

オーステナイトに固溶した窒素の活量におよぼす 水素および炭素の影響*

盛 利 貞** 一 瀬 英 爾**
丹 羽 康 夫**** 久 我 正 昭***

Toshisada Mori, Eiji Ichise, Yasuo Niwa and Masaaki Kuga: Effects of Carbon and Hydrogen on the Activity of Nitrogen in Austenite. The effects of carbon and hydrogen on the solubility of nitrogen in austenite have been measured by the use of the quenching method. To determine the effect of hydrogen, the pure iron specimens were equilibrated with N_2+H_2 gas mixtures, and the effect of hydrogen partial pressure on the solubility of nitrogen was investigated instead of determining the dissolved hydrogen contents because of the difficulty for analysing the dissolved hydrogen. The determination of the effect of carbon was performed under the atmosphere having a constant carbon potential in order to prevent the decarburization of specimens. The constant carbon potential atmosphere was prepared by adding $CO+CO_2$ gas mixtures, having a fixed gas ratio, to the N_2 gas flow. The results obtained are as follows:

(1) Hydrogen accelerates the denitrogenization when the cooling rate of the nitrogenized specimen is small, but

(2) Hydrogen has no effect on the activity coefficient of nitrogen in austenite, i.e.,

$$e_N^{(H)} = 0 \quad (1050^\circ \sim 1250^\circ C).$$

(3) The effect of carbon on the activity coefficient of nitrogen in austenite is expressed as

$$e_N^{(C)} = 395/T - 0.183 \quad (1050^\circ \sim 1250^\circ C).$$

(4) The value of interaction parameter of carbon in austenite is smaller than that in liquid iron, which may be explained by the fact that upon fusion of iron, there is a drastic increase of lattice imperfections, i.e., holes which are capable of accomodating interstitial atoms.

(Received February 25, 1967)

** 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

*** 京都大学大学院学生 (Postgraduate Student, Kyoto University, Kyoto)

**** 京都大学大学院学生; 現在, 日本鋼管株式会社 (Postgraduate Student, Kyoto University, Kyoto; and now, Nippon Kokan Kabushiki Kaisya)

* 1965年10月本会福岡大会に発表

I. 緒 言

オーステナイト中における窒素の挙動を熱力学的に把握するための基礎資料としてオーステナイトへの窒素の溶解度およびそれにおよぼす添加元素の影響について調査し、添加元素として Cr, Mn, Ni, Co, W, As, Cu についてはすでに報告した^{(1)~(4)}。引き続き水素および炭素の影響について研究した。水素は従来鉄中に溶解した窒素の活量に影響をおよぼさないものと仮定し、試料の酸化防止のため 1~10% を窒素に混合して用いられている⁽⁵⁾が、果して影響がないかどうかを定量的に研究した文献は見当たらない。炭素については溶鉄中の窒素の溶解度におよぼす影響についての研究は多数あり、Pehlke ら⁽⁶⁾がそれらの結果をまとめているが相互作用助係数 e_N^C は 0.14 および 0.25 の値が得られている。一方オーステナイトの窒素の溶解度におよぼす炭素の影響については Schenck ら⁽⁷⁾の報告があるが、この結果は後述するとおり相互作用助係数の温度依存性が逆になつており疑問がある。

II. 実 験 方 法

水素の影響を測定するに当たっては本来なら固溶した水素と窒素との関係を求めなければならないが、本実験で使用したような非常に薄い板状の試験片では固溶した水素が冷却の途中や、冷却後分析するまでの間に揮散し分析することが困難であるので、試料と平衡させる窒素に水素を混合し、水素分圧の変化による窒素溶解度の変化を調べた。この際気相の全圧は 1 atm に保たれているので水素分圧の変化により窒素分圧も変化するが、得られた窒素溶解度は Sieverts の法則にしたがつて 1 atm の窒素と平衡する値に換算した。

つぎに炭素の影響の測定に当たっては、窒素中に微量の酸素あるいは水分が残留していても、また酸素除去のため混合した水素が残留していても脱炭が起こる。そこで窒素気流中に加熱保持している間に固溶した炭素量を一定値に保持するため一定比率の CO-CO₂ 混合ガスを窒素ガス中に混入し、気相に一定の炭素および窒素ポテンシャルを持たせた。

