アークおよびレベーション溶解における溶鉄および 溶融鉄合金中への窒素溶解量について*

宇田 雅広** 大野 悟*** 和田 次康**

Solubility of Nitrogen in Arc- and Levitation-Melted Iron and Iron Alloys*

by Masahiro Uda**, Satoru Ohno*** and Tsuguyasu Wada**

Abstract

The solubilities of nitrogen in arc-melted and levitation-melted iron and its alloys have been measured and the influence of Cr, Mo and V on the solubility has been determined. It is found that the nitrogen content of the arc-melted pure iron is proportional to the square root of the partial pressure of nitrogen up to 0.4% nitrogen-argon, while above 0.4% nitrogen-argon the content becomes nearly constant, and the arc-melted iron shows about 20 times higher solubility of nitrogen than the levitation-melted iron. This anomalous solubility may be caused by the activation of atmosphere. The activation of nitrogen may be mainly attributed to the increased concentration of atomic nitrogen in the atmosphere. The dissolved nitrogen was assumed at first as being in equilibrium with the atomic nitrogen which originates from the arc-column by quenching. Then from the statistical-thermodynamical treatment of gas phase and molten iron the temperature of the arc-column was calculated as about 3000°K. This is quite lower than the actual temperature of arc-column, about 6000~10000°K. This and some other experimental facts suggest that the apparent solubility in arc melting may not be true equilibrium property but a steady state concentration between dissolution into and escape from the melt.

In arc-melting in the low nitrogen atmosphere (0.14% N₂-Ar), the influence of alloying element on the solubility of nitrogen was quite anomalous. At relatively high nitrogen atmosphere (3% or 5% N₂-Ar) it was influenced by the alloying elements in a manner similar to the equilibrium solubility. By levitation melting, the interaction parameters between nitrogen and Cr, Mo and V were obtained at 2140–2240°C as

$$\begin{aligned} e_N^{(Cr)} &= -0.028 & (Cr < 10\%) \\ e_N^{(Mo)} &= -0.0051 & (Mo < 8\%) \\ e_N^{(V)} &= -0.062 & (V < 6\%) \end{aligned}$$

These values are reasonable in view of those at 1600°C and their temperature dependence.

1. 緒 言

鋼のアーク溶接では一般に比較的多量のガスが溶着金属に溶解¹⁻⁷⁾する。たとえばセルローズ系溶接棒による溶着金属には約 20~30 ml/(100g 溶着金属)の水素が溶解し¹⁾, これらの値は水素 1 気圧, 1500°C の純鉄の水素溶解量にほぼ相当する。溶着金属中へのガス溶解に関する従来の研究の多くは水素に関するものであった。Sloman ら²⁾ および Mallet と Rieppel^{3,4)} は溶着金属中の水素含量は雰囲気ガスと溶着金属との平衡を考慮することで説明されると結論した。Howden と Milner⁵⁾ らはアーク溶解した溶鉄中への水素溶解量は融点での溶

解量の約1.4倍であり, この値は 2100°C における水素溶解量に相当すると報告している。

しかしながらアーク溶解時におけるこのような大きいガス溶解量は, 溶着金属が高温である以外に別の因子, たとえば雰囲気ガスのアークによる活性化などに起因するものではないかと思われる。Hummitzsch⁶⁾ は棒棒による溶着金属の窒素溶解量は 0.14% にも達するとのべ, これは平衡論的溶解度から期待されるものよりはるかに大きいとして, これはアーク柱内での窒素の解離を考慮して始めて説明されることを指摘している。小林ら^{7,41,42)} は溶着金属への窒素吸収は窒素分圧以外の因子, とくに雰囲気中の酸素の影響を受けることを明らかにし, これはアーク雰囲気中である種の窒素酸化物を生じ, これが窒素吸収を増加させると説明している。

このように多くの事実はアーク溶接におけるガスの溶解は非平衡的な現象とみななければならぬことを暗示して

* 原稿受付 昭和43年10月21日

** 正 員 金属材料技術研究所 Member, National Research Institute for metals

*** 金属材料技術研究所 National Research Institute for metals

いる。しかしその溶解機構についてはくわしくは判っておらず、またガス溶解量がどのような因子で決まるものかも明らかでない。この論文はアーク溶解における鉄および 2, 3 の鉄合金中への窒素溶解量を測定し、とくに Cr, Mo, V などの合金成分における窒素溶解量の変化を精密に測定して、平衡論的な合金成分と窒素の相互作用と比較することにより、窒素の溶解機構を幾分でも明らかにしようとするものである。

ここでまた溶融池の温度は重要な問題である。じゅうらいこれについては直接的、間接的な測定が行なわれている。Christensen と Chipman⁸⁾ は W-Mo 熱電対を用い溶融池の温度を 2000°C と測定した。この温度は溶接スラグと溶着金属間の Mn の分配平衡からの計算値とよく一致すると報告している。Belton, Moore と Tankins⁹⁾ は W/W-6% Re 熱電対を用いサブマージアーク溶接における溶融池の温度を測定し、アーク直下では約 2300°C であり、スラグー金属間の実効反応温度としては平均して約 2000°C であったと報告している。Christensen と Gjermundsen¹⁰⁾ はサブマージアーク溶接の溶融池温度を直接に測定し同様の結果を得ている。

これらの測定結果はいずれもスラグー金属間の反応温度として約 2000°C、アーク直下ではさらに高く約 2300°C となることを示している。スラグ金属間の反応は溶融池表面の比較的広い範囲で起こるであろうが、雰囲気ガスー金属間の反応はこれに比較すればアーク直下で激しく起こるとみてよいであろう。したがってガスー金属間の反応の実効温度はスラグー金属間のそれとは異なる可能性がある。

製鋼反応温度では溶鉄への窒素溶解度および合金元素の窒素に対する相互作用助係数 $e_N^{(X)}$ は多数の研究者¹¹⁻²⁵⁾ によって実測されている。溶鉄中の窒素溶解度を減少させる元素としては Al, C, Co, Cu, Ni, Si, Sn, また窒素溶解度を増加させる元素としては Cr, Nb, Mn, Mo, Ta, W, V などであり、これらの元素の窒素に対する相互作用助係数 $e_N^{(X)}$ も報告されている。2, 3 の元素については相互作用助係数の温度依存性も知られている。

