

# 鋼と水素の諸關係に就て

(日本鐵鋼協會昭和 17 年度第 8 回講演會講演 略 18. 3 於東京)

三 井 三 郎\*

## RELATION BETWEEN HYDROGEN AND STEEL.

*Saburō Mitui*

**SYNOPSIS:** It is almost undoubtful that the occurrence of flakes is due to the precipitation pressure of the oversaturatedly dissolved hydrogen, but no direct explanation seems to have been presented. The author experimented on the absorption and emission velocity to obtain the direct relation between hydrogen in steel and flakes. Comparing the results with the Houdremont's similar experiments on flakes, it was concluded that the relation between hydrogen and steel is not so simple as considered hitherto; that the relation between hydrogen and steel should be added there to; and that an intimate connection seems to exist between the behaviour of hydrogen under heat-treatment, forging etc. The author also reported the unusual phenomenon which was experienced during the several years' experiment from the abovementioned viewpoint and presented a tentative explanation thereof.

### I. 緒 言

鋼中に於ける水素の舉動を諸文獻より調べれば、(1) 水素が如何なる形で鋼に作用するかと云ふ見地よりは、(イ) 鋼中に含有せられる原子狀水素、(ロ) 同じく分子狀水素、(ハ) 水素と他元素の反應生成物、特に  $\text{CH}_4$  の作用、と云ふふうに分離せられる。

又かかる水素の舉動の下に、(2) 鋼が水素に依つて如何なる影響を受けるかと云ふ見地より見れば、(イ) 凝固過程に於ては鋼の鎮靜が害せられ<sup>1)</sup>、且 結晶粒の發達が促進せられ、粒の粗大化が起る<sup>2)</sup>。(ロ) 白點並に白點類似の缺陷が引起される。(ハ) 靱性が害される。(ニ) 質量効果が減ずる<sup>3)</sup>。(ホ) 高温高壓水素の腐蝕が引起される。(ヘ) 酸洗の際に鋼表面に疣狀の膨みが生ずる等に大別出来る。

かく考へれば、鋼中の水素の鋼に對する作用は、上記(2) (ニ)の質量効果を減少せしめると云ふ最近の E. Houdremont, P. A. Heller の實驗を除き、凡て悪影響ばかりと考へてよい。特に白點は我々に最も切實なるものである。然し實際作業上、鋼中に侵入する水素を、完全に阻止すると云ふ事は殆ど不可能である。従つて鋼中の水素を出来るだけ減少するやうに、又は酸洗、高温高壓ガス腐蝕の際には、出来るだけ水素が鋼中に侵入せざるやう、並に侵入せるものは出来るだけ放出せしめるやうに努力せられてゐると同時に、残留水素が害を引起さざるやうに熱處理その他にかなりの苦心が拂はれて居る。

機構的に見れば、凝固過程に於ける柱狀晶、樹枝狀晶の發達の促進作用とか、質量効果を減少せしめると云ふが如きは、多分原子狀水素に依るものであらうし、又高温高壓ガス腐蝕は、既に Bosch<sup>4)</sup> に依り指摘せられたる如く、高壓水素と含有炭化物の反應生成物  $\text{CH}_4$  に依る事は、殆ど疑ふ餘地のないものであるが、その他の事柄は過飽和含有水素の析出壓力に、即ち原子狀水素が分子狀になる際の、又はなつた際の高壓が、上記白點とか、靱性の低下等の如き悪作用を引起すと一般に考へられて居る。

勿論 鋼に最も切實な問題たる白點が起るためには、過飽和水素の析出歪力のみでなく、E. Houdremont, H. Schrader<sup>5)</sup> が特に強調して居るが如く、同時に他の條件に起因する張力の協同作用が必要であらうし、又他の色々なる條件が關係するであらう。同様に上記の色々な水素に依る悪影響は、殆ど凡てかなり複雑した原因で引起されるに違ひないのであるが、過飽和水素の析出が、これ等の害の主原因であるとすれば、鋼中に於ける水素の飽和吸収量、吸収速度並に過飽和水素の放出速度を決定する事の重要なる論をまたない。

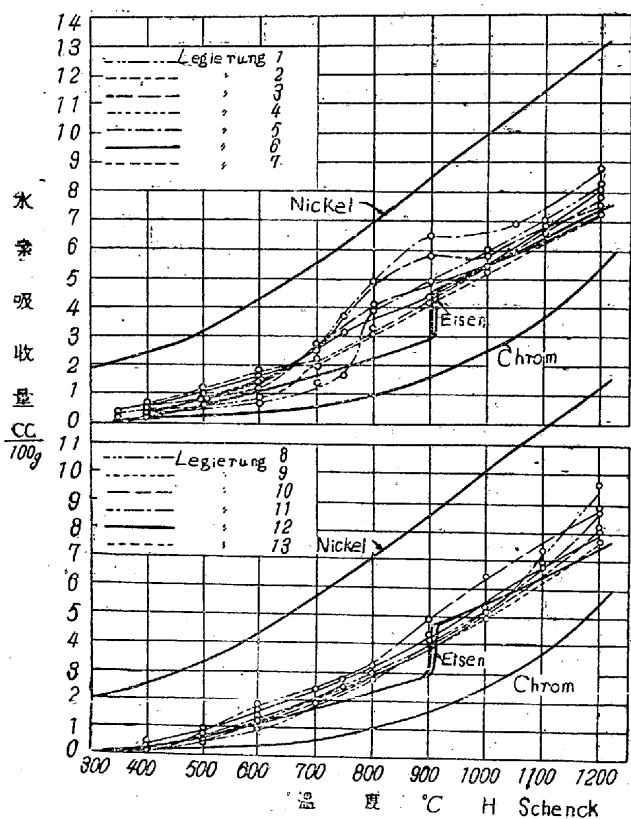
從來かかる事柄に就ての輯録の報告は文獻中に幾多見られるので、ここに改めて淺學なる筆者が輯録する必要はないのであるが、ただ數年間水素の吸収放出速度に關係をもつて來た者として、この速度と云ふ見地より、從來あまり問題視せられなかつた鋼と水素に起る二三の現象を中心として、敢へて蛇足的な輯録を行ひ、さらに筆者の未發表の實驗結果より、これ等を再検討せる結果單に鋼と水素と云

\* 住友金屬會社製鋼所

ふ事でも、かなり煩雜なるもので、從來の如く水素は鋼中に單なる固溶態の形のみにて存在し、且これのみが上記の凡ての害をすると云ふ如く單純に考へるべきでないであらう事を、報告したいのが本文の主目的である。

## II. 鐵及鐵合金の水素吸収

鐵及び鐵合金は周知の如く、水素の雰圍氣中に高温度に加熱すれば水素を吸収する。1 atm 水素の下に於けるその水素吸収量-温度との關係を示す1例として、Schenck<sup>6)</sup>に依つて行はれた Fe-Ni-Cr 合金の結果を第1圖に示した。



第 1 圖

圖に見られる如く、温度が上昇するに従つて吸収量は増大する。Borelius に依れば、單純元素の單相中に於ては、温度-吸収量の間には  $S = C \cdot e^{-E_s/2KT}$  なる關係があり、この關係は特に Fe, Ni, Cr, Cu 及び Al 等の際によく適用せられると云はれる。ここに  $S$  は飽和吸収量、 $E_s$  は水素の溶解熱を示し、 $C, K$  は恒數である。