1. 試料の調製

すでに報告した厚さ 0.1~0.15 mm の純鉄箔⁽²⁾を 50 mm

×30 mm の短冊形(約 1~1.5 g)に切断し Fe-N-H 系の実験に供した。

また目標成分 0.1, 0.5, 0.75, 1.0% C の Fe-C 2 元系試料を高周波加熱真空溶解炉を用いて溶製した。これを鍛造圧延により厚さ 0.1~0.15 mm の箔とした。Fe-N-C 系の実験に供した試料の形はすでに報告した⁽¹⁾ものと同様である。各試料の実際の炭素含有量は上述の目標成分に対してそれぞれ、0.18, 0.56, 0.75, 0.95% であった。

2. 実験装置

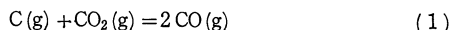
(1) Fe-N-H 系

前述のようにこの実験では N₂ と H₂ とを種々の割合で混合して試料と平衡させねばならない。ガスの混合および清浄系、反応炉の詳細はすでに報告したとおりである⁽¹⁾。ただし試料の冷却部は冷却速度を大にするため石英製水冷管を銅製の水冷可能なものに改め、かつ液体窒素で冷却した冷却用ガスを試料に吹きつけることができるよう改造し、また冷却速度を大にするため、従来のように試料をうずまき状にしてポートに載せることを止め、短冊形の試料箔一枚を直接石英棒の先端にとりつけた。

(2) Fe-N-C 系

この実験では最初つぎのようなガス清浄系を用いた。すなわち Cu ネット炉で窒素中の酸素を除去し、完全に除去されなかつた酸素を水にして除去するため電解水素を加え、電解電流を調節することによって添加水素量を調節した。添加水素量は残存酸素量よりやや過剰にする。この水素はつぎの白金アスベスト炉においてガス中の酸素と化合して水となり、続く乾燥剤で除去される。残留水素はつぎの酸化銅炉で水とし乾燥剤で除去する。添加水素量が少なすぎても多すぎても脱炭が起こる。電解電流、酸化銅炉の温度などを調節して脱炭をかなり抑制することができたが、完全に防止することはできなかつた。そこで実験の後半は固溶した炭素濃度を一定に保持するため窒素ガスに CO-CO₂ 混合ガスを一定比率で添加する方法に改めた。すなわちポンベから出た CO₂ をグラファイトに充填し、1050°C に加熱した変成炉を通して CO に変成し、ソーダアスベストを通して未変成の CO₂ を除去し、脱水し、得られた CO と、別に脱酸脱水した微量の CO₂ とを一定の割合で混合し、これをさらに浄化した窒素と混合して反応炉に流した。つぎに所要の炭素濃度を与える混合比決定のための計算方法を説明すると、本実験では CO:CO₂ の混合比を 1000:2 に保持したので炭素ポテンシャルはこの CO-CO₂ 混合ガスと窒素との混合比を変えることによって調節した。

すなわちつぎに示す Boudouard 反応の平衡定数 K は



$$\log K = -8,460/T + 8.85 \quad (2)$$

で与えられる⁽⁸⁾。

また $P_{CO} + P_{CO_2} = P_m$ とすれば実験条件より

(8) J.F.Elliott, M.Gleiser and V.Ramakrishna: *Thermochemistry for Steelmaking*, vol II pp. 496/501.

- (1) 盛, 新名, 一瀬, 諸岡: 本誌, **27**(1963), 49.
 (2) 盛, 新名, 一瀬, 小山: 本誌, **27**(1963), 53.
 (3) 盛, 一瀬: 本誌, **28**(1964), 145.
 (4) 盛, 一瀬: 本誌, **29**(1965), 1001.
 (5) たとえば L.S.Darken, R.P.Smith and E.W.Filer: Trans. AIME, **191**(1951), 1174; N.S.Corney and E.T.Turkdogan: JISI, **180**(1955), 344; H.A.Wriedt and O.D.Gonzalez: Trans. AIME, **221**(1961), 532.
 (6) R.D.Pehlke and J.F.Elliott: Trans. AIME, **218**(1960), 1088.
 (7) H.Schenck, M.G.Frohberg und F.Reinders: Stahl u. Eisen, **83**(1963), 93.