Chipman と Corrigan²³⁾ は 1600°C における窒素と第 3 成分との間の相互作用助係数とそのエンタルピー項とは比例関係があることを指摘し、この関係を用い 2000°C までの任意の温度における鉄合金中の窒素溶解度または相互作用助係数を推定する式を提出した。2000°C 以上については、この式を外挿できるかどうかを実験的に確かめるのが先決であろう。そこで著者らはレビテーション溶解法を用いて 2200~2300°C における窒素溶解度を測定し、その結果を上記の推定式による計算値と比較した。

2. 実験方法

2.1 アーク溶解

アーク溶解装置は前報³⁰⁾と同じである。溶解鉄試料約 6 gr をアーク溶解装置内に入れ、系内を真空にし、その後所定の N₂-Ar 混合ガスを導入して全圧を 1 気圧とした。試料のアーク溶解時には混合ガスを 1000 cc/min の速度で流した。溶解条件としては、アーク電流 170~180 A、アーク電圧 14~16 V とし、直流正極性を用いた。溶解時間は窒素分圧が 0.01 気圧より高い場合には 30 秒とし、0.01 気圧より低い場合には窒素溶解反応が完全に行なわれるように、1 回 30 秒の溶解を 5 回繰り返した。アークを切断後試料が凝固するまでの時間は 4~6 秒であった。半球状の凝固試料の全体から窒素分析試料を得られるように旋盤で切削して分析に供した。窒素分析は Kjeldahl 法²⁶⁾によって行なった。

2.2 レビテーション溶解

レビテーション溶解装置の概略図を Fig. 1-a に示す。本装置は国際電機製の NTU-1506 型で出力 15 kW、発振周波数 400 KC/sec の高周波発振機にレビテーション用コイル (Fig. 1-b) が取り付けられている。溶解室は上半分硬質ガラス製、下半分がステンレス製で Fig. 1-a に示すように中心部にコイルが位置している。溶解室内の排気はロータリーポンプ、油拡散ポンプで行なわれ、約 5×10^{-5} mmHg の真空度が得られる。また必要に応じて所定ガスを系内に導入する。コイル下部の水冷廻転テーブル内には 6 ケの銅製モールド (16 mmφ×28 mm) が組み込まれており、外部操作によって銅モールドの 1 ケが常にレビテーションコイル直下にくるようになっており、系内の雰囲気を破ることなく 6 ケの試料を連続的に溶解し銅製モールドに铸込むことができる。

浮揚試料の温度は Fig. 1-a に示すのぞき窓 (石英ガラス) を通して、側面より二色高温計を用いて測定した。二色高温計の温度補正は Ir, Rh, Nb, Cr 金属の融点を測定することによって行なった。温度測定の精度は $\pm 10^\circ\text{C}$ と考えられる。(この温度補正の詳細は別報⁴⁰⁾ 参照のこと)。本実験に使用した試料は大体 10 mmφ×10 mm であり、溶解温度は 2140~2240°C、溶解時間は試料が所定の温度に達してから 1 分とした。溶解試料の窒素分析はアーク溶解の場合と同様であり、試料を旋盤で切削し、分析に供した。

2.3 鉄および鉄合金試料

実験に使用した金属の純度は 99.97% 電解鉄、99.5% 電解クロム、99.5% パナジウムおよび 99% モリブデンである。Fe, Fe-Cr および Fe-Mo 合金は真空溶解 (10^{-3}

Fig. 1 Levitation melting chamber.

$\sim 10^{-4}$ mmHg) により溶製 (1 溶解 1~7 kg) し, 直径 10mm の丸棒に熱間圧延した。実験には 10mm ϕ ×10mm の大きさに切断して使用した。Fe-V 合金は 250~300 gr を溶解しルツボ中で凝固したものを適当な大きさに切断して実験に供した。純鉄の化学成分を Table 1 に示す。

Table 1. Chemical composition of electrolytic iron.

Element	C	Si	Mn	P	S	Cu	O
wt pct	0.005	0.005	0.006	0.004	0.004	0.004	0.077

3. 実験結果

3.1 アーク溶解純鉄中の窒素含量

純鉄に対するアーク溶解時の窒素溶解量についてはすでに前報³⁰⁾で報告した。すなわちアーク溶解では雰囲気窒素分圧 0.03~0.05 気圧程度で非アーク溶解の 1 気圧窒

素に相当する窒素が溶解することを見出した。しかしながらとくに 0.01 気圧以下の低窒素分圧でのアーク溶解でアーク溶解時間, 混合ガス流量を増加させたところ, 前報³⁰⁾で報告した窒素溶解量よりも著しく大きい値が得られたので, 再び純鉄に対し上記実験条件にしたがって各種窒素分圧下でアーク溶解し, 窒素溶解量を測定した。この結果 Fig. 2 を示す。Fig. 2 より窒素分圧約 0.004 気圧までは窒素溶解量は窒素分圧とともに増加していることがわかる。窒素分圧の平方根を横軸にとって Fig. 2 を整理すると Fig. 3 が得られる。Fig. 3 から, アーク溶解純鉄中の窒素含量は $P_{N_2}^{1/2} = 0.06 \text{ atm}^{1/2}$ までほぼ Sieverts の法則にしたがっていることがわかる。この窒素含量は次式で表わすことができる。

$$[\%N] = 1.0 \sqrt{P_{N_2}} \quad (\sqrt{P_{N_2}}: 0 \sim 0.06 \text{ atm}^{1/2}) \quad \dots\dots\dots (3-1)$$

Fig. 2 The solubility of nitrogen in arc-melted pure iron.

Fig. 3 The solubility of nitrogen in arc-melted pure iron plotted against $\sqrt{P_{N_2}}$.

Fig. 3 の中で点線はレビテーション溶解した場合の 2200°C における純鉄に対する窒素溶解量を示す。この窒素溶解量は窒素分圧 $0 \sim 1$ 気圧の全範囲で Sieverts の法則にしたがっている。

これらの結果より明らかなように、アーク溶解した純鉄中の窒素の溶解量が非アーク溶解にくらべてきわめて大きいことがわかる。また窒素分圧 0.004 気圧以上では窒素溶解量はほぼ一定となっている。

3.2 アーク溶解鉄合金中の窒素含量

アーク溶解した鉄合金中への窒素溶解量におよぼす合金成分の影響を調べるため一定窒素分圧下 ($P_{N_2} = 0.0014$ 気圧, 0.03 気圧および 0.05 気圧) で Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-V 合金をアーク溶解した。これら合金に対する結果をそれぞれ Fig. 4, Fig. 5 および Fig. 6 に示す。

窒素分圧 0.0014 気圧における Fe-Cr 合金の窒素溶解量は最初 Cr 濃度の増加とともに減少し、 4% Cr 以上

から Cr 濃度とともに増加する。Cr は窒素溶解量を増す元素として知られているので、このような異常の窒素溶解は平衡論的な性質以外のものに原因があると考えられる。これについては後章で検討する。窒素分圧 0.05 気圧の場合には非アーク溶解の場合のように Cr 濃度の増加とともに窒素溶解量は増加する。

Fig. 5 The solubility of nitrogen in arc-melted Fe-Mo alloys.

