alloys.

中に侵入的に溶解している窒素（侵入あるいは溶解窒素）と AIN 化合物の形で試片中に滞留する窒素（AIN 窒素）とに分離、定量することが必要である。下述の如く溶解（侵入）窒素量と試片の Al % との間には理論的に解明出来る一定の関係があるが、試片中に滞留する AIN 微粒の量は本実験では一定に制御出来なかつたのである。

著者等は上記実験により窒素を充分吸収せしめた試片につきその全窒素分析には日本學術振興會規定の Kjeldahl 法を用い、AIN 窒素を分離定量するには後述 Ester-Halogen 法を用いて、その差から熔鐵準結晶格子中に侵入的に飽和溶解している窒素量すなわち溶解（侵入）窒素量を求めこれに竹内の最近の理論をもとにして統計熱力學的考察を加えた。

實驗 2. AIN 分析法の検討

試片中の AIN 窒素を分析するには Beeghly⁽⁴⁾の方法を採用した。本法においてはまづ鐵の matrix を容易に溶解ししかも AIN とは反應しない溶剤を用いて試片を溶解し含有 AIN を residue として分離後、これを micro-kjeldahl 法により定量するのである。Beeghly は上記の條件をみたす溶剤として數種の (Ester-Halogen) 溶剤を試験した結果、 $(Br+CH_3COOCH_3)$ を推奨しているので本実験においてもこれを溶剤として用いることとし、分析装置も大體 Beeghly と同様のものを採用した。本法を以下 Ester-Halogen 法と略稱する。本法を実施するに當り (a) 本法の有用性および精度を確かめること、および (b) 著者等の常用している Kjeldahl 法は試片中の全窒素量 (すなわ

ち AIN 窒素+溶解（侵入）窒素）を満足に定量しうるのかすなわち滞留 AIN を完全に分解しうるか否かの (a), (b) 二項目について検討するため、標準試片として純 AIN 粉末を製造しこれについて下記の如き豫備實驗を行つた。

AIN 製造の原料として使用した Al 粉末の分析結果は SiO_2 1.67, Al_2O_3 0.31, Fe 0.36 wt % であつた。こゝに Al 粉末に含まれる Si は全部 SiO_2 の形で存在するものとして表示した。

この Al 粉末を磁性ボートに入れ、これに還元銅網、アムモニヤ銅溶液、ソーダ灰、鹽化カルシウム、五酸化磷などを通じて純化した窒素ガスを通じ、 $1,100^\circ$ に約 2 hr 保持して AIN 粉末を作つた。使用した磁性ボート中の SiO_2 が $3SiO_2+4Al \rightarrow 2Al_2O_3+3Si$ (1) なる反應により Al 粉末を酸化する恐れがあるので、この反應を可及的に阻止する意圖をもつて、使用ボートは豫め Al 粉末を入れて約 $1,100^\circ$ で長時間焼いたものを使用した。

このようにして製造した AIN 粉末を標準にして Ester-Halogen 法を check した data は Table 1 に示す通りである。

Table. 1 Accuracy of the Ester-Halogen Method (the analysing method of AIN nitrogen in steel).

Sample: Synthetic AIN powder which contain Al_2O_3 as impurity.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1	28.46	27.72	0.74	1.57	4.11	9.73	27.26	98.34
							27.21	98.16
2	27.50	26.12	1.38	2.96	5.47	6.92	25.30	96.86
							25.43	97.36
							25.55	97.82
3	24.97	23.47	1.50	3.19	5.73	7.51	22.69	96.68
							22.90	97.57
							22.94	97.74

m. an 97.57 $\pm$ 0.37

同表第 II 列は上記窒化處理による試料の重量増加率であるが、第 III 列に示す Kjeldahl 法による全窒素分析値 (wt %) と比較すると約 1 % 高い (第 IV 列すなわち窒化處理後の酸化増量 % 参照)。人念に窒素ガスの純化および窒化爐内の清掃に努めたがなお (1) 反應による酸化も考えられ、従來の文獻⁽⁵⁾にも記されている通りこの程度の酸化は阻止することが困難であつた、第 V 列は第 IV 列の酸化 % を Al_2O_3 % に換算した値である。製造した AIN 粉末中にはこの他に原料 Al 粉中に元々存在していた Al_2O_3 および Si, Fe などの酸化物により窒化處理中に酸化され生成した Al_2O_3 も含まれる。これらを合計した Al_2O_3 % の計算値は第 VI 列に示す通りで製造 AIN 粉中の Al_2O_3 分析値 (wt %) (第 VII 列) より幾分低値であるが大體一致する。従來の文獻⁽³⁾からも明らかに AIN は水ともある程度反應し、NaOH 濃溶液では容易に溶解することから Kjeldahl 法の NaOH 蒸溜により AIN がほぼ完

(4) H. F. Beeghly, An. Chem., 21(1949), 1513.