$$P_{CO} = 0.998 \cdot P_m, \quad P_{CO_2} = 0.002 P_m \quad (3)$$

したがって炭素の活性 a_c と P_m との関係は

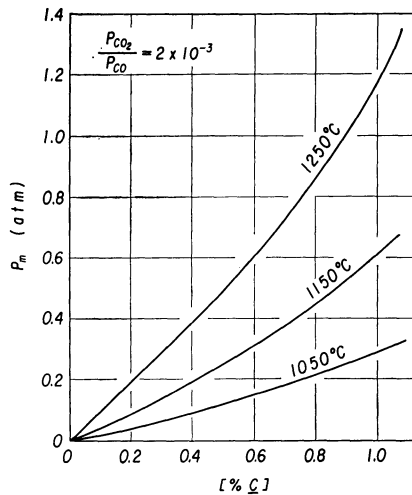


Fig.1 Relation between partial pressure of CO+CO₂ gas mixture P_m and solubility of carbon in austenite.

$$a_c = 1/K \cdot P_{CO}^2 / P_{CO_2} = 498 P_m / K \quad (4)$$

で与えられ、またオーステナイト中の炭素濃度と a_c との関係は Fe-C 系の等活量曲線⁽⁸⁾から求められるから、以上の関係を組み合わせると各温度における P_m と %C との関係が求められる。これを Fig.1 に示した。炭素の活性に対する窒素の相互作用が考えられるので、Fig.1 は大体の見当をつけるために使用したにすぎない。実験に際してはそのときの気相と平衡する炭素濃度をはさむような炭素含有量を持つ 2 種類の Fe-C 合金試料を同時に窒化した。

3. 分析方法

固溶した窒素の分析は前報⁽¹⁾同様酸分解後水蒸気蒸留ネスラ比色法により、炭素分析は JIS G 1211 の重量法⁽⁹⁾により行なった。N₂-H₂ 混合ガス中の水素量は白金毛细管燃焼法によつて決定した。また CO-CO₂ 混合ガスの混合比は凝縮気化法で CO₂ を求めて決定した。CO-CO₂-N₂ 混合ガス中の窒素分圧はガスクロマトグラフにより求めた。この場合種々の割合の N₂-A 混合ガスを用いて N₂ のピーク面積と N₂ 量との関係を求め検量線とした。

III. 実験結果と考察

1. Fe-N-H 系

最初に行なった一連の実験において著者らは窒素中の水素混合率が 5~10% を超えるとオーステナイト中の窒素溶解度が非常に低下する結果を得た。同時にこうして得られた窒素溶解度のデータは著しいばらつきがあり、種々検討した結果、それが冷却条件と関係していることが判明した。すなわち冷却速度がおそいと試料中の窒素濃度は低下する。そして従来の冷却方法では窒素濃度は常に低値を与

(9) JISG 1211 (1958) 鋼および鉄鉄の炭素分析方法。

えた。そこでつぎに上述のように冷却装置を改良し、また試料冷却用気体を液体窒素で冷却し、同時に冷却用気体の吹

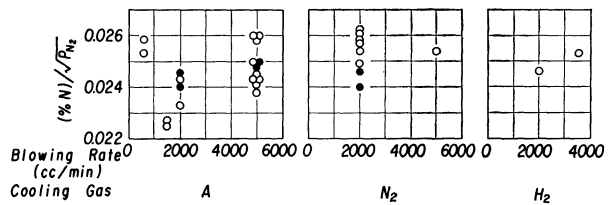


Fig.2 Effect of the quenching condition on the nitrogen content of the specimen at 1050°C. (○ equilibrated with N₂+H₂ gas mixture, ● equilibrated with pure nitrogen gas)

き付け速度を変えて冷却条件を変化させた。そのほか N₂-H₂ ガスの混合比、流速も種々に変化させた。こうして得られた結果をまず吹き付けガスの種類および流量で分類して示したのが Fig.2 である。ただし平衡温度 1050°C の場合のみを示した。アルゴン吹き付けによる冷却の場合、吹き付け流量 600 および 5000 cc/min では試料中の窒素含有量は 1050°C での平衡値を示しているが、1500 および 2000 cc/min では明らかに低値を示している(吹き付け流量による窒素含有量の変動は分散分析を行なつて有意であることを確認した)。これは、吹き付けガスの流速が非常におそくなると液体窒素による吹き付けガスの冷却が完全に行なわれ、非常に低温のガスが試料に吹き付けられるため、試料の冷却が速やかに行なわれ、吹き付け流速が増大するにつれてガス冷却は不十分となり試料の冷却が遅くなるが、吹き付け流速が十分大きくなれば、試料から奪い去られる熱量も大となり、十分急速な冷却が行なわれるためと考えられる。なお 600 cc/min の場合、冷却管中でアルゴンが液化し往々吹き付け流路が詰まつた。