Fig. 4 The solubility of nitrogen in arc-melted Fe-Cr alloys.

Fig. 6 The solubility of nitrogen in arc-melted Fe-V alloys.

Fig. 5 に示すように, Fe-Mo 合金の窒素溶解量は低窒素分圧 0.0014 気圧のもとでは Mo 濃度とともにわずかに減少し, 窒素分圧 0.03 気圧では非アーク溶解の場合のように Mo 濃度とともに増加する。

Fe-V 合金の測定結果を Fig. 6 に示す。低窒素分圧 0.0014 気圧の場合には, 窒素溶解量は V 濃度に対し, 最初は急激に減少し, 2% V 以上では V 濃度とともに増加する。これも V-N の相互作用の常識に反している。いっぽう窒素分圧 0.03 気圧の場合は V 濃度とともに窒素溶解量は増加する。

3.3 レベーション溶解における純鉄および鉄合金中の窒素溶解度

これまで 2000°C 以上の高温における純鉄および鉄合金中への窒素溶解度の測定値がなかったが最近 2.3 報告⁴⁰⁾されている。従来の製鋼反応関係の測定値は 1550~1800°C の温度範囲のものに限られていた。これらの値は製鋼反応の温度に対するものである。高温での反応に耐える適当な耐火物がなく実験もむづかしいなどの理由で, 高温 (2000°C 以上) での測定値がなかった。レベーション溶解法はルツボなどの容器を用いず試料金属を浮揚させて溶解を行なう方法であるから耐火材からの汚染を受ける心配はなく試料金属を高温にすることができる。

アーク溶解の場合, アーク直下の溶鉄表面の温度は 2000°C 以上と考えられる。そこでレベーション溶解装置を用いて, 2000°C 以上の高温での鉄合金中への窒素溶解度を測定した。その結果から N と第 3 成分と X (Cr, Mo, V) の相互作用助係数をつぎのように求めた。

$$e_N^{(X)} = \frac{\partial \log f_N^{(X)}}{\partial (\%X)} \quad \dots\dots\dots(3-2)$$

$$\text{ただし } f_N^{(X)} = \left[\frac{\%N (\text{純鉄})}{\%N (\text{合金})} \right]_{P_{N_2}, T} \quad \dots\dots\dots(3-3)$$

(a) Fe-N-Cr 系

2200°C における Fe-Cr 合金 (9.8%Cr) の窒素分圧と窒素溶解度の関係を Fig. 7 に示す。同図より, Fe-Cr 合金の窒素溶解度は窒素分圧 0~1 気圧の全範囲にわたって Sieverts の法則にしたがっていることがわかる。図中に Humbert と Elliott の 1600°C における測定値を参考のために示した。窒素の活量係数は上記分圧範囲では窒素分圧の影響を受けないことがわかる。したがって Fe-Cr 合金について $P_{N_2} = 0.2$ 気圧で実験した。窒素分圧 0.2 気圧, 温度 $2140 \pm 50^\circ\text{C}$ における Fe-Cr 合金の窒素溶解度を Fig. 8 に示す。Fig. 8 の下図に示すように Cr 濃度に対し $\log f_N^{(Cr)}$ を縦軸にとると, この直線の勾配より相互作用助係数が求められる。すなわち,

Fig. 7 Example for validity of Sieverts' law for Fe-9.8% Cr alloys in levitation melting.

Fig. 8 The solubility of nitrogen at 0.2 atm nitrogen partial pressure in Fe-Cr alloys Fe-Cr alloys at $2140 \pm 50^\circ\text{C}$.

$$\log f_N^{(Cr)} = -0.028 \cdot \%Cr \quad (Cr < 10\%)$$

$$e_N^{(Cr)} = -0.028 \quad \dots\dots\dots(3-4)$$

2140°C における $e_N^{(Cr)} = -0.028$ は Pehlke と Elliott¹⁹⁾らの 1600°C における値 $e_N^{(Cr)} = -0.045$ よりもかなり小さい。このことは $e_N^{(Cr)}$ の温度依存性によるものと思われる。

(b) Fe-N-Mo 系

窒素分圧 1 気圧, 温度 $2240 \pm 50^\circ\text{C}$ における Fe-Mo 合金の窒素溶解度および窒素の活量係数と合金元素との関係を Fig. 9 に示す。窒素の活量係数 $f_N^{(Mo)}$ は次式で表わされる。

$$\log f_N^{(Mo)} = -0.0051 \cdot \%Mo \quad (Mo < 8\%)$$

$$e_N^{(Mo)} = -0.0051 \quad \dots\dots\dots(3-5)$$

この $e_N^{(Mo)} = -0.0051$ は 1600°C での $e_N^{(Mo)} = -0.011$ ¹⁹⁾

Fig. 9 The solubility of nitrogen at 1 atm pressure in Fe-Mo alloys at $2240 \pm 50^\circ\text{C}$.

よりも大きく、Fe-Mo 系の相互作用助係数も温度依存性があることがわかる。

(c) Fe-N-V 系

温度 $2190 \pm 50^\circ\text{C}$ 、窒素分圧 1 気圧における Fe-V 合金の窒素溶解度および窒素の活量係数 $f_N^{(V)}$ を Fig. 10 に示す。 $f_N^{(V)}$ は次式で示される。

$$\log f_N^{(V)} = -0.062 \cdot \%V \quad (V < 6\%)$$

$$e_N^{(V)} = -0.062 \quad \dots\dots\dots(3-6)$$

ここで得られた $e_N^{(V)} = -0.062$ の値は 1600°C における $e_N^{(V)} = -0.10^{19)}$ よりも大きい。

Fig. 10 The solubility of nitrogen at 1 atm pressure in Fe-V alloys at $2190 \pm 50^\circ\text{C}$.