(5) 例え P. Röntgen, H. Braun, Metallwirtsch., 11 (1932), 471.

全に分解することは豫想しうるのであるが、上記の如く試料の ($\text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3$) 分析値と重量増加率との比較からも Kjeldahl 法により AlN 窒素の分析が可能なることを確かめることが出来た。純 AlN を製造することが困難なのでこの程度の data でもやむを得ない、第 VIII 列は ($\text{Br} + \text{CH}_3\text{COOCH}_3$) 溶剤で AlN 試料を約 90 分 (鋼試片を完全に溶解するに充分な時間) 処理した後、Kjeldahl 法でその窒素を分析した値である。第 III 列に示す ($\text{Br} + \text{CH}_3\text{COOCH}_3$) 処理をしないときの分析値との差は第 IX 列にみる如く 3 % 以下である。

以上の豫備実験から試料中の全窒素は Kjeldahl 法により、滞留 AlN 介在物は Ester-Halogen 法により分離、定量出来ることが判明したから、その差は溶解 (侵入) 窒素と見做すことが出来る。

III. 実験結果

以上の実験方法を用いて得られた結果は次の通りである。

1. 熔鐵中の Al % と溶解窒素量との関係

吸収実験 I により窒素を充分吸収させた試料中の全窒素量を上述の方法で AlN 窒素と溶解窒素とに分離定量した結果を圖上に配點すると Fig. 2 に示す通りで、溶解窒素 % (○印) と試料中の Al % との間には一定の関係がある。すなわち Al % が増加するに従い溶解窒素 % は最初急減し約 1~5 wt % Al で極小値となり以後漸増する。これと類似の結果は脱窒と脱酸の相違はあるが Wentrup, Hieber⁽⁶⁾ により熔鐵の Ti による脱酸実験において示されている。彼等の実験によると本実験結果と類似に、最初約 0.05 wt % Ti までは含有酸素は急減し (0.006 wt %), 以後約 1 % Ti まではなお緩慢に減少するが、1 % Ti 以上において酸素は再び増加し、2.5~4 % Ti と平衡する含有酸素量は 0.01 % となつている。彼等はかゝる実験結果の解釋には觸れていないが、最近竹内⁽⁷⁾は熔鐵中の [C] と [O], [Si] と [O] の關係について同様な關係の存在すべきことを統計熱力學的に導出している。

2. 窒鐵中の Al % と AlN 窒素量との関係

試片中に滞留する AlN 微粒の量は Fig. 2 にみる如く同一 Al % の試片についても不定である。また Fe-Al 合金全體的にみても一定の關係はない。すなわち Al % の多い合金必ずしも AlN 微粒介在物が多いとは限らない。しかし冷却試片の檢鏡により非金屬介在物微粒の多く認められたものは分析によつてもまた多量の AlN が定量された。介在物中には Al_2O_3 微粒がある程度混在しているであろうことは実験 II から推測出来るが、AlN と Al_2O_3 とを檢鏡により區別することは困難である。