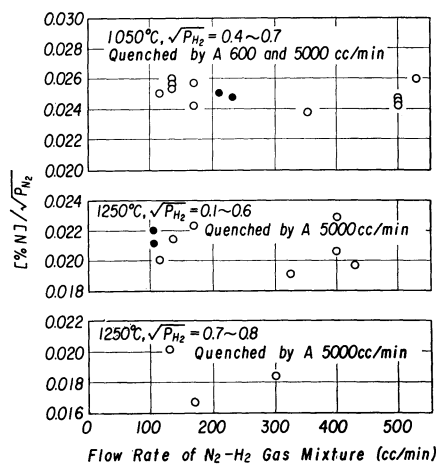


Fig.3 Effect of the flow rate of N₂+H₂ gas mixture on the nitrogen content in the specimen. (○ equilibrated with N₂+H₂ gas mixture, ● equilibrated with pure nitrogen)

冷却ガスの吹き付け速度と冷却速度との関係を調べるため試料に熱電対を取り付け吹き付け流量を変えて冷却速度

を測定したが、記録計の応答速度が不十分なため上述の推論を裏書きするに足るデータは得られなかつた。

窒素および水素吹き付けによる冷却の場合は吹き付け流量が 2000 cc/min あれば十分のようである。1250°C ではアルゴン 5000 cc/min の吹き付けでも試料の窒素含有量は低い方へばつづく傾向があつた。

つぎに N₂-H₂ 混合ガスの流速と窒素溶解度との関係を Fig. 3 に示した。1050°C, 5000 cc/min アルゴン吹き付け以外のデータはばらつきが大きい。混合ガス流速による窒素溶解度の変化は認められない。これは N₂-H₂ 混合ガスが加熱される途中でアンモニアを生成し、これが窒素溶解度に影響をおよぼす可能性を検討したものであるが、そのような影響は認められなかつた。これらのことがわかつたので、データを水素分圧の平方根 $\sqrt{P_{H_2}}$ (これは H₂ に比例すると考えられる) に対してプロットしたのが Fig. 4 であ

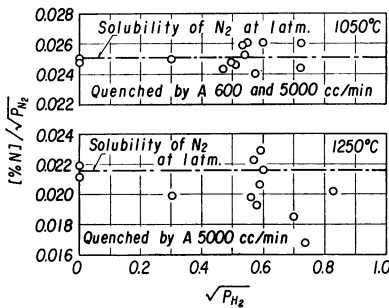


Fig. 4 Relation between partial pressure of H₂ in the N₂+H₂ gas mixture and solubility of nitrogen in austenite.

る。1050°C, アルゴン 600 および 5000 cc/min 吹き付けのデータから明らかなように約 50% までの水素は窒素のオーステナイトへの飽和溶解度に影響をおよぼさず、これらの測定値は純 Fe-N 系の窒素溶解度 (=0.0251%)⁽⁴⁾ に一致する。その他のデータはばらつきはあるが、 $\sqrt{P_{N_2}}$ に対して一定の傾向は認められない。一般に相互作用は低温ほど強いと考えられるから 1050°C で影響が認められなければこの場合、1250°C でも影響はないと判断して差支えない。

ところで、以上に述べた水素の影響は鉄中に固溶した水素量から求めたものではなく、気相の水素分圧によるものである。すなわち、本実験においては、オーステナイトの窒素溶解度 [%N]/ $\sqrt{P_{N_2}}$ は水素分圧 (水素の活量) によつて左右されないという結果が示された。すなわち

$$\left(\frac{\partial [\%N]}{\partial a_H}\right)_{a_N} = 0 \quad (5)$$

ここで a_N , a_H はそれぞれ窒素, 水素の活量

この結果より、通常用いられている相互作用母 (助) 係数を計算すると、相互作用濃度母係数 $\varepsilon_{N,C}^{(H)}$ は (6) 式で与えられる†。