4. 考 察

4.1 アーク溶解および非アーク溶解における溶鉄の窒素溶解量の比較

アーク溶解した鉄中の窒素溶解量は同一窒素雰囲気および温度における非アーク溶解の場合の窒素溶解量より約20倍* 大きいことが実験によって確認された。この異常な溶解量の原因について以下考察してみよう。

本実験条件下ではアーク柱の温度は $6,000 \sim 10,000^\circ\text{K}^{27-29)}$ の高温に到達すると推定される。したがってアーク柱の窒素はほとんど原子状窒素であろう。いっぽうアーク直下の溶鉄鉄の温度は溶融池内の攪拌、水冷銅ルツボへの熱の伝導などによりアーク柱内部の温度よりかなり低温となっている。著者らの実測によると溶融池内部の温度は約 1800°C であった。このように雰囲気温度と溶融池の温度との間に大きな差がある。溶融池近傍の雰囲気は、ガスの比較的小さい比熱、熱伝導などのため溶融池の温度に近い値をとるものと考えられる。いっぽう高周波加熱のような非アーク溶解の場合には鉄試料自体が熱源であり、雰囲気ガスはこの鉄試料から熱を受けることになる。したがって溶鉄面の近傍の雰囲気ガスは溶鉄に近い温度となる。溶鉄からいくぶん離れたところでは低い温度となってしまふ。アークおよび非アーク溶解法による溶鉄中への窒素溶解機構の差異を図式的に Fig. 11 に示す。

N ₂ (ROOM TEMP)	LAYER I	N ₂ or N (HIGH TEMP)
N ₂ (T _m)	LAYER II	N ₂ or N (T _m)
N (IN MOLTEN Fe) T _m	LAYER III	N (IN MOLTEN Fe) T _m

Fig. 11 Schematic model of nitrogen absorption in arc-melting and non-arc melting of pure iron.

(a) アーク溶解における境界層 (II) の窒素原子の絶対活量

気相の窒素原子の絶対活量は一般に次式で表わされる。

$$\lambda_N^{(G)}(T) = n_N^{(G)}(T) / q_N^{(G)}(T) \quad \dots\dots\dots(4-1)$$

ここで $\lambda_N^{(G)}(T)$, $n_N^{(G)}(T)$, および $q_N^{(G)}(T)$ はそれぞれ温度 $T^\circ\text{K}$ における窒素原子の絶対活量、原子数および分配関数である。アーク溶解の場合は境界層 (II) の温度は溶鉄の温度 T_m にほぼ等しいが、そこではアーク柱から急冷された非平衡組成の原子状窒素が存在してい

* 前報³⁰⁾ で著者らはこの値を5.2と報告した。しかし現在のこの値20は実験条件、技術を2, 3改善して得られた値である。

と考えられる。

境界層 (II) の窒素原子数を $n_B^{(G)}(T_p)$ で表わす。 T_p は雰囲気組成に相当する見かけ上の温度とする。すなわちアーク柱における組成が急冷により変化することなく境界層 (II) まで到達すると仮定すれば、 T_p はアーク柱の温度を示すことになる。境界層 (II) の窒素原子の絶対活量 $\lambda_B^{(G)}(T_m)$ は (4-2) 式で示される。

$$\lambda_B^{(G)}(T_m) = n_B^{(G)}(T_p) / q_N^{(G)}(T_m) \quad \dots\dots\dots (4-2)$$

ここで $q_N^{(G)}(T_m)$ は温度 $T_m^\circ\text{K}$ における窒素原子の分配関数、 T_m は溶鉄および境界層 (II) の温度である。

非アーク溶解の場合、温度 $T_m^\circ\text{K}$ における境界層 (II) の窒素原子の絶対活量 $\lambda_N^{(G)}(T_m)$ は次式で示すことができる。

$$\lambda_N^{(G)}(T_m) = n_N^{(G)}(T_m) / q_N^{(G)}(T_m) \quad \dots\dots\dots (4-3)$$

ここで $n_N^{(G)}(T_m)$ は境界層 (II) の窒素原子数である。(4-2)、および (4-3) 式から次の (4-4) 式を得る。

$$\lambda_B^{(G)}(T_m) = \{n_N^{(G)}(T_p) / n_N^{(G)}(T_m)\} \cdot \lambda_N^{(G)}(T_m) \quad \dots\dots\dots (4-4)$$

(4-4) 式より、アーク溶解における境界層 (II) の窒素原子の絶対活量は非アーク溶解のその $n_B^{(G)}(T_p) / n_N^{(G)}(T_m)$ 倍であることがわかる。

(b) 溶鉄中の窒素原子の絶対活量

溶鉄中への窒素あるいは水素の溶解に関する統計熱力学的解析は多数の研究者^{13, 37, 38)}によってなされている。彼らは溶鉄に対し準結晶構造を仮定した。すなわち準面心立方格子の格子間に溶質原子が侵入型位置に無秩序に配列するとした。溶質原子がじゅう分に希薄であれば溶質原子間の相互作用は無視できる。

本研究では溶鉄の構造については前研究者らと同じように取り扱うことにする。面心立方格子構造では侵入型格子点の数は鉄格子点の数と等しい³⁸⁾。 N_A を侵入型格子点の数、 N_B を侵入型の溶質原子数とする。 N_B ケの原子を N_A ケの格子点に配列する方法の数は、次式で与えられる。

$$W = N_A! / N_B! (N_A - N_B)! \quad \dots\dots\dots (4-5)$$

この系のエネルギーは次式で示される。

$$E = P_{AA}\epsilon_{AA} + P_{AB}\epsilon_{AB} + P_{BB}\epsilon_{BB} \quad \dots\dots\dots (4-6)$$

ここで P_{AA} 、 P_{AB} 、 および P_{BB} はそれぞれ AA、 AB および BB 対の数を示し、 ϵ_{AA} 、 ϵ_{AB} および ϵ_{BB} は各々の対のエネルギーを表わす。溶質原子 B が無秩序に配列するとすれば各対の数はそれぞれつぎのようになる。

$$\begin{aligned} P_{AA} &= z \cdot N_A^2 / 2N_A, & P_{AB} &= z' \cdot N_A \cdot N_B / N_A, \\ P_{BB} &= z \cdot N_B^2 / 2N_B & & \dots\dots\dots (4-7) \end{aligned}$$

ここで z は置換型格子点または侵入型格子点同志の配位数、 z' は置換型格子点と侵入型格子点あるいは侵入型格子点と置換型格子点の配位数である。つぎに A および B 原子の内部分配関数を各々 J_A 、 J_B とすれば、 J_B は次式で示すことができる。

$$\begin{aligned} J_B &= \rho_B \cdot \nu_B \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta_B}{T}\right)\right]^{-3} \\ \theta_B &\ll T \quad \text{ならば} \\ J_B &\approx \rho_B \cdot \nu_B (T/\theta)^3 \quad \dots\dots\dots (4-8) \end{aligned}$$