3. 純アルミニウムの窒素吸収

Al の窒素吸収については Czochralski⁽⁸⁾, Hessenbruch⁽⁹⁾ Claus⁽¹⁰⁾ Röntgen, Braun⁽⁶⁾ などの研究があるが、何れも古いものでその後これに関する實驗は行われていないようである。Smithells⁽¹¹⁾ は Röntgen, Braun などの實驗結果を引用して (i) 固體 Al の窒素溶解度は微少であるが (ii) 熔融 Al においては温度上昇とともに窒素溶解度が増加する。 (iii) AlN は生成されるが高温では不安定である。と述べている。 (iii) の AlN の安定性については既述の通りで、1600~1700° 位までは不安定とは考えられない。たとえばわれわれは吸収實驗に先立つて必ず試料の眞空溶解を行い脱ガスをするが、この眞空溶解により AlN 窒素は餘り減少しない (實驗結果省略)。 (ii) についても Smithells は Röntgen, Braun などの data を誤り解釋しているように思われる。すなわち彼等は熔融 Al を一定温度 (700~1000°) で 3 時間 1 atm の窒素ガスと接觸させ、そのとき Al と反應した窒素の量を温度に對して配點しているのであつて、熔融 Al による飽和窒素溶解度の温度變化を求めたのではないのである。Röntgen, Braun および著者等の純 Al の窒素吸収に関する結果を要約すると (i) Al は融點近くになると窒素とよく反應しガス透過困難な AlN 皮膜を生成する。 (ii) この AlN 生成反應は高温ほど促進せられ約 900° 以上では AlN の生成量は急増するがガス透過困難な皮膜であるため全試料を AlN にすることは困難である。すなわち窒素は Al に溶解するのではなく Al と化合して AlN を生成するのである。著者等の吸収實驗試料 (純 Al) について、前述の Ester-Halogen 法により窒素分析を行うと Fig. 2 中に示す如く、反應窒素は全部 AlN であつて侵入窒素をほとんど認めることは出来ない。すなわち高温で 1 atm の窒素ガスと Al とが反應すると反應窒素は全部 AlN になり平衡状態では試料全部が AlN になるはずで Al 格子中に侵入溶解する窒素を考えることは出来ない。

このことは相律的にも明らかであつて、この場合 2 成分系であるから若し相數を 3 (窒素ガス, AlN, 窒素の溶けた Al 融體) とすると自由度は 1 となるに對し、われわれの實驗においては、窒素ガス壓は 1 atm, 温度は約 1600° 一定と決めているから、かゝる高温では 2 相すなわち AlN と窒素ガス相のみになるはずである。上述 3 相が共存しうるのはある一定の温度ではこれに對應するある蒸氣壓においてのみ、またある一定の蒸氣壓を選ぶとこれに對應するある温度においてのみ 3 相が共存しうるのである。

以上の實驗および考察から Smithells の論述する“熔融 Al の窒素飽和溶解度は温度上昇とともに對數的に増大する”ということは誤りである。

IV. 考 察

(8) J. Czochralski, Z. Metallk., 14 (1922), 278.

(9) W. Hessenbruch, ibid., 21 (1929), 54.

(10) W. Claus, ibid., 21 (1929), 268.

(11) C. J. Smithells, Gases and Metals (1937), 174, Chapman & Hall, London.

(6) H. Wentrup, G. Hieber, Arch. Eisenhüttenwes., 13 (1939/40), 69.

(7) 竹内, 本誌, 15 (1951), 24; 36.

Fig. 2 に示される本實驗結果から Al による熔鐵の脱窒現象を考えると次の通りである。すなわち Al の添加が少量の間は大體 $[Al] \cdot [N] = \text{const.}$ の関係に従つて溶解窒素量は Al が増加すると逆に減少するが、約 1~5 wt % Al の所で $[N]$ 量は極小となり、これ以上 Al を加えると却つて $[N]$ 量が増加するのである。かゝる関係は Fe-Al-N 三元融體を理想溶液と考えこれに質量作用の法則を適用する従来の熱力學的方法では根本的に解明することは出来ない。既述の如く竹内⁽⁷⁾は C および Si による熔鋼の脱氮についてかゝる関係の理論的解釋に成功しているが、これと同一觀點に立つと本實驗結果も明瞭な形で諒解することが出来る。すなわち Fe-Al-N 三元融體と AlN 滓との平衡關係に統計熱力學的考察を加えると次の通りである。

從來數次にわたり發表された竹内および著者等の考えによると (i) 金屬合金は熔融しても準結晶構造を有しているが、今熔融合金準結晶 AB 中にガス原子 α が溶解した場合、 α は AB 結晶の格子間隙に侵入的に位置する。(ii) α -原子の格子間隙における分布は一般には統計的無秩序分布でなく、 α -原子はそれと affinity の強い金屬原子の周りの格子間隙にその affinity の大小に相應して配置する。