$$\varepsilon_{N,C}^{(H)} = (M_{Fe} - M_H) / M_{Fe} = 0.98 \quad (6)$$

ここで M_{Fe} , M_H はそれぞれ鉄および水素の原子量また相互作用濃度母係数と相互作用濃度助係数 $e_{N,C}^{(H)}$ と

† 式の誘導は補遺参照

の間にはつぎの関係がある。

$$230.3 \varepsilon_{N,C}^{(H)} = \frac{M_{Fe}}{M_H} (\varepsilon_{N,C}^{(H)} - 1) + 1 \quad (7)$$

$$\text{したがつて} \quad e_{N,C}^{(H)} = 0 \quad (8)$$

また無限稀薄溶液では $\varepsilon_{N,C}^{(H)} = \varepsilon_{N,a}^{(H)}$ あるいは $e_{N,C}^{(H)} = e_{N,a}^{(H)}$ であるから (9) (10) 式が得られる。

$$\varepsilon_{N,a}^{(H)} = (M_{Fe} - M_H) / M_{Fe} = 0.98 \quad (9)$$

$$e_{N,a}^{(H)} = 0 \quad (10)$$

ここで $\varepsilon_{N,a}^{(H)}$, $e_{N,a}^{(H)}$ はそれぞれ相互作用活量母 (助) 係数。

2. Fe-N-C 系

酸素除去に重点をおいた方法 (方法 I) および炭素の活量一定の方法 (方法 II) によつて得られた結果を Fig. 5 に示した。両者は互いによく一致している。図中矢印を付した点は方法 II によつて得られたもので矢印の方向は実験中に加炭

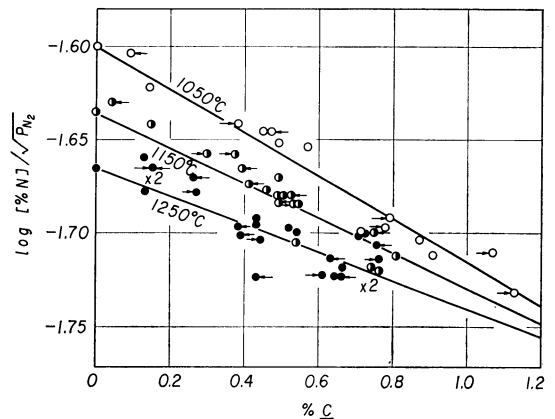


Fig. 5 Solubility of nitrogen in Fe-C alloys.

あるいは脱炭した方向を示す。両者の炭素量はよく一致し試料が気相と平衡していることを示す。矢印のない点は方法 I により得られたものである。ここでも純鉄中の窒素溶解度としては前報⁽⁴⁾ に報告した値を採用している。これらのデータに最小自乗法を適用して $\log [\%N] / \sqrt{P_{N_2}}$ と %C との関係を求めるると各直線の勾配は 1050°C で -0.115, 1150°C で -0.94, 1250°C で -0.074 となる。窒素のオーステナイトへの溶解熱がこの温度範囲内で温度によつて変化しないと仮定すると、これら 3 本の直線は 1 点で交わらなければならない。1250°C のデータが他の温度のデータに較べてばらつきが大きいので、1250°C の直線は 1050°C と 1150°C の直線の交点を通るように引いた。これらの直線はそれぞれ次式で与えられる。

$$\log [\%N] / \sqrt{P_{N_2}} = -1.600 - 0.115 [\%C] \quad 1050^\circ\text{C} \quad (11)$$

$$\log [\%N] / \sqrt{P_{N_2}} = -1.635 - 0.094 [\%C] \quad 1150^\circ\text{C} \quad (12)$$

$$\log [\%N] / \sqrt{P_{N_2}} = -1.665 - 0.076 [\%C] \quad 1250^\circ\text{C} \quad (13)$$

あるいは、これらをまとめて温度関数として示せば次式が得られる。

$$\log [\% N] / \sqrt{P_{N_2}} = \frac{652}{T} - 2.093 - \left\{ \frac{395}{T} - 0.183 \right\} [\% C] \quad (14)$$

すなわちオーステナイトに固溶した窒素に対する炭素の相互作用活量助(母)係数は, **Table 1** のとおりである. 相

Table 1 Interaction parameter of nitrogen by carbon.