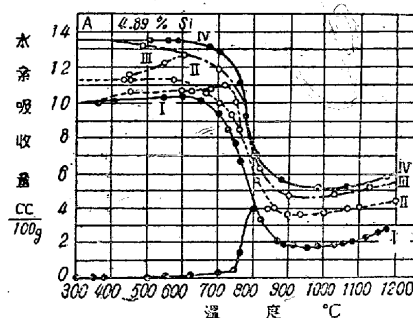
變態に於ては、例へば圖より見られる如く、 $\gamma$  状態の鐵は  $\alpha$  状態の鐵よりも多量に水素を吸収し、即ち  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  の間には吸収量の飛躍がある。この變態に於ける吸収量の飛躍は、一般に認められるものであつて、何も鐵の  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  にかぎられたものではない。熔融すれば、吸収量は固態のそれよりも大である<sup>7)</sup>。

一定温度の下に於ける水素壓-吸収量との間には、いはゆる Sievert's Law として  $S = K\sqrt{P}$  なる關係がある。こゝに  $S$  は飽和吸収量、 $P$  は水素壓  $K$  は恒數である。この關係は Ti, V, Pd の如き所謂半金屬的水素吸収を示す元素を除く、他の金屬性元素の水素吸収には非常によく適用せられ、且この關係より水素は金屬中に分子狀でなく、原子として入つて居る、と云ふ最も手近な證明が得られて居る事は周知の通りである。この關係は鐵では  $\alpha, \gamma, \delta$  及び熔融態の何れにもよく適用せられると云はれる<sup>8)</sup>。

この Sievert's Law が如何なる高壓まで適用せられるかと云ふ事は、白點發生理論の根源をなす最も重要なものの一つであるが、普通この關係は 1 atm 以下の壓力範圍内で測定せられ、その正しさが證明せられて居るが、實驗裝置の都合上、從來の方法では、高壓に於てこの關係を證明したるものは殆どない。然し Pd(普通の吸収を示す範圍内、即ち壓力が一定で吸収量が宛も Pd<sub>2</sub>H 化合物が出来るかの如く増大する範圍を除く)における 30 atm<sup>9)</sup>までの實驗、及び水素擴散速度<sup>10)</sup>の實驗より見てかなりの高壓、(約 1000 atm) まで十分成立すると見て差支ないやうである。

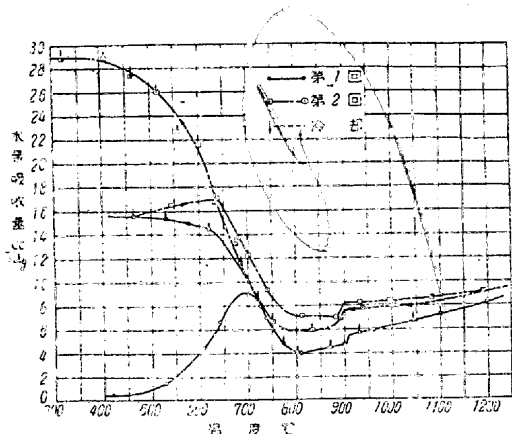
合金元素を加へたる際の水素吸収量の變化は、例へば第1圖の Ni, Cr の添加の結果に見られる如く、これ等の元素の添加に依つて起る變態點の移動に依る吸収量の變化を考慮すれば、あまり大きい差異はない。この事は Mo, W, V, Ti, Zr 等を加へたる際にも、これが鋼に含有せられる程度では同様にあてはまる<sup>11)</sup>。

然しここで注意すべき現象がある。それは常壓水素の下

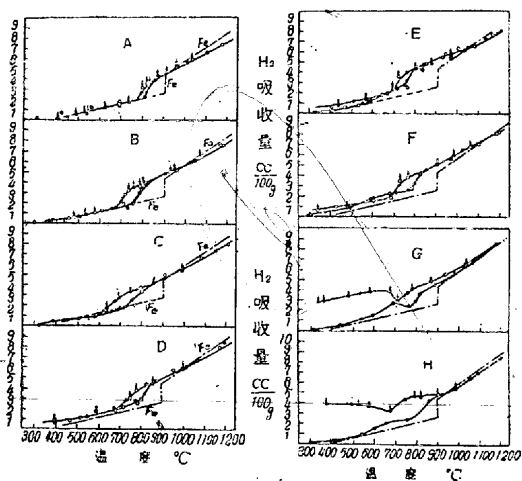


第 2 圖

に於ても、例へば第2圖の福島教授の實驗たる Fe-Si 合金の水素吸収に見られる如く、600°以下に於て吸収速度は非常に小さいが、宛も Si の水素化物が出来るかの如き著しい吸収量の増大、即ち異常吸収が起る事である。同様な事は微量の Mn の添加に依ても起る事を筆者は經驗した。(第3圖)この關係はさらに Fe に Ni, Cr が入つた際にも見られる(第4圖)。圖は Ni=3%, Cr=1% の Fe-Ni-Cr 合金の結果で、Mo, W, Ti では異常吸収は起らず、加熱時の水素吸収量と冷却時のものは殆ど一致し、即ち吸収放出は可逆的であるが、Mn, Si が入れば、



第3圖 Fe-Mn 合金の水素吸収 Mn (0.28%)



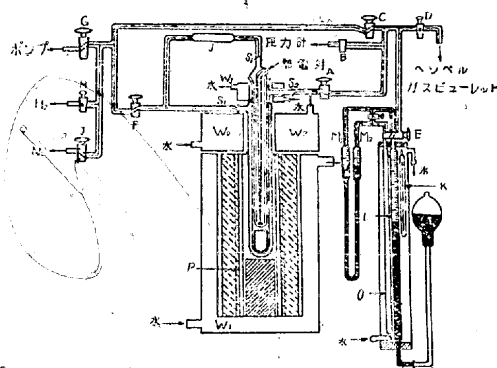
- A: Fe-Ni-Cr  
Ni 1.16, Cr 0.83%
- B: Fe-Ni-Cr  
Ni 3.03, Cr 0.88%
- C: Fe-Ni-Cr-Mo  
Ni 3, Cr 1, Mo 0.7%
- D: Fe-Ni-Cr-W  
Ni 3, Cr 1, W 1%
- E: Fe-Ni-Cr-Ti  
Ni 2.99, Cr 0.58, Ti 0.2%
- F: Fe-Ni-Cr-Mn  
Ni 0.05, Cr 0.68, Mn 0.24%
- G: Fe-Ni-Cr-Si  
Ni 3.34, Cr 0.76, Si 0.40%
- H: Fe-Ni-Cr-Si-Mn-Cu  
Ni 3.09, Cr 0.57, Si 0.20, Mn 0.53, Cu 0.05%

第4圖 Fe-Ni-Cr 合金の水素吸収に及ぼす  
各種元素添加の影響

明かに異状吸収が起つて來てゐる。この事はさらに Fe-Si 合金では Martin<sup>12)</sup> に依り、Fe-Mn 合金では Baukloh, Müller<sup>13)</sup> に依ても水素吸収の不可逆性として確められて居る事柄であつて、筆者等は多分水素化合物が出来るであらうと推定したのであるが、然しこれ等の實驗は、凡て 1 atm の下に於てのみの實驗であり、即ち水素壓-吸収量との關係が知られて居ないので、水素の溶解熱を知る事も出来ない。従つて水素が如何なる形で入つて居るものか、