このような原子配列を有する原子集團の熱力學的諸函數は α と A, B との間の相互作用エネルギー $\Psi_{A\alpha}, \Psi_{B\alpha}$ を基準にし $\Delta \Psi_{\alpha} \equiv \Psi_{A\alpha} - \Psi_{B\alpha}$ あるいは $\kappa = \exp(-\Delta \Psi_{\alpha}/z'kT)$ を parameter として次の如く導入することが出来る。以下に用いる諸記號は前報同様である。

上記のような原子集團 (AB α) の自由エネルギー G^m は (前報(11)式参照)

$$G^m = \frac{1}{2}(N_A \Psi_A + N_B \Psi_B) + N_{\alpha} \Psi_{B\alpha} - kT [N_A \ln \frac{J_A}{N_A} + N_B \ln \frac{J_B}{N_B} + N_{\alpha} \ln \frac{J_{\alpha}}{N_{\alpha}} + N \ln N + N' \ln N' - N_0 \ln N_0] + z'kT N_{\alpha} \ln \frac{N}{\kappa N_A + N_B} \dots (2)$$

よつて熔融合金中に溶解した α -原子 1 個當りの化學ポテンシャル μ_{α}^m は (前報(12)式参照)

$$\mu_{\alpha}^m = \partial G^m / \partial N_{\alpha} = \Psi_{B\alpha} - kT \ln \frac{N' J_{\alpha}}{N_{\alpha}} + z'kT \ln \frac{N}{\kappa N_A + N_B} \dots (3)$$

同様に熔融合金 AB 中の B-原子のそれは

$$\mu_B^m = \partial G^m / \partial N_B = \frac{1}{2} \Psi_B - kT \ln \frac{N J_B}{N_B} + z'kT \ln \frac{N_{\alpha} N_A (\kappa - 1)}{N (\kappa N_A + N_B)} \dots (4)$$

本報においては μ_A^m, μ_B^m はそれぞれ熔融 Fe-Al 合金中の窒素原子および Al 原子の化學ポテンシャルに相當する。

本研究における平衡條件は次式で表わすことが出来る。

$$\mu_B^m + \mu_{\alpha}^m = \mu_{B\alpha} \equiv F_1(T) \dots (5)$$

すなわち熔融 Fe-Al 合金中の N-および Al-原子の化學ポテンシャルの和は生成される AlN 化合物のそれと等し

いのであるが、AlN は固溶體を作らないから、その化學ポテンシャル $\mu_{B\alpha}$ は温度のみの函數 $F_1(T)$ により表わすことが出来る。

(5) 式に (3) 式および (4) 式を代入すると平衡の場合における條件式として次式 (6) がえられる。

$$\frac{N_{\alpha}}{N} \cdot \frac{N_B}{N} = \exp \left\{ \frac{\mu_{B\alpha} - (\frac{1}{2} \Psi_B + \Psi_{B\alpha})}{kT} \right\} J_{\alpha} J_B \times \left(\frac{\kappa N_A + N_B}{N} \right)^{z'} \exp \left\{ - \frac{z' N_{\alpha} N_A (\kappa - 1)}{N (\kappa N_A + N_B)} \right\} \dots (6)$$

今、Fe-Al 合金中の Al の濃度すなわち原子率 N_B/N を x 、溶解 (侵入) 窒素原子の原子率 N_{α}/N を y で示すと、(6) 式は次式 (7) の通りである。

$$x \cdot y = F_2(T) \left\{ \kappa(1-x) + x \right\}^6 \exp \left\{ \frac{6(1-x)(1-\kappa)y}{\kappa(1-x) + x} \right\} \dots (7)$$

(7) 式において $\kappa=1$ すなわち $\Psi_{A\alpha} - \Psi_{B\alpha} = 0$ の場合には、 α -原子は格子間隙に無秩序に分布し理想溶液に相當するのであるが、この場合には (7) 式は $xy = F_3(T)$ となり、理想溶液を假定した質量作用の法則からえられる従来の關係すなわち $[Al][N] = \text{const.}$ に一致する。すなわち本報における如く Fe-Al-N 合金系を一般的に取扱うと κ の種々の値に相應して (7) 式のような一般式が成立し、その特殊例として従来の關係式が包含されるのである。