	1250°C	1150°C	1050°C
$e_{N,a}^{(C)}$	0.076	0.094	0.115
$\varepsilon_{N,a}^{(C)}$	4.5	5.4	6.5

相互作用活量助係数を温度関数で示せば, (15)式が得られる.

$$e_{N,a}^{(C)} = 395/T - 0.183 \quad (15)$$

窒素の溶解度は小であるから(15)式の右辺は相互作用濃度助係数 $e_{N,C}^{(C)}$ に等しいと考えてさしつかえない.

窒素の溶解熱が0となる Fe-C 合金の炭素濃度は(14)式の $1/T$ の項を0とおいて求めると $[\% C] = 1.65$ となる. このとき窒素の溶解度は 0.0162% である.

Schenck ら⁽⁷⁾によれば 1200°C において $e_N^{(C)} = 0.13$ であり, また炭素濃度と窒素濃度との関係は **Fig. 6** のとおり

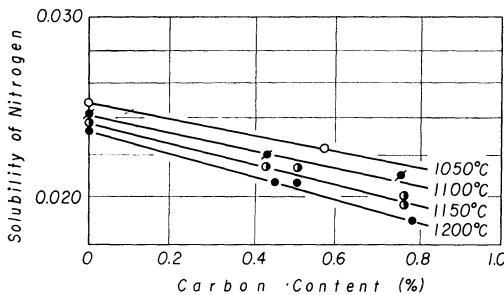


Fig. 6 Effect of carbon on the solubility of nitrogen at 1atm pressure in iron-carbon alloys at various temperatures. (Schenck, Froberg und Reinders)

Table 2 Interaction parameter of nitrogen by carbon in liquid iron (1600°C)⁽⁶⁾.

	Pehlke and Elliott	Schenck, Froberg und Heinemann	Maekawa and Nakagawa	Saito	Kootz	Eklund
$e_N^{(C)}$	0.25	0.125	0.135	0.135	0.13	0.147
$\varepsilon_N^{(C)}$	13.2	7.0	7.5	7.5	7.5	8.1

で, 同図によれば $e_N^{(C)}$ の温度依存性は著者らの関係とは逆に温度が低下すると $e_N^{(C)}$ は小となっている.

溶鉄中の窒素の活量におよぼす炭素の影響については多くの研究があり, Pehlke ら⁽⁶⁾がこれらの研究結果をまとめているのでその結果を **Table 2** に示した. Table 1 と Table 2 とを比較すれば明らかなように, 溶鉄中の相互作用母係数 $\varepsilon_N^{(C)}$ はオーステナイト中のそれよりも大きい. 著

者らはすでに多数の元素の相互作用母係数を求めたが, いずれも絶対値を比較すれば溶鉄中の値の方が小さい. これらの添加元素はすべて鉄中に置換型に溶解する元素であった. 一般に原子間の相互作用は温度が高いほど, また固体中より液体中の方が弱いと考える. しかしに炭素窒素間相互作用は固体中でだけ考えるならば高温ほど弱い(Schenck らは逆である), 液体中では逆に強くなっている. これらは窒素, 炭素がともに侵入型原子であることによつてつぎのように説明できる. 液体は固体に較べ格子の乱れが著しいが, 窒素の鉄中への溶解度が固体から液体へ急増するのは, 窒素原子が, 溶融によつて鉄中に急増した格子の乱れへ大量に収容されるためと考えられる. ところが同じ侵入型原子である炭素が存在すると炭素原子もこの乱れの部分に集まりやすく, 窒素炭素両原子はこの欠陥の部分に集まつて直接相互に作用し合う. これは固体中での鉄母格子にへだてられた侵入位置相互間での間接的相互作用にくらべて強力であると考えられる. このため液体中での相互作用係数が固体中のそれより大きくなつたものと考えられる.

IV. 結 言

オーステナイトに固溶した窒素の活量におよぼす水素および炭素の影響を 1050°~1250°C の温度範囲において調べた.

その結果, 水素は窒素の活量に影響をおよぼさず, すなわち, $\varepsilon_N^{(H)} = 0.98$ あるいは $e_N^{(H)} = 0$,

また炭素は窒素の活量を増加し, その相互作用助係数は次式で示されることを確認した.

$$e_N^{(C)} = 395/T - 0.183$$

本実験の遂行に御協力下さつた岡本 見, 田中征男の両工学士に感謝します. また炭素活量を持つた雰囲気調整についていろいろ御教示たまわつた 東北大学不破 祐教授に深甚なる謝意を表します.