定性的なる推論も得られないのは残念である。若しこれが Pd, V, Ti 等の半金屬性元素の如く、水素化物に依るとすれば、單に擴散速度が  $\sqrt{P}$  に比例するからと云つても、吸収量が高壓でも、猶  $\sqrt{P}$  に比例するや否やは、全く不明なものとなるとも考へられる。

以上述べた Si, Mn 添加に依る異常吸収は、何づれも合



K: 寒暖計 L: ヘンベル, ガス, ビュレット  
W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub>: 冷却器 P: 白金線

第5圖 吸収實驗裝置

金試料の削片を用ひ、且これを第5圖の如き裝置に依り、水素雰囲気中に加熱し、試料に依り吸収せられた水素量をビュレットに依て測定した。即ち間接的な方法の結果である。

この事が、他の測定仕方では如何に現れたかに就ては、矢島氏<sup>14)</sup>の實驗がある。同氏は塊狀試片を用ひ、これを水素電流中に加熱し、十分水素を吸収せしめるものを水中焼入し、吸収水素の放出を完全に阻止し、次いで直ちに水素分析を行つて居る。その結果では、Si や Mn が入つたために特に水素量が増加したと云ふ事は見られなかつた。

即ち兩者の結果はかなり相違して居る。この原因が何處にあるか、異常吸収は假令削試片でも非常におそいものである故に、矢島氏の實驗では加熱時間の不足と云ふ事がまづ問題になる。次に若しこの水素が後述する酸化物系介在物に關係するものとせば、H. Benneck, G. Klotzbach<sup>15)</sup> が特に強調せるが如き分析の正確度も考慮する必要があるかも知れない。

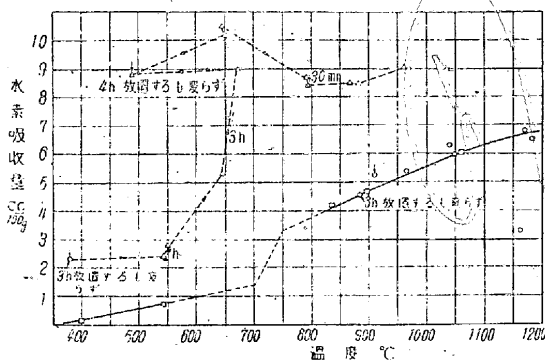
然し又一方筆者等や Martin, Baukloh 等の實驗は、あくまで間接的なものである故に、試料表面、石英管内に附着する金屬塵や、その他不明の影響に就て十分に考慮せねばならないと思ふが、然し少くとも筆者の経験では、異常吸収の存在は確であると思ふ。それが如何なる理由に依るか、又第3圖と第4圖の Mo の異常吸収量の著しい差異も

あり、實驗も少く、従つて現在のところ全く不明である。

### III. 鋼の水素吸収量

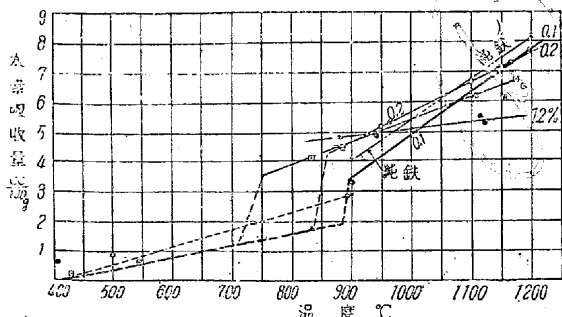
我々の最も知りたい事は鋼の水素吸収量である。鋼の性質には、炭素が絶對的な支配力を持つてゐる事、及び炭素と水素が比較的強固な  $\text{CH}_4$  をつくと云ふ事より、炭素の添加により水素が、逆に水素が入つたために炭素が、如何なる舉動をするかは興味ある事柄であらう。

炭素があれば、ある温度範囲内では、勿論、水素と反應して  $\text{CH}_4$  が出来る。従つて筆者等の測定の如き間接法では、かかる際には果して何處までが眞の吸収量を示すものであるや全く不明となる。然し筆者の經驗では、炭素鋼削片を用ひたる際に、 $600\sim 700^\circ\text{C}$  附近にこの反應  $4\text{H} + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{CH}_4$  の速度の極大があるが、この極大速度も鋼の水素吸収速度に比すれば非常に小さく、従つて若し  $600\sim 800^\circ\text{C}$  附近を速かに通過せしめれば、その前後の温度の水素吸収量は、大體において測定出来ると思はれる。 $0.52\% \text{C}$  鋼削片に就て求めた結果を第6圖に示した。圖の縦軸には水



第6圖 0.52% C の水素吸収  $\text{CH}_4$  生成温度-速度

素吸収量が採つてあるが、勿論これは吸収量と  $\text{CH}_4$  の生成に依り收縮した水素量との和である。 $550^\circ$  以下及び  $800^\circ$  以上では、かなり長時間放置しても、容積變化は殆ど無視出来ると思ふ事が知られやう。勿論かくして求めた結果



第7圖 純鐵の水素吸収量に及ぼす炭素の影響  
數字は C 含有%

は、確實に正確とは云へないが、定性的概念を得るためには十分であらう。かくして求めた鋼の水素吸収量を第7圖に示した。Cが多くなる程、水素吸収量は減ずるが、 $0.5\% \text{C}$  以下では、大體純鐵のものと大差ないと云はれよう。

福島教授<sup>16)</sup>は削試料をもちひ、同様に間接的な方法をもつて、非常に多種多様な鋼に就て、白點と水素、特に異狀吸收との關係をを求める實驗を行つてゐるが、この際 Mn 含有量が  $0.8\sim 0.04\%$ 、Si  $0.47\sim 0.06\%$ 、P  $0.47\sim 0.006\%$  の約 40 種の炭素含有量  $0.33\sim 0.21\%$  の炭素鋼及び同じく Ni 約  $4\%$ 、Cr  $1\%$  までの Ni-Cr 鋼に就てその水素吸収量を求めたる結果、Mn, Si に依る異狀吸收を確め、且異狀吸收の大きい鋼程、白點發生に鈍感である事を報告し、即ち異狀吸收と白點發生の間には何等かの關係があると述べてゐる。勿論白點と關係づけるには、まだまだ不十分と思はれるが、興味ある一つの事實であらう。

この結果より水素吸収量を調べて見やう。 $\alpha$  状態では異常吸收に依り影響を受け、鋼種に依り、又鋼の生れに依つてかなり大きい差が生じて居るが、この影響を受けないオーステナイト状態では、その吸収量は凡ての鋼種で、 $1100^\circ$  は  $7\pm 1\text{cc}/100\text{g}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  は  $6\pm 1\text{cc}/100\text{g}$ 、 $900^\circ\text{C}$  では  $5\pm 1\text{cc}/100\text{g}$ 、 $800^\circ\text{C}$  では  $4\pm 1\text{cc}/100\text{g}$  と云ふ範囲におさまつてゐる。