ρ_B : B 原子の核スピンの重率

ν_B : B 原子の電子の基底状態の重率

θ_B : B 原子の溶鉄中での Debye 温度

(4-5)、(4-6)、(4-7) および (4-8) 式から A-B 合金の分配関数をつぎのように示すことができる。

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{N_A!}{N_B! (N_A - N_B)!} \cdot \exp(-E/kT) \\ &\cdot (J_A)^{N_A} \cdot (J_B)^{N_B} \quad \dots\dots\dots (4-9) \end{aligned}$$

したがってこの系の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln \Gamma \\ &= -kT \ln \left[\frac{N_A!}{N_B! (N_A - N_B)!} \exp(-E/kT) \right. \\ &\quad \left. \cdot (J_A)^{N_A} \cdot (J_B)^{N_B} \right] \end{aligned}$$

Stirling の式を用いて上式を簡単化すると

$$\begin{aligned} F &= -kT [N_A \ln N_A - N_B \ln N_B \\ &\quad - (N_A + N_B) \ln (N_A + N_B)] + E \\ &\quad - kT [N_A \ln J_A + N_B \ln J_B] \quad \dots\dots\dots (4-10) \end{aligned}$$

(4-10) 式の E を (4-6) および (4-7) 式で置換し、(4-10) 式を B で微分すると溶鉄中の B 原子の化学ポテンシャル $\mu_B^{(i)}$ がつぎのように得られる。

$$\begin{aligned} \mu_B^{(i)} &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_B} \right) \\ &= kT \left[\frac{N_B}{N_A - N_B} \cdot \frac{1}{J_B} \cdot \exp\left(\frac{z'\epsilon_{AB} + z\frac{N_B}{N_A}\epsilon_{BB}}{kT}\right) \right] \\ J_B &\text{ を (4-8) 式で置換する} \\ \mu_B^{(i)} &\approx kT \ln \left[\frac{x_B}{1 - 2x_B} \cdot \left(\frac{\theta_B}{T}\right)^3 \right. \\ &\quad \left. \cdot (\rho_B \cdot \nu_B)^{-1} \exp\left(\frac{z'\epsilon_{AB}}{kT}\right) \right] \quad \dots\dots\dots (4-11) \end{aligned}$$

x_B : B 原子の原子率

以上のことより温度 T_m における溶鉄中の窒素原子の絶対活量はつぎのように示される。

$$\lambda_N^{(i)}(T_m) = \frac{x_N}{1 - 2x_N} \cdot \left(\frac{\theta_N}{T}\right)^3 \cdot (\rho_N \cdot \nu_N)^{-1} \cdot \exp\left(\frac{z'\epsilon_{Fe-N}}{kT_m}\right) \quad \dots\dots\dots (4-12)$$

x_N : 窒素原子の原子率

θ_N : 窒素原子の溶鉄中での Debye 温度

ρ_N : 窒素原子の核スピン重率

ν_N : 窒素原子の電子の基底状態の重率

(c) アーク溶解時における溶鉄と気相間の窒素原子の平衡

平衡状態では、気相および液相内の窒素原子の絶対活量は等しい。すなわち

$$\lambda_B^{(G)}(T_m) = \lambda_N^{(I)}(T_m)$$

となる。

(4-4) 式と (4-12) 式で示される気相および液相の絶対活量と等置することによってアーク溶解における溶解度式が得られる。すなわち

$$\frac{n_B^{(G)}(T_p)}{n_N^{(G)}(T_m)} \cdot \lambda_N^{(G)}(T_m) = \frac{x_N}{1-2x_N} \cdot \left(\frac{\theta_N}{T_m}\right)^3 \cdot (\nu_N \cdot \rho_N)^{-1} \cdot \exp\left(\frac{z' \cdot \epsilon_{Fe-N}}{kT_m}\right) \quad (4-13)$$

非アーク溶解の場合もアーク溶解の場合と同じように (4-3) 式および (4-12) 式を等置して窒素溶解度式を得ることができる。すなわち

$$\lambda_N^{(G)}(T_m) = \frac{x_N'}{1-2x_N'} \cdot \left(\frac{\theta_N}{T_m}\right)^3 \cdot (\nu_N \cdot \rho_N)^{-1} \exp\left(\frac{z' \cdot \epsilon_{Fe-N}}{kT_m}\right) \quad (4-14)$$

アークおよび非アーク溶解時における窒素溶解度の差異は (4-13) 式と (4-14) 式の比をとることによって示される。両式の右辺の第2, 3および4項は同一温度では同じ値であるから、両式の比、すなわち、両溶解法における窒素溶解度の差異はつぎのように簡単な式で示すことができる。

$$\frac{x_N}{x_N'} = \frac{n_B^{(G)}(T_p)}{n_N^{(G)}(T_m)} \quad (4-15)$$

ここで x_N および x_N' は各々アークおよび非アーク溶解時における溶鉄中の窒素の原子分率である。したがって (4-15) 式よりアーク溶解時の窒素溶解量は境界層 (II) 中の窒素原子の数に比例することがわかる。本研究で、アーク溶解時の溶融純鉄中への窒素溶解量は非アーク溶解の場合よりも約20倍大であった。アーク溶解はあくまで非平衡的な現象であるから、境界層 (II) における解離窒素原子数が正確に非アーク溶解の20倍であるとは限らないが、窒素溶解量が、溶融金属の表面に近い雰囲気層中の解離原子数にほぼ比例して増加することは、上記の計算結果からほぼ推定できよう。

(d) 窒素の解離度について

$n_B^{(G)}(T_p)/n_N^{(G)}(T_m)$ の値は温度 T_p および T_m における窒素の解離度の比に等しい。窒素分子の解離反応は

次式で示される。

一定体積の気相の窒素原子および窒素分子の数を各々 n_N および n_{N_2} とし、窒素原子および窒素分子の分配関数を各々 $q_N^{(G)}(T)$, および $q_{N_2}^{(G)}(T)$ とする。(4-16) 式の平衡定数 K_C は次式で表わされる。

$$K_C = n_N^2/n_{N_2} = \{q_N^{(G)}(T)\}^2/q_{N_2}^{(G)}(T) \quad (4-17)$$

ここで窒素原子1個の分配関数 $q_N^{(G)}(T)$ はつぎの通りである。

$$q_N^{(G)}(T) = \frac{(2\pi m_N kT)^{3/2} \cdot V \cdot W_e(N) \cdot \rho_N}{h^3} \quad (4-18)$$