補 遺

(5)式より(6)式の誘導

つぎの符号を使用する.

γ_N : モル分率による Raoult 基準の窒素の活量係数

γ_N^0 : Fe-N 2 元系における $\lim_{N_N \rightarrow 0} \gamma_N$ の値

f_N : 重量% による Henry 基準の活量係数

a_N, a_H : それぞれ窒素および水素の活量

N_N, N_H : それぞれ窒素および水素のモル分率

C_N, C_H, C_{Fe} : それぞれ窒素, 水素および鉄の重量%

M_N, M_H, M_{Fe} : それぞれ窒素, 水素および鉄の原子量

これらの符号を用いると(5)式はつぎのように書き改められる.

$$\left(\frac{\partial C_N}{\partial a_H} \right)_{a_N} = 0 \quad (a)$$

f_N と γ_N との関係は次式で示される.

$$f_N = \gamma_N \cdot \frac{1}{\frac{C_N}{M_N} + \frac{C_H}{M_H} + \frac{C_{Fe}}{M_{Fe}}} \cdot \frac{1}{\gamma_N^0 \frac{M_{Fe}}{100 M_N}} \quad (b)$$

$a_N = \text{const}$ で a_H で偏微分すれば

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln f_N}{\partial a_H}\right)_{a_N} &= \left(\frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial a_H}\right)_{a_N} \\ &- \frac{\left(\frac{1}{M_N} - \frac{1}{M_{Fe}}\right) \left(\frac{\partial C_N}{\partial a_H}\right)_{a_N}}{\frac{C_N}{M_N} + \frac{C_H}{M_H}} \\ &+ \left(\frac{1}{M_H} - \frac{1}{M_{Fe}}\right) \left(\frac{\partial C_H}{\partial a_H}\right)_{a_N} \\ &+ \frac{100 - C_N - C_H}{M_{Fe}} \end{aligned} \quad (c)$$

一方 (a) 式より

$$\left(\frac{\partial \ln C_N}{\partial a_H}\right)_{a_N} = - \left(\frac{\partial \ln f_N}{\partial a_H}\right)_{a_N} = 0 \quad (d)$$

(c) 式の左辺は (d) 式より零であり, また (a) 式を右辺に代入すれば

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial a_H}\right)_{a_N} &= \frac{\frac{1}{M_H} - \frac{1}{M_{Fe}}}{\frac{C_N}{M_N} + \frac{C_H}{M_H} + \frac{100 - C_N - C_H}{M_{Fe}}} \\ &\times \left(\frac{\partial C_H}{\partial a_H}\right)_{a_N} \end{aligned} \quad (e)$$

また一般に,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial a_H}\right)_{a_N} &= \left(\frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial C_N}\right)_{C_H} \left(\frac{\partial C_N}{\partial a_H}\right)_{a_N} \\ &+ \left(\frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial C_H}\right)_{C_N} \left(\frac{\partial C_H}{\partial a_H}\right)_{a_N} \end{aligned} \quad (f)$$

が成立し, これに (a) 式を代入すると次式を得る.

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial a_H}\right)_{a_N} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial C_H}\right)_{C_N} \left(\frac{\partial C_H}{\partial a_H}\right)_{a_N} \quad (g)$$

(e) 式と (g) 式とを比較すれば次式を得る.

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial C_H}\right)_{C_N} = \frac{\frac{1}{M_H} - \frac{1}{M_{Fe}}}{\frac{C_N}{M_N} + \frac{C_H}{M_H} + \frac{100 - C_N - C_H}{M_{Fe}}} \quad (h)$$

また一般に (i) 式が成立し,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial C_H}\right)_{C_N} &= \left(\frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial N_H}\right)_{\gamma_N} \left(\frac{\partial N_H}{\partial C_H}\right)_{C_N} \\ &+ \left(\frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial N_N}\right)_{\gamma_H} \left(\frac{\partial N_N}{\partial C_H}\right)_{C_N} \end{aligned} \quad (i)$$