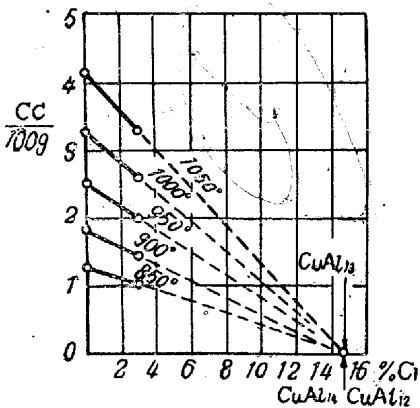
この結果を全く別な方法を以て、即ち塊狀試片で、且燒入操作等をせず、直接その温度で飽和吸收後抽出せる。H. Benneck, G. Klotzbach<sup>15)</sup> の實驗結果と比較して見る。後者のそれは單に  $950^\circ\text{C}$  の吸収量のみが測定せられてゐるに過ぎないが、その結果では、オーステナイト Ni-Cr 鋼を除き、他の炭素鋼及低合金鋼の C 含有量  $0.10\sim 1.06\%$ 、Si  $0.14\sim 0.67\%$ 、Mn  $0.30\sim 0.90\%$  の間で、Ni が  $4.11\%$ 、Cr  $2.68\%$ 、W  $1.03\%$ 、Mo  $0.26\%$ 、Al  $0.52\%$  までの6種の鋼の水素吸収量は、 $0.99\% \text{C}$  の炭素鋼が最も低く、 $4.95\sim 5.00\text{cc}/100\text{g}$  であつたが、他の5種でものは、凡て  $5.58\sim 5.84\text{cc}/100\text{g}$  の間にある。この結果を上記福島教授及び筆者の結果と比較するとき、測定法が全く異なるにも拘らず、如何によく一致してゐるかが知られよう。

以上の事柄より知られる如く、鋼の水素吸収量は二三の高合金鋼や高炭素鋼を除き、我々の普通の對象たる低炭素鋼、低合金鋼では、純鐵のものと大差ないと云はれよう<sup>14)</sup>。

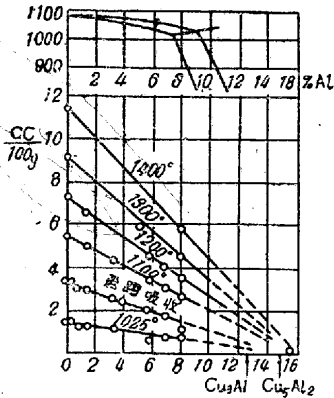
### IV. 合金の水素吸収量と状態圖との關係

岩瀬教授の下に於て福島教授及び筆者は、かなり多くの

元合金の水素吸収量と、状態圖との關係を調べた<sup>18)</sup>。その結果の概要は次の如くである。固状態範囲内では、水素吸収量と状態圖の間には一定の關係は明かでない、場合により漸減、漸増、又は極大、極少が出來たが、2相混合の範囲内では、直線的に増減し、又強固なる化合物は水素を吸収しないと云ふ様な結果が得られた。強固な化合物とは、例へば Ni-Sb 合金の  $Ni_3Sb_2$  の如きものである。この外實驗困難なる爲に、定性的な結果に終つたのであるが、 $Fe_3P$ 、 $Fe_2P_3$  も同様に水素を吸収しないやうに思はれた。



第8圖 a Cu-Al 合金の水素吸収 (P. Röntgen, F. Müller)



第8圖 b Cu-Al 合金の水素吸収 (P. Röntgen, F. Müller)

に依つて推定せられて居る。

以上述べて來た様な事柄に就ての實驗は、特に鋼に關係しては殆どないので、勿論何んとも云ふ事は出來ないが、若し鋼關係の微量元素と鐵の間に上記のやうな事が云はれるならば、R. Hohage, R. Schäfer が真空熔解の結果より推定せる、水素が鋼の凝固過程における樹枝狀晶、柱狀晶を發達せしめると云ふ事柄や、水素との關係もあると云はれる結晶粒界を通じて割れる粒白點の發生も、水素説で案外面白く解決せられるやうにも考へられる。

又逆にかかる水素の舉動を利用すれば、現在未知の世界である熔融状態を調べるに、又は鋼の生れを知るに、水素

が一つの有力なる武器となるであらう事が考へられる。

## V. 鐵、鐵合金及び鋼の水素吸収並に放出速度

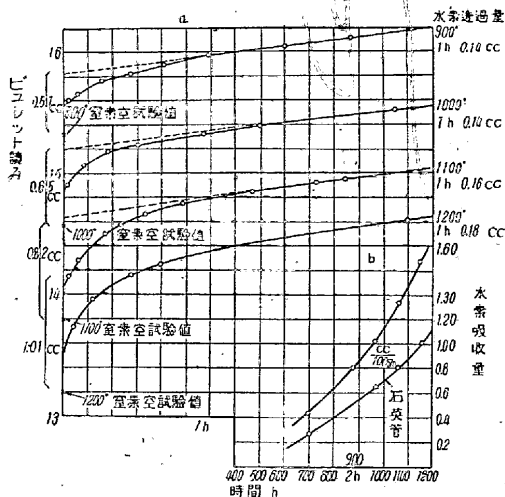
鋼の水素吸収及放出の速度を知る事は、理論上も、亦實際上にも重要な事柄である。勿論これ等は或る假定の下に鋼材の加熱冷却の際と全く同様に取扱つて、擴散恒數より計算に依り求むる事も出来る筈であるが、それには熱傳導に比し、はるかに複雑にして、且多くの假定が必要になつて來る<sup>20)</sup>。この假定の正しさを證明し、正確に測定せられて居る擴散速度より、吸収放出速度が計算に依り求められるやうにする事は、大きい鋼材中の白點問題の解決には、是非とも必要であらう。

吸収速度の決定には大體次の二通りの方法がある。即ち Sievert 以來の多くの實驗者に使用せられて來た既述第5圖の如き装置を使用し、ビュレットに依り間接的に水素吸収量 1h の關係を求むる方法であり、他は矢島氏の行つたやうに、試料中の水素を分析して、加熱時間-吸収量を求むる直接法である。放出速度の測定法は後述する。

### 1. 石英管の水素吸収量とその吸収速度

Sievert は上記間接法をもちひて、1mmφ以下の純鐵の高温度に於ける水素吸収は、殆ど瞬間的であると云ふ事を述べて居る。福島教授は電解鐵-Ni, Cr, Co等の削片又は粉末試料をもちひて、その吸収速度を測定してゐる<sup>18)</sup>。その結果は殆ど瞬間的に、その約70~80%を吸収するが、大體の飽和に達するには約1hを要すると述べた。然しその吸収量-時間の曲線はここには省略するが、かなり不思議なものであつたし、さらに同様にして平衡に達するに長時間を要すると推定せられた  $\alpha \rightarrow \gamma$  の飛躍吸収放出が、意外にも瞬間的であつたのである。そこで筆者は再び岩瀬、福島教授の下に於て直径の異なる電解鐵試片をもつて、その吸収速度を決定したのであるが、約3mmφの試片の吸収速度も、又上記福島教授の結果と殆ど同じ傾向にあつたのである。

そこで試片にさらに太いものを選んで實驗するための装置の都合上、かなりの肉厚(約2mm)であつたが、一重の石英管を實驗せんとした。周知の如く石英管は、たとひ透明のものでも、高温度では水素を透過する。そこで豫め、その透過度の補正を知る目的で、空試験を行つたのであるが、第9圖aの如きものとなつた。圖の縦軸にはビュレットの讀をとり、横軸には水素導入後の時間が採つてある。圖に見られる如く、約1h後は直線的となり明かに定常状態の水素の石英管の透過と見られる。1までの曲線は、



第9圖 石英管の水素透過と水素吸収量  
(石英吸収管一重の際)