(4-18) 式の右辺の第1項は容積 V における窒素原子の並進運動の分配関数、第2項の $W_e(N)$ は窒素原子の電子の基底状態の重率および ρ_N は窒素原子の核スピンの重率である。また窒素分子1個の分配関数 $q_{N_2}^{(G)}(T)$ は次式で表わすことができる。

$$q_{N_2}^{(G)}(T) = \frac{(2\pi \cdot 2m_N kT)^{3/2} \cdot 8\pi^2 I kT}{h^3} \cdot (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} \cdot \frac{W_e(N_2) \cdot \rho_{N_2}^2 \cdot e^{x_d/kT}}{\sigma_{N_2}} \quad (4-19)$$

ここで第1項、第2項、第3項はそれぞれ窒素分子の並進、回転、ならびに振動の分配関数、 σ_{N_2} は分子回転の対称数で窒素分子では $\sigma_{N_2}=2$ 、 x_d は窒素分子を原子状に解離するに要するエネルギーである。さらに

m_N : 窒素原子の質量

k : ボルツマン常数

h : プランク常数

I : 窒素分子の回転の慣性エネルギー

$h\nu/k$: 窒素分子の振動の特性温度

(4-17) 式の平衡定数 K_C を窒素分圧で示される平衡定数 K_p で書き改めると

$$\begin{aligned} K_p &= P_N^2/P_{N_2} \\ &= n_N^2/n_{N_2} \cdot kT \\ &= kT \left[\frac{\pi m_N kT}{h^2} \right]^{3/2} \cdot \frac{\sigma_{N_2} \cdot \theta_r}{T} \cdot (1 - e^{-\theta_v/T}) \\ &\quad \cdot \frac{W_e^2(N)}{W_e(N_2)} \cdot e^{-D/RT} \quad (4-20) \end{aligned}$$

なる。ここで P_N は窒素原子の分圧、 P_{N_2} は窒素分子の分圧である。窒素分子の解離エネルギー D 、回転の特性温度 θ_r 、振動の特性温度 θ_v として各々 170 Kcal/mol⁽³¹⁾、2,89°K⁽³²⁾ および 3,380°K⁽³²⁾ なる値を採用すれば、平衡定数 K_p はつぎのように表わされる。

$$\log K_p = \frac{-37,202}{T} + 1.5 \log T + \log(1 - e^{-3,380/T}) + 1.6403 \dots (4-21)$$

この平衡定数 K_p と窒素分子の解離度 α との間にはつぎに示す関係式が成立する.

$$K_p = \frac{P_N^2}{P_{N_2}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P \dots (4-22)$$

ただし $P = P_N + P_{N_2}$

(4-21) 式に (4-22) 式を代入し, 整理すると (4-23) 式となる.

$$\log \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{-37,202}{T} + 1.5 \log T + \log(1 - e^{-3,380/T}) + 1.03829 \dots (4-23)$$

(4-23) 式より, 各種温度に対する解離度 α を求めることができる. 温度と窒素の解離度の計算結果を Fig. 12 に示す.

Fig. 12 Dissociation constant of nitrogen calculated by equation. (4-23).

(e) 実験データに対する説明

(4-15) 式はつぎのように書き改めることができる.

$$x_N/x_{N'} = n_B^{(G)}(T_p)/n_N^{(G)}(T_m) = \alpha(T_p)/\alpha(T_m) \dots (4-24)$$

ここで $\alpha(T_p)$ および $\alpha(T_m)$ は温度 T_p および T_m の窒素分子の解離度である. 実験により, アーク溶解時の鉄中への窒素溶解量は非アーク溶解の場合よりも約20倍大きいことがわかった. そこで (4-24) 式が正しければ $\alpha(T_p)/\alpha(T_m)$ の比は20となる. 溶鉄の温度 T_m を 2500°K とすると, この温度での解離度 $\alpha(T_m) = 3.65 \times 10^{-5}$ と計算される. したがって $\alpha(T_p)$ は (4-24) 式の関係より

$$\alpha(T_p) \approx 7.3 \times 10^{-4}$$

と計算される. この解離度 $\alpha(T_p)$ に相当する温度 T_p は約 3000°K となる. しかしながらアーク柱の温度は

上述の通り, 6,000~10,000°K と見なされるから, この T_p 値は低く過ぎて現実的でないものになってしまう. これは (4-24) 式を導くに至る基礎的な仮定に問題があるものと考えられる.

前章ではアーク溶解時に窒素溶解度が增大する原因を説明するために1つのモデルを提案した. すなわち, 溶融鉄表面近傍の気相 (層境界層 (II)) の温度は溶融鉄の表面温度に等しく, またいっぽうこの境界層中ではアーク柱の急冷された原子状窒素が多数あるために, この温度の窒素原子と窒素分子間の平衡は成立しないものとした. また溶鉄中に溶解した窒素は気相 (境界層 (II)) 中の窒素原子と平衡していると仮定した. しかし上の計算結果によると, 境界層 (II) における原子状窒素濃度はアーク柱のそれよりもはるかに低いことが結論される. すなわちアーク柱で解離した原子状窒素は溶融鉄表面に到達する前に大部分が再結合して分子となると考えざるを得ない. それも一つの考え方であろうが, おそらく気相中の原子状窒素と溶解窒素とが平衡するとした仮定が厳密には真実性に欠けていたのであろう. また, たとえば低窒素分圧における窒素と第3成分との相互作用のように, 平衡的な性質としては説明のつかない事実もある. したがって見かけ上の窒素溶解度はつぎのべるように速度論的因子の影響を受けるものと考えられる.

4.2 アーク溶解時における窒素の溶解機構

アーク溶解において, 雰囲気は活量の高い原子状窒素と活量の低い分子状窒素との非平衡的混合物である. それゆえにアーク溶解における窒素溶解度は真の平衡に対する値ではなくて, 溶鉄へのガス溶解と逃散がつりあっている一種の定常状態濃度とみるべきであろう. アーク直下では雰囲気中の原子状窒素は溶鉄へ激しく溶解し, 溶鉄の窒素濃度を増加させる. しかし逃散速度は溶解窒素の濃度が増加するにつれて増大するであろうから, ある濃度で溶解と逃散の均合が達成されるであろう.