さらに一般に,

$$\left(\frac{\partial N_H}{\partial C_H}\right)_{C_N} = \frac{\frac{1}{M_H} \left(\frac{C_N}{M_N} + \frac{C_H}{M_H} + \frac{100 - C_N - C_H}{M_{Fe}}\right)}{\left(\frac{C_N}{M_N} + \frac{C_H}{M_H}\right)} \quad *$$

$$\begin{aligned} &- \frac{C_H}{M_H} \left(\frac{1}{M_H} - \frac{1}{M_{Fe}}\right) \\ &+ \frac{100 - C_N - C_H}{M_{Fe}} \end{aligned} \quad (j)$$

$$\left(\frac{\partial N_N}{\partial C_H}\right)_{C_N} = - \frac{\frac{C_N}{M_N} \left(\frac{1}{M_H} - \frac{1}{M_{Fe}}\right)}{\left(\frac{C_N}{M_N} + \frac{C_H}{M_H} + \frac{100 - C_N - C_H}{M_{Fe}}\right)^2} \quad (k)$$

が成立するから, (j), (k) 式を (i) 式に代入し (h) 式と等置すれば,

$$\begin{aligned} &\frac{1}{M_H} - \frac{1}{M_{Fe}} \\ &\frac{C_N}{M_N} + \frac{C_H}{M_H} + \frac{100 - C_N - C_H}{M_{Fe}} \\ &= \frac{1}{M_H} \left(\frac{C_N}{M_N} + \frac{C_H}{M_H} + \frac{C_{Fe}}{M_{Fe}}\right) - \frac{C_H}{M_H} \left(\frac{1}{M_H} - \frac{1}{M_{Fe}}\right) \\ &= \epsilon_{N,C}^{(H)} \frac{\left(\frac{C_N}{M_N} + \frac{C_H}{M_H} + \frac{C_{Fe}}{M_{Fe}}\right)^2}{\frac{C_N}{M_N} \left(\frac{1}{M_H} - \frac{1}{M_{Fe}}\right)} \\ &- \left(\frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial N_N}\right)_{N_H} \frac{\frac{C_N}{M_N} \left(\frac{1}{M_H} - \frac{1}{M_{Fe}}\right)}{\left(\frac{C_N}{M_N} + \frac{C_H}{M_H} + \frac{C_{Fe}}{M_{Fe}}\right)^2} \end{aligned} \quad (l)$$

ここに, $\epsilon_{N,C}^{(H)} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial N_H}\right)_{N_N}$ は相互作用濃度母係数である. (l) 式において, $C_H, C_N \rightarrow 0$ とおけば

$$\epsilon_{N,C}^{(H)} = (M_{Fe} - M_H) / M_{Fe} = 0.98 \quad (m)$$

を得る. すなわち本文の (6) 式である.

(別の計算方法) つぎのように考えることもできる.

オーステナイトに固溶した窒素および水素の活量はそれぞれ

$$a_N = f_N C_N \quad (n)$$

$$a_H = f_H C_H \quad (o)$$

であたえられる. あるいは

$$\log(a_N/C_N) = \log f_N = e_{N,C}^{(H)} \cdot C_H \quad (p)$$

また $C_H = a_H / f_H = a_H \cdot 10^{-e_{H,C}^{(N)} \cdot C_N}$ (q)

(q) 式を (p) 式に代入すれば

$$\log f_N = e_{N,C}^{(H)} \cdot a_H \cdot 10^{-e_{H,C}^{(N)} \cdot C_N} \quad (r)$$

a_H の如何にかかわらず $f_N = 1$ という実験結果であるから

$$e_{N,C}^{(H)} \cdot a_H \cdot 10^{-e_{H,C}^{(N)} \cdot C_N} = 0 \quad (s)$$

a_H の如何にかかわらず (s) 式が成立するためには

$$e_{N,C}^{(H)} = 0 \quad (t)$$

でなければならない.

この方法の問題点は, 水素のオーステナイト中への溶解度が非常に小さく, $(1/2 H_2 = H(\%))$ の平衡定数 $K_H = 0.0005 \sim 0.0007$ ($1050^\circ \sim 1250^\circ C$) 本実験範囲のように $P_{H_2} \sim 0.6$ atm 位までの場合, たとえ $e_{N,C}^{(H)} \neq 0$ であつても, 実験的に (s) = 0 と誤認する危険があることである.