恐らく透過と石英管内への水素吸収の和であらうと考へられる。勿論窒素の際の空試験の際には、かかる奇異な現象は起らなかつたし透過も起らない。今窒素は石英管に全然吸着せられぬものと假定し、この窒素の値を×印をもつて縦軸に記入した。又多少大膽なる假定であるが、水素は導入せられた時より一定速度で石英管内を透過するとする。かかる假定の下に定常状態の透過速度直線を時間零に延長して縦軸との交點を求め、これと前記窒素の空試験の際の×印點の差を求め、これを石英管の水素吸収量とした。これを種々の温度で求め、その吸収量-温度の關係を示した結果は第9圖の如くなつた。

以上の實驗は、全く定性的な吸収量-温度關係を示すに過ぎないのであるが、それでも石英管が水素を吸収すると云ふ事及びそれが高温になる程大になると云ふ事は、殆ど疑ひない事實である。さらに上記の事實を確める目的にて、石英管を碎き、徑約2mmの細粒試片となし、水素吸収量-温度の關係を求めた結果は、同圖bに示す如くであつて、鋼に比すれば、勿論少いとは云へ、決して小さいものでなく、明かに水素を吸収するし、温度の上昇に依る吸収量増大の割合は、鋼の際よりも大きい。猶石英砂に就ても、同様な實驗を行つたが、その結果は吸収速度は石英管の粒の際よりも小さかつたし、量にも多少の差はあつたが、大同小異であつた。

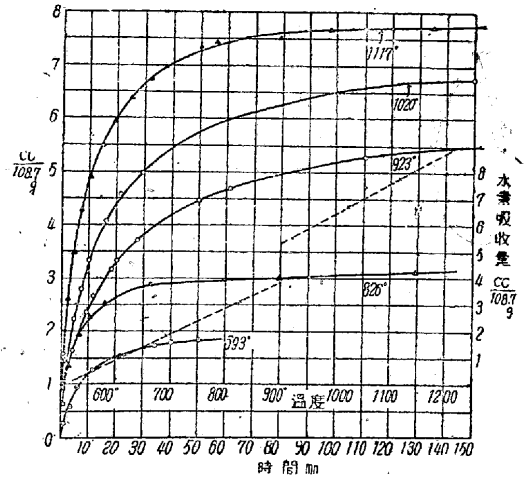
勿論石英中の含有不純物の影響も考へられやうが、實驗に際しては、勿論高温の水素で十分處理せるものを使用したので、FeOその他の水素に依り還元せられる不純物のためでない事は、確實であると信じて居る。

猶かやうに石英に吸収せる水素の放出速度は、鋼に比す

ればはるかに小さいものである事は、吸収速度の小さい事よりも大體豫想出来るものであつて、1200→400°Cに約40mmで爐冷する程度では、後述の如く放出量は極く小さい。

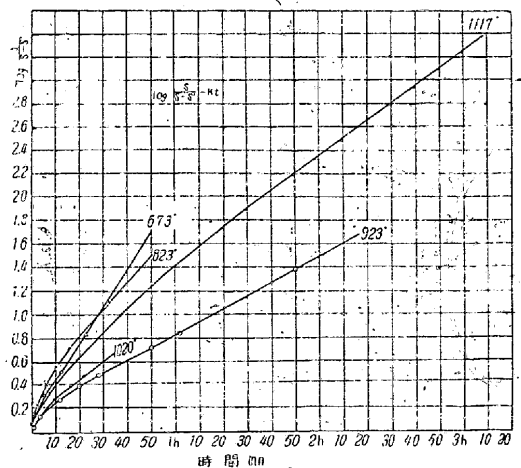
## 2. 鐵、鐵合金、並鋼の水素吸収速度

上記の如く、空試験値を定めたる上で水素の吸収速度を求めたる結果、5mmφ以下では殆ど瞬間的に水素を吸収する。ここには21φ×40mmの電解鐵の結果のみを第10圖



第10圖

に示した。如何に水素の吸収速度が大であるかが知られよう。又α状態では、温度が低いにも拘らず、豫想以上に速かに平衡に達して居る<sup>21)</sup>。この際の飽和吸収量-温度との關係は圖に附記せられて居る。又この速度の關係は第11圖



第11圖 21φ×40mm 電解鐵試片の水素吸収速度  
 $Kt - \log S/S - S'$

に見られる如く、Fickの法則より二三の假定の下に導き出せる  $Kt = \log S/S - S'$  なる關係をかなりよく満足する。ここに  $K$  は擴散恒數に關係する恒數、 $t$  は時間、 $S$  は飽和吸収量、 $S'$  は  $t$  時までの吸収量である。

鐵合金及び鋼の水素吸収速度が如何であるかと云ふ事

は、かなり興味ある事と思はれるが、筆者の推定では C, S 又は P が入ればかなり差があり、従つて柱状晶に平行に、或は直角にと云ふやうな際にも差が生じ、又これ等の集り方、例へば層状パーライトであるか、粒状パーライトであるかに依つても多少の變化は出來ると考へられるが<sup>22)</sup>、固溶態をつくる元素、例へば Cr や Ni, Mn, Si 等では、それが普通の合金鋼に合金して居る程度では、その吸収速度は純鐵と大差ないと思はれる、勿論筆者の推定だけである。

### 3. 鐵、鐵合金及び鋼の水素放出速度

i) 從來の放出速度の測定法とその結果の概要 水素の放出速度を決定するには、文献中よりは大體二つの方法が見られる。即ちその一つは、一般普通に行はれて居る方法で、高温度で水素を飽和せしめたものを、例へば水中に急冷し、かくして水素に過飽和になつた試片を、例へば室温の水銀中に保守、又は所定の温度に保守せる真空の容器中に装入して放出せる。水素量-時間の關係を求める方法である。他は H. Benneck, G. Klotzbach<sup>15)</sup> が高温度の鋼の水素吸収量を測定せるが如くして、水素に飽和せる試片を、その温度で容器を真空とし、水素を放出せしめて、放出量を時間とともに求むる方法である。

前者の方法の缺點と見られる事柄には、次のものが考へられよう。即ち(1)急冷の間に若干の水素が逃げ去る。(2)鐵合金、特に鋼では組織の變化が現れて來る。(3)高温度の放出では、試片を所要の温度にまで加熱する間に水素の一部が逃げ去る。(4)以上三つの條件に依つて起る誤差は試料の種類に依つて異なる。

後者の方法に依つては、(1)容器壁及び容器内より出て來る水素の空試験値に基く誤差が起る虞れがある。(2)低温度、特に水素吸収量の少いフェライト状態では、特にこの影響は大きい。

然し勿論これ等の方法にて、鋼中の水素の擴散恒數を求むると云ふ理論上の意義、又は過飽和水素に依つて起る靱性の阻害が、室温又は所要の温度に放置する際に、如何に減少するかと云ふ實際上の問題に就ては、非常に多くの役割を演ずる。従つてこの種の事柄に關してはかなり多くの且正確なる實驗並計算が報告せられてゐる。例へば芥川氏<sup>23)</sup>はかくして求めた擴散恒數は、他の分子論的に求めた理論に非常によく一致する事を述べ、且從來の透過實驗より求めた擴散恒數の不備を指摘して居る。又 Bardenheuer, Plcum<sup>24)</sup>は常溫放置の際の水素殘存量と、機械的性質の關係より、水素に依る靱性の阻害の本質は如何なるものであ