今 (7) 式を次式 (8) の如く變形し、一定温度における Fe-Al-N 合金系平衡の場合について解析すると次の通りである。

$$y = F_3(T) \cdot \left(1 - x + \frac{x}{\kappa} \right)^6 \exp \left\{ \frac{6(1-x)(1-\kappa)y}{\kappa(1-x + \frac{x}{\kappa})} \right\} \frac{1}{x} \dots (8)$$

(8) 式第 1 項 F_3 は一定温度では恒數、第 2 項はすでに前報において取扱つた關係式 (前報 Fig. 1 参照) であつて、Fe-Al-N 合金系においては、 $|\Psi_{A\alpha}| < |\Psi_{B\alpha}|$ すなわち $\kappa < 1$ であるから x が増加するに従い本項の値は増加する。第 3 項および第 4 項は x が増すと減少する關係を示す。従つて Fe-Al 合金の飽和窒素吸収量 y は Al 含量すなわち x が増加するに伴い、第 3, 4 項に従つて一度減少し極小値を経て、以後第 2 項に従い増加する曲線關係になる。

Fig. 3 は κ の種々の値について (7) あるいは (8) 式の關係すなわち $x \sim y$ 關係を圖示したもので、Fig. 2 に示した測定値をその上に併せ配點して理論式と比較した。同圖によれば實驗結果は $k=0.2 \sim 0.3$ の曲線で示すことが出来る。

以上の考察から窒素ガスが Fe-Al 合金に溶解する場合、窒素原子は Fe-Al 格子間に統計的無秩序には侵入溶解せず、窒素原子と Affinity の強い Al-原子の周りに平均濃度以上に集まると考えることが出来る。窒素の吸収機構を上述の如く一般的に取扱うと Fig. 2 に示すような脱窒曲線はその當然の歸結として得られるのである。既述の如く

類似現象の理論的考察が竹内により行われたがその実験的裏付けとしては現在 Ti による鋼の脱酸の data があるだ

間隙に侵入溶解する、脱窒反応はこの二つの形の窒素を分別定量して初めて充分理解することが出来るのである。

Fig. 3 Comparison between Theoretical Curves and Experimental Points

けであるから本実験結果は該理論の妥當性を裏付ける一と考えられよう。

V. 総 括

熔鋼の脱窒反応については従来餘り詳しく實驗、考察した研究はなく、脱酸の初歩的考察の場合と同様にたゞ $[Al] \cdot [N] = \text{const.}$ の形で諒解され、Al 添加量の多いほど熔鋼の含有窒素は少くなるものとされて來たが、本研究によりこの反應の基礎的な一面が次の如く判明した。すなわち Fe-Al 合金中において窒素は一部は AlN 化合物の形で介在物として、一部は原子状態で Fe-Al 準結晶の格子

この分別定量法として Ester-Halogen 法を検討し、97% 以上の精度で AlN 窒素および溶解窒素が定量出来ることを確かめた。Ester-Halogen 法により全含有窒素を AlN 窒素と侵入窒素とに分析した結果を考察し次のような結果を得た。

(1) 全窒素量と $[Al]$ % との間には一定の關係を顯取することは出来ないが、溶解窒素量と $[Al]$ % との間には理論的に解明出来る一定の關係がある。すなわち溶解窒素量は Al 添加量増加とともに最初激減し約 1~5 wt% Al に極少があり、以後 Al 量の増加とともに激増する。このことは溶解窒素原子が Fe-Al 準結晶格子の格子間隙に統計的に無秩序分布せず、窒素原子と affinity の強い Al 原子の周りの格子間隙に集中分布することを示すものである。

(2) 試片中に介在する AlN 窒素の量と

$[Al]$ % との間には一定の關係はなかつた。

(3) 純 Al は熔融状態において 1 atm の窒素ガスと反應し AlN 化合物を生成するが上述溶解窒素の存在を認めることは出来ない。従來熔融 Al の窒素溶解度が温度上昇とともに急増する如く考えられている向もあるが、これは AlN 生成量が温度上昇により増加するためであつて上記のような意味の溶解窒素はこの温度、壓力では存在しない。

本研究の遂行中有益な助言をうけた金研竹内教授に深謝する。また當研究室栗野邦夫、後藤正、佐藤弘諸君及び大橋眞一工學士の御協力に謝意を表する。