この考え方を証明する事実として, 低窒素分圧でアーク溶解したときの Fe-Cr および Fe-V 合金中への窒素溶解度におよぼす Cr, V 合金元素の異常な効果があげられる. すなわち Cr および V は窒素に対して大きい親和力をもっているが, これら元素の添加によって窒素溶解度が減少する現象は平衡論を用いては説明することはできない. これは合金元素の添加によって溶解速度と逃散速度が相対的に変化したためと考えられる. 溶鉄中への窒素溶解速度は溶鉄表面の酸素濃度によって著しく影響される³³⁾. Cr および V は溶解速度にほとんど影響しないが, 間接的には吸着酸素濃度を变化させるので溶解速度が増大して定常状態の溶解窒素濃度が増加するであろう. しかし1気圧の窒素分圧に相当する濃度以上に

なると窒素の逃散機構が変化し、溶鉄表面で沸騰に似た現象がおり、これが窒素分圧 1 気圧に相当する濃度よりも高くなるのを妨げるものと考えられる。窒素分圧 0.004 気圧以上で鉄中の窒素濃度がほとんど一定となるのはこのためである。3%あるいは5%-N₂ 雰囲気でアーク溶解したときの Cr, Mo および V との相互作用もまた上記の機構で説明できる。これらの場合には溶解窒素濃度は 1 気圧窒素分圧に相当する値になっている。それゆえに見かけの相互作用助係数はつぎの節でのべるようにほとんど平衡値と一致している。

4.3 アークおよびレビテーション溶解した鉄合金の窒素の相互作用助係数

これまで測定されてきた相互作用助係数は温度が 1550~1750°C の範囲のものであった。

Fe-V 系については Kashap と Parlee¹⁴⁾, Tayeb と Parlee²¹⁾ および Evans と Pehlke²⁵⁾ らによって $e_N^{(V)}$ の温度依存性が測定されている。

Fig. 13 には、レビテーション溶解で求めた相互作用助係数 $e_N^{(V)}$ および $e_N^{(Cr)}$ の値を以前の研究者の測定値とともにプロットした。Chipman と Corrigan²³⁾ は溶鉄の窒素の相互作用助係数の温度依存性を表わす一般式を提出した。

$$2.3RTe_N^{(X)}(T) = 15,000e_N^{(X)}(1873) - 3.44Te_N^{(X)}(1873) \quad \dots\dots\dots(4-25)$$

ここで $e_N^{(X)}(T)$ は任意の温度での X 元素に対する窒素の相互作用助係数、 $e_N^{(X)}(1873)$ は 1600°C における窒素の相互作用助係数である。

(4-25) 式を用いて計算した各温度における窒素の相互作用助係数値を一点鎖線で Fig. 13 に示す。レビテーション溶解法で求めた窒素の相互作用助係数は

Fig. 13 Temperature dependence of $e_N^{(V)}$ and $e_N^{(Cr)}$ and their values in levitation melting.

(4-25) 式による計算値に比較的良好一致する。

一方、Fig. 4~Fig. 6 の結果より 3%N₂ または 5% N₂ 雰囲気でアーク溶解したときの窒素溶解量を、平衡溶解度と同様に処理して見かけの窒素の相互作用助係数をもとめてみるとつぎのような値が得られる。

$$e_N^{(Cr)} = -0.027 \quad (P_{N_2} = 0.05 \text{ atm, Cr} < 10\%)$$

$$e_N^{(Mo)} = -0.0079 \quad (P_{N_2} = 0.03 \text{ atm, Mo} < 8\%)$$

$$e_N^{(V)} = -0.054 \quad (P_{N_2} = 0.03 \text{ atm, V} < 6\%)$$

これら見かけの相互作用助係数値は 1,800°C 以下での相互作用助係数値よりレビテーション溶解法での相互作用助係数に近い値を示している。すなわち、アーク溶解における見かけの相互作用助係数は、比較的低窒素分圧の高い雰囲気中ではアーク直下の溶鉄表面の温度での平衡相互作用助係数に近い値となっている。このことは、上にのべたように、このような高窒素雰囲気では、溶鉄表面から窒素が逃散して、つねにほぼ 1 気圧窒素分圧に近い溶解量を保つという機構を支持するものと考えられる。

5. 結 論

- (1) アーク溶解した純鉄中の窒素含量は窒素分圧 0.004 気圧 (0.4% N₂-Ar) まで窒素分圧の平方根に比例して増加するが 0.004 気圧以上からは窒素分圧に関係なく一定の窒素含量となる。
- (2) 窒素分圧 0.004 気圧以下の低窒素分圧ではアーク溶解した純鉄中の窒素含量はレビテーション溶解の場合より約 20 倍大であった。この異常に大きい窒素溶解はアークにより雰囲気窒素が活性化したためと思われる。
- (3) 窒素の活性化は主に雰囲気中の原子状窒素の濃度の増加によるものであらうと考えられる。第一の試みとして、溶鉄中に溶解している窒素原子は雰囲気中の原子状窒素と平衡するものと仮定した。この仮定のもとで統計熱力学的手段により計算すると、アークおよび非アーク溶解の場合の窒素溶解量の比は雰囲気中の窒素原子数の比に等しくなることが示された。すなわち

$$x_N/x_N' = n_B^{(G)}(T_p)/n_B^{(G)}(T_m)$$

ここで x_N, x_N' はアークおよび非アーク溶解のときの溶鉄中の窒素の原子分率、 $n_B^{(G)}(T_p)$ 、 $n_N^{(G)}(T_m)$ は気相中の窒素原子数である。上式に実測値 x_N, x_N' および $n_N^{(G)}(T_m)$ の値を代入し、 $n_B^{(G)}(T_p)$ を求め、この解離度に相当する温度を求めると、約 3000°K となる。この温度はアーク柱内の温度 6,000~10,000°K よりはるかに低い。このことおよび他の実験事実から、アーク溶