るかと思ふ事及びさらにハンダ脆性の水素説にまで論及した。

かかる際の水素の放出速度が、如何なる因子に依つて影響せられるかと云ふ事に就ても、勿論非常に多くの實驗がある。その一例として Eilender 及び協同者<sup>1)</sup>の結果を述べて見る。同氏等は、熔融状態にて各種組成の鋼に水素を吹き込み、十分に水素を吸収せしめて後、急冷し、室温の水銀中に於て過飽和水素の放出速度を特に脱酸條件、合金元素及び組織と云ふ見地より検討するため、非常に廣範圍の實驗を行つて居るが、その結果の大要は H. Benneck, G. Klotzbach<sup>15)</sup> も指摘せる如く、固溶する諸元素の影響は組織的變化を透して始て強く現れて來る。即ち擴散擴數は添加元素等に依つて、殆ど影響せられず、組織に依つて、殆ど大部分支配せられると云ふのである<sup>25)</sup>。この事は吸収速度及び透過速度よりも推定せられる通りである。

ii) 鋼中含有水素の二つの形態とその性質 さらに上記實驗より見出された興味ある現象を述べて見やう。H. Benneck, G. Klotzbach が同氏等の正確なる水素分析の再検討より見出された、鋼中含有水素の二つの形態、即ち一つは鋼中に完全なる固溶態として入つてゐるもので、室温放置の際に放出せられるもの、他は酸化物系介在物と、ある種の關係をもつもので、500~600°C 以上の真空中で始て逃げて行く二つの水素があると云ふ事である。この後者のものの放出仕方は非常におそく、定量的に放出せしめるには 1150°C で試料に Sn を添加熔融せしめる必要があると云ふ事が、同氏等に依つて特に強調せられて居る。

白點發生傾向と、この二つの水素の關に就て H. Benneck, G. Klotzbach は常溫で放出する水素が多い程、白點は發生するが、高温度で始て放出する水素との間には何等關係がなかつたと云ふ事を述べた。これに反し E. Houdremont, II. Schröder は高温度の水素中に加熱する際、加熱時間が長い程、高温度で放出する水素が増加し、同時に白點が發生して來ると述べてゐる<sup>26)</sup>。即ち兩者の考へが全く矛盾して居るやうに見える。

H. Benneck, F. Müller は高級鋼の電弧熔接に際して出來る鳥の目、又は魚の目と云はれる缺陷は、全く後の酸化物系介在物に關係ある水素に依るものであると強調し、従つてこの缺陷の中央には、必ず介在物が存在するのであると述べ、同時にこの二つの水素は、高温度で移り變り合ふ事を證明した。勿論 Houdremont や Benneck 等も酸化物系介在物に關係する水素は、そのまゝの状態では白點や、

鳥の目を引起すとは考へて居ないで、多分張力に依つてこの水素が常溫でうごく水素に變つて、初めて上記の如き缺陷を起して來ると考へてゐるに違ひないと思ふのであるが、かかる張力との關係に就ては一口も觸れて居ない。

當所宮内、瀨田兩氏<sup>27)</sup>は長い間鋼と水素、特に白點との關係を研究してゐる間に、酸性平爐精鍊中の水素の變化に異狀のある事を認めた。即ち熔鋼中の水素は、差物に依つて増すのが普通であり、又水分を含む差物を添加する際には水素が富化するの當然であるに拘らず、多くの例において、Mn 又は Si を添加脱酸する際に、水素はかへつて減少する事實より、これ等の添加に依つて出來た脱酸生成物が水素を吸収し、且浮び上るためにかかる現象が起るのであると決論した。又同様にして二つの形態の水素は鍛鍊に依つて移り變る。即ち同氏等は、非缺陷水素（酸化物系介在物と關係するものは）鍛鍊に依り、缺陷水素（固溶態としての水素）に移る事により、白點が生ずることがあるこれが等水素量でも、鋼材は鑄塊に比して白點に鋭敏なる理由であると。

この實驗は、前記 Krupp の報告とは報告發表の日付にても明瞭なる如く、全く獨自に行はれたものであり、且全く同やうな結論に達してゐる。

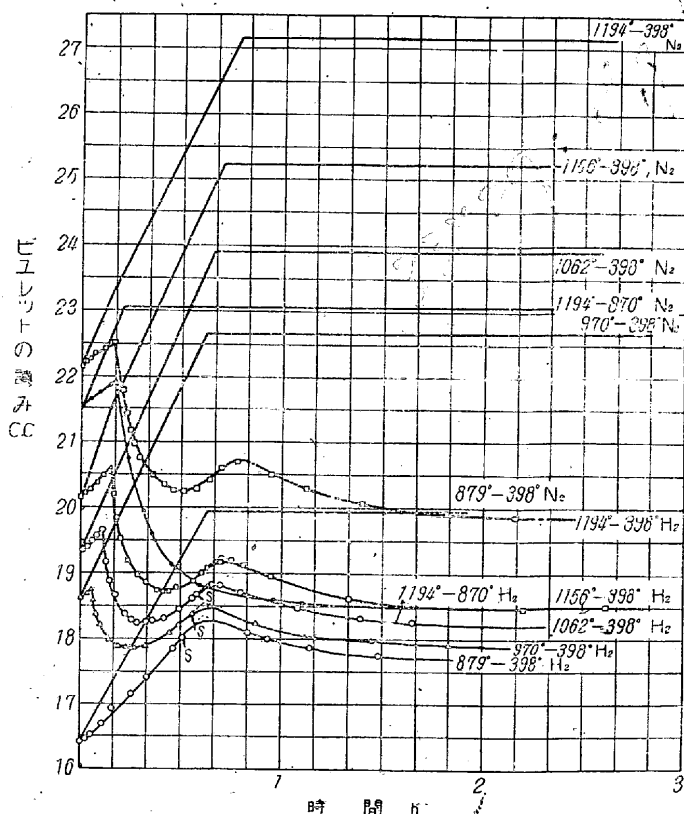
以上の二つの報告以外には、筆者はこの2種の水素を區別して居るものを聞いて居らない。この逃げ去り易い水素とは、從來考へられてゐる如く、確かに鋼中に水素原子として固溶して居るものに違ひないのであるが、他の動き難い水素とは H. Benneck が酸素水素を分析して酸化物と關係ある事、又は魚の目狀缺陷の出現よりこの事を想像し、又宮内氏が酸性平爐精鍊中の上記異狀變化より推定せる程度であつて、その本質は現在全く不明である。

筆者は前記の如く、石英が高溫度で水素を吸収する事を確めた。石英が高溫度で水素を吸収すると云ふ事柄は從來全く報告せられて居らないので、それが如何なる形で入つて居るか、上記筆者の實驗のみでは全く不明であるが、恐らくかかる事柄が全く同様に鋼中の酸化物系介在物に於ても起ると考へて無理がないし、又石英中の水素の放出速度の小さい點より考へて、上記の動き難い水素とは、筆者の見出した石英中に吸収せられた水素と、全く同質なものと思ふ。

動き難い水素と、前記 Si, Mn 添加の際の異常吸収との間に、本質的な關係があるや否や、勿論不明であるが、筆者は別物であらうと推測して居る。

iii) 鋼の冷却時の水素放出 白點は鋼中に含有せられる水素が冷却時溫度の低下とともに過飽和となり、且この水素が外部に逸出出來ない際には、その析出壓力が、その溫度に於ける鋼の抗張力に打勝つために起るものであると云ふ事は H. Benneck, H. Schenck, H. Müller<sup>28)</sup> の白點の水素説として餘りに有名である。本多、廣根兩博士<sup>29)</sup>は更に鋼の中に特定の大きさの空隙を假定し、その析出壓力が實際に白點の發生すると考へられて居る約 200°C 附近にて、極大値をとると云ふ事を述べた。然しこの白點の水素説に關する實驗は、凡て間接的であつて、即ち水素を精鍊中に吹き込み、又は高溫度で水素中に加熱し、急冷したるものに白點が生じ易いと云ふ程度のものであつて、直接的に冷却時に如何なる溫度で水素の急激なる析出が生ずるか云ふが如き實驗はない。

筆者は岩瀬、福島教授の下にて何とかして、この析出壓力の急變時を突き止めるべく次の實驗を行つた。試料としては、電解鐵の 21mmφ までの各種の大きさのものを使用しこれに高溫度にて水素を飽和せしめる。次いでそのまま爐冷する。この際冷却とともに容器中の水素の容積收縮が起るので、ピユレットより收縮したるだけの水素を同壓の下に送り込む。水素が試料より放出すれば、それだけピユ



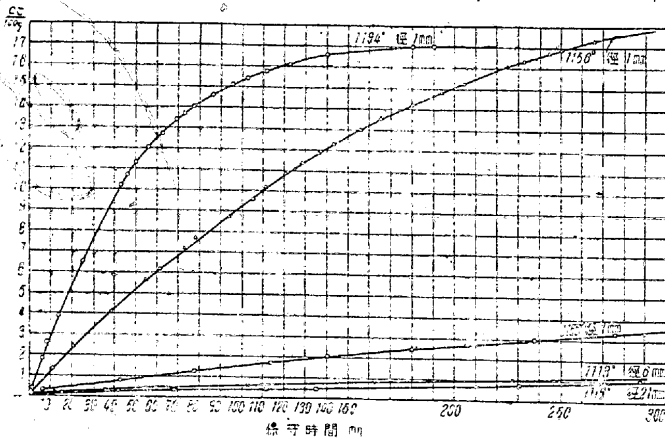
第 12 圖 21φ×40mm 試片の冷却時中の水素放出とその速度量の測定方法 (S: スウキツチ)



レットより送り込む量が減る譯である。

その実験の一例として 21φ×40mm のものにおける結果を第 12 圖に示す。圖に見られる如く、最初容積収縮が起り、曲線は上昇するが、次いである時期より急激に逆に試料よりの水素の放出が収縮に打勝つて、曲線は下向きに進んで来る。この曲線の反轉の時期は  $\gamma \leftarrow \alpha$  への變態の處である。さらに冷却が進めば、再び水素の温度に依る収縮が打勝つて、再び曲線は上向に走る。

この実験の成否は全く空試験値の如何にかゝつてゐる。この空試験値を求むるため、筆者は窒素を使用した。その理由を述べて見る。周知の如く鐵の窒素吸収量は  $\alpha$  状態にては非常に小さい。  $\gamma$  状態にては、水素よりはるかに吸収量は多いものであるが、その吸収速度は非常に小さい。その 1 例を第 13 圖に示す。如何に吸収速度の小さいかと

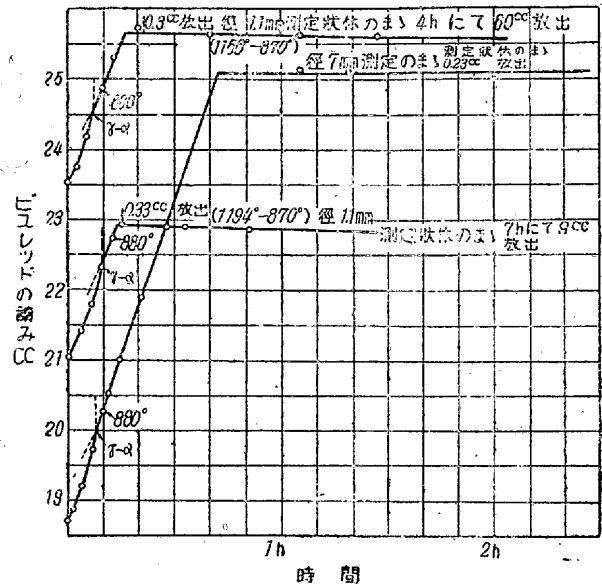


第 13 圖 純鐵の窒素吸収速度

云ふ事が知られよう。従つて 1200→900°C に下るまでの約 10mn 程度の時間内では 7mmφ 以上のものの窒素吸収は無視出来る。 1mmφ のものでは無視出来ぬが、かかる際には十分窒素を吸収せしめて後に使用する。この際  $\gamma$  状態の窒素吸収量は、温度が低い程多いので、そのための誤差も考へられようが、これは福島教授<sup>18)</sup>の實驗にて無視出来る事は明瞭であるし、筆者も亦それを確めてゐる。

次に問題になるのは、十分に窒素を吸収せる試料は、 $\alpha$  状態に持ち來たした時に、變態時中及びその後の冷却時に吸収窒素を放出せぬかと云ふ事である。このため十分に窒素を吸収せしめたる 1mmφ の試片 (重量 50g) に就て、冷却時の窒素放出量を求めた。その結果を第 14 圖に示す。

圖に附記しある如く、1194°→870°に又は 1156°→870°に冷却した際には 870° になる最初、即ち變態時中には、約 0.3cc が放出せられたに過ぎなかつた。さらに各 7h 及び 4h 同温度に保守しても、各 0.9 及び 1.6cc 放出したに過ぎな



第 14 圖 純鐵の冷却時に於ける窒素放出速度

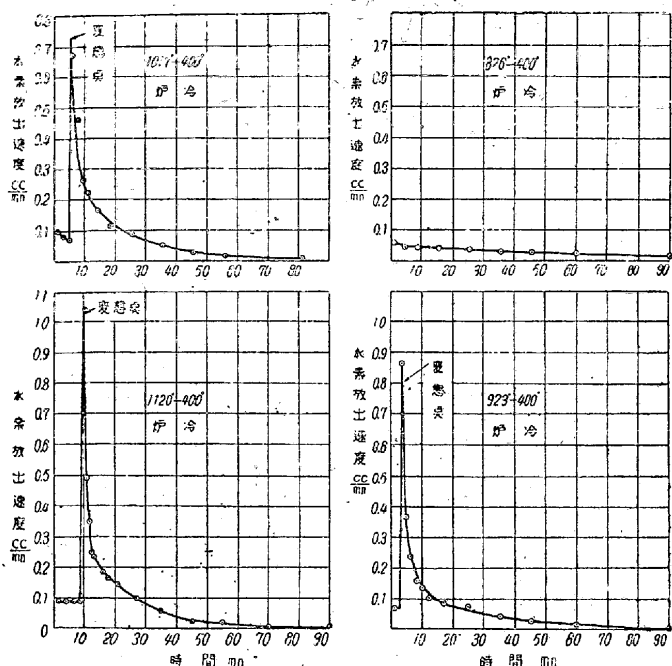
い。 7mmφ (試料重量 61g) のものの實驗では、1156→398°C に冷却し 7h 同温度に保守しても 0.23cc を放出したに過ぎなかつた。(1156°C に 6h 吸収せしめたる後冷却) 従つて最大 0.5cc 以下の誤差の起る事を許せば、十分窒素は空試験に使用出来る。