解における窒素溶解量は真の平衡的性質のものではなく, 溶解と逃散のバランスとしている一種の定常状態の濃度であろうと結論される。

(4) 0.14% N_2 -Ar, 3% N_2 -Ar および 5% N_2 -Ar 中で Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-V 合金をアーク溶解した場合, 低窒素雰囲気 (0.14% N_2 -Ar) 中で Fe-Cr および Fe-V 合金をアーク溶解したときの窒素溶解量におよぼす合金元素の影響には異常性が認められた。また比較的高い窒素分圧, すなわち, 3% または 5% 窒素雰囲気中では見かけ上の窒素溶解量におよぼす合金元素の影響は非アーク溶解の場合と同じ傾向であった。アーク溶解の見かけ上の相互作用助係数はつぎの通りである。

$$\log f_N^{(Cr)} = -0.027 \%Cr \quad (Cr < 10\%)$$

$$\log f_N^{(Mo)} = -0.0079 \%Mo \quad (Mo < 8\%)$$

$$\log f_N^{(V)} = -0.058 \%V \quad (V < 6\%)$$

これらの相互作用助係数は非アーク溶解の 1600°C における値 ($e_N^{(Cr)} = -0.045$, $e_N^{(Mo)} = -0.011$, $e_N^{(V)} = -0.10$) よりも大きくレビテーション溶解における相互作用助係数値とはば一致している。

(5) レビテーション溶解法によって 2140~2240°C の高温における Fe-Cr, Fe-Mo, および Fe-V 合金中の窒素溶解量を測定し, アーク溶解データと比較した。これら合金中の窒素の活量係数はつぎの式で表わすことができる。

$$\log f_N^{(Cr)} = -0.028 \%Cr \quad \left(\begin{array}{l} Cr < 10\% \\ 2140 \pm 50^\circ C \end{array} \right)$$

$$\log f_N^{(Mo)} = -0.0051 \%Mo \quad \left(\begin{array}{l} Mo < 8\% \\ 2240 \pm 50^\circ C \end{array} \right)$$

$$\log f_N^{(V)} = -0.062 \%V \quad \left(\begin{array}{l} V < 6\% \\ 2190 \pm 50^\circ C \end{array} \right)$$

レビテーション溶解法で得た相互作用助係数 $e_N^{(X)}$ 値は Chipman の式から計算した値と良く一致した。

謝 辞

終りに本研究に対し種々有益な御助言を下された稲垣道夫博士に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) D. Séférián, "The Metallurgy of Welding", Chapman & Hall (1962), p. 147; M. Moneyron and D. Séférián: Soud. et Tech. connexes, No. 9 (1957), p. 10.
- 2) H. A. Sloman, T. E. Rooney and T. H. Schofield: J. Iron Steel Inst., Vol. 152 (1945), 402.
- 3) M. W. Mallet, : Welding J., Vol. 25 (1946), 396s.

- 4) M. W. Mallet and P. J. Rieppel: Welding J., Vol. 25 (1946), 748s.
- 5) D. G. Howden and D. R. Milner: Brit. Welding J., Vol. 10 (1963), 304.
- 6) W. Hummützsch: Stahl u. Eisen, Vol. 74 (1954), 1723.
- 7) 小林, 桑名, 菊地: 溶接学会誌, Vol. 35 (1966), 237.
- 8) N. Christensen and J. Chipman: Welding J., Vol. 32 (1953), No. 1
- 9) G. R. Belton, T. J. Moore and E. S. Tankins: Welding J., Vol. 42 (1963), 289s.
- 10) N. Christensen and K. Gjermundsen: U. S. Dept. of Army, European Research Office, Report No. AD 273091 (1962).
- 11) L. S. Darken and R. W. Gurry: "Physical Chemistry of Metals" McGraw-Hill, pp. 385~395.
- 12) R. M. Brich and J. A. Creevy: Metals Technol., AIME Tech. Pub., No. 1165, April 1940.
- 13) 斎藤: Sci. Repts. Research Inst. Tohoku Univ., AI (1949), 441.
- 14) V. Kashyap and N. Parlee: Trans. AIME, Vol. 212 (1958), 86.
- 15) H. Schenck, M. Froberg and H. Graf: Arch. Eisenhüttenw., Vol. 29 (1958), 673.
- 16) H. Schenck, M. Froberg and H. Graf: Arch. Eisenhüttenw., Vol. 30 (1959), 533.
- 17) 前川, 中川: 鉄と鋼, Vol. 45 (1959), 255.
- 18) J. C. Humbert and J. F. Elliott: Trans. AIME, Vol. 218 (1960), 1075.
- 19) R. D. Pehlke and J. F. Elliott: Trans. AIME, Vol. 218 (1960), 1088.
- 20) S. Z. Beer: Trans. AIME, Vol. 221 (1961), 1.
- 21) N. M. El Tayeb and N. A. D. Parlee: Trans. AIME, Vol. 227 (1963) 929.
- 22) E. C. Nelson: Trans. AIME, Vol. 227 (1963), 189.
- 23) J. Chipman and D. A. Corrigan: Trans. AIME, Vol. 233 (1965), 1249.
- 24) 和田: 金属学会誌, Vol. 25 (1961), 159.
- 25) D. B. Evans and R. D. Pehlke: Trans. AIME, Vol. 233 (1965), 1620.
- 26) 日本工業規格, JIS, G 1228—1962, 鉄および鋼の窒素分析法.
- 27) G. Busz and W. Finkelberg: Z. Phys., Vol. 139 (1954), 21.
- 28) C. E. Jackson: Welding J., Vol. 39 (1960), 129s.
- 29) 安藤, 長谷川: 溶接アーク現象, 産業図書 1962, 56~61.
- 30) 稲垣, 和田, 宇田: 溶接学会誌, Vol. 34 (1965), 322.
- 31) H. D. Hagstun: Phys. Rev., Vol. 72 (1947), 947.
- 32) R. W. Gurney: "Introduction to Statistical Mechanics" Graw Hill, (1949).
- 33) R. D. Pehlke and J. F. Elliott: Trans. AIME, Vol. 227 (1963), 844.
- 34) J. D. Fast: Proc. Roy. Soc., A-183 (1946), 374.
- 35) C. Wagner: "Thermodynamics of Alloys", Addison Wesley Press. Inc.
- 36) J. Chipman: J. Iron Steel Inst., Vol. 180 (1955), 97.
- 37) 竹内: 金属学会誌, Vol. 14 (1950), 1.
- 38) 中西, 斎藤: 東北大選研会報, Vol. 21 (1965), 1.
- 39) R. Fowler and E. A. Guggenheim: "Statistical Thermodynamics", Cambridge University Press, London.
- 40) 和田, 郡司, 和田: 金属学会誌, Vol. 32 (1968), 831.
- 41) T. Kobayashi: British W. J., Vol. 14 (1967), 101.
- 42) T. Kobayashi, T. Kuwana and Y. Kikuchi: Welding in the World Vol. 5 (1967), 58.