猶既述の如く、石英管は高温度で水素を吸収し、その量は温度の高い程大である。窒素は吸収せられない。そこで窒素を空試験に使用するためには、高温度で吸収せる水素を石英管は、冷却時どれだけ放出するかと云ふ事が問題になる。このため試料を入れず、單に容器に 1150°C で十分に水素を吸収せしめ、即ち約 1cc を吸収せるものを爐冷却し、400°C に 4h 保つたが、放出せる水素は、わづかに 0.13cc に過ぎなかつた。

次に冷却時水素と窒素の熱傳導の差に依る冷却時間の差、従つて同時に容積収縮の時間的割合の差が問題となるが、この實驗では容器壁は二重でなく一重であつた事及び試片は直接容器壁に接觸して居つたためか 1156→400°C に約 40 mn で爐中冷却する際に、容器の外側にカツプルをくくりつけて、温度を測定したる結果では、試料のあるなしに拘らず、水素と窒素の熱傳導度の差に依る、温度降下 1h の關係は同じであつた。勿論試料のある際となしの際のそれは全く異なる。容器が二重で、且空冷のやうな際には、熱傳導の差に依る冷却時間に差が生ずるであらうが、少くともこの實驗では差はなかつた。

窒素を空試験に使用するための實驗は、以上の事項だけに止めたのであるが、その他に依る誤差は大したものではないと思ふのである。勿論 0.5cc 以下を論ずるやうな正確

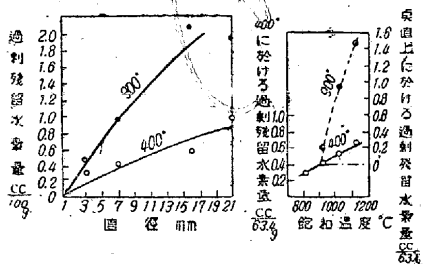
なる空試験には、Heでも使用すべきであらうが、冷却時の放出速度を定性的に見るには十分である。放出量の求め方を第12圖に示した。



第15圖 21φ×40mmの純鐵棒の冷却時中の水素放出速度  
γ→αとの變態と水素放出速度との關係

かやうにして冷却時中に放出せる水素量を求めた21φ×40mmのものゝ結果を第15圖に示した。圖は冷却時の水素放出速度 cc/min と、冷却時間との關係を示してゐる。變態點における急激なる放出が明かに知られよう。常溫まで冷却した事もあるが、200°附近に特別な異常放出は、この實驗では認められなかつた<sup>30)</sup>。變態における急激なる水素放出は、この水素が鐵格子中に固溶して居る事を明瞭に物語る事實であると思ふ。

試片の太さを變へての400°C及び900°C(變態點直上)における過剩殘存水素量の關係を第16圖に示した。冷却



各徑の大きさの試料を1200°Cにて飽和吸收せしものを爐中冷却せし場合A。點直上及400°に於ける過剩殘留量を示す。

徑16mmのものを各溫度にて飽和吸收せし後、爐中冷却せし場合A。點直上及400°に於ける過剩殘留量を示す。

第16圖

時中における水素放出の速かなる事が知られると思ふ。

Houdremont, Schröderが述べて居るやうに、上記の如き單に水素を飽和せしめたる程度では、勿論白點は出て來ないのである。従つて今後濕つた水素の中で長時間加熱し、空冷にても白點の出るやうに處理せる白點鋭敏及び鈍感なる鋼を使用し、各種の冷却速度をもつて、變態上又は變態以下より冷却し、實際に白點の出るやうな状態の下に、この實驗を行つて見たいと思つてゐる。

文献中よりは、この冷却時の放出は全く定性的な事以外何等報告せられて居らない。例へば矢島氏はγ状態で水素を吸收せる10mmφの試片は、冷却時少しの水素を放出する事を、又H. Benneck, G. Klotzbachは急冷時鋼の種類に依り、水素の放出仕方が異なる事を、従つてかかる焼入法では鋼の高温の水素吸収量は決定出來ぬ事を述べ、又同やうな事はEilender及其の協同者に依つても報告せられてゐるが、何時、如何なる溫度で水素の急激な放出が起るか云ふ事に就ては、何等報告せられて居らない。

### VI. 鋼の水素吸収に就ての再検討と所見

既述の如く Benneck, Klotzbach 及び宮内、瀬田兩氏は高温で始めて抽出せられる水素は、酸化物系介在物に關係するものである事を述べた。若しこれが事實であるとすれば、この水素は從來考へられて來た鋼の水素吸収量とは全く別なものと考へねばならぬ。既述の如く、鋼の水素吸収量は諸元素の添加に依つて大差ないものであるが、酸化物系介在物に吸收せられる水素量は、介在物の質及び量によつて當然變つて來るべきであるので、従つて全體的に見れば鋼の水素吸収量は、當然後者の關係より一定しないと見るべきであらう。勿論その程度は小さいに違ひないが、實際の取扱つて行く上には大切な事と思はれる。

E. Houdremont, H. Schröderは60mm中の鋼試片を、濕つた水素中に1100°Cに加熱する際には、400°C以上で初めて放出する水素が加熱時間の増すとともに増大し、その増加仕方は100hでもまだ進む事、さらにこの事より水素の吸收せられ方は、豫想せられるよりも遅いものであると云ふ事を報告して居る。然るに筆者が十分に水素で脱酸せる<sup>31)</sup>電解鐵試片に、完全に純粹にせる、且乾燥せる水素を吸收せしめたる結果では、前記第10圖の如く速かであつて、たとひ60mm中の試片でも、1100°Cでは10hもあれば完全に飽和してしまふと考へられるのである。又實際に1157°Cで2hで飽和せる21mmφの試片を、さらに

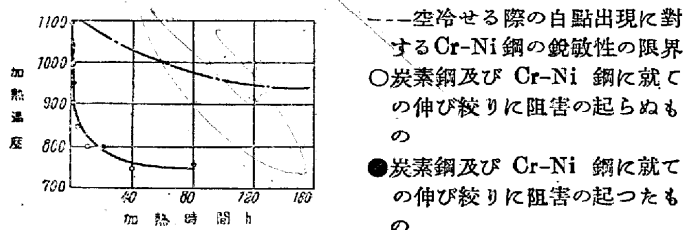
30h 以上も同温度に保守して見たが、特に認め得べき水素吸収量の増大は見られなかつたのである。

兩實驗の實驗上の差は Houdremont, Schröder のものでは水分に飽和せる水素氣流中で、且試料が水素で還元處理を受けてゐない又介在物の存在する鋼試片であるに對し、筆者のそれは完全に乾燥せる、且動かざる水素中であり、試片は十分に水素處理をせる電解鐵であると云ふ事である。

鋼の水素吸収速度は、純鐵のそれに比して大差ないし、又 Houdremont 等の試片は、十分脱酸せるもので、従つて還元度の影響もそんなに大きい差はないと考へられる<sup>32)</sup>。従つてこの際の最も大きい差異を生ずる原因は、恐らく水分に飽和せる水素氣流中と、乾燥せる水素中と云ふ事に依るであらう。

この事を別な見地より検討して見よう。Houdremont 及びその協同者は、鋼は乾燥せる水素氣流中より濕つた水素氣流中に加熱した方が、より白點は發生し易いと述べ、又白點を發生せしめるには何も水素氣流中に加熱する必要なく、水素分壓の著しく低いガス中でもよく、且白點發生傾向には何等差がなかつたと述べた。そのガスとは、凡て鋼に酸素を供給し得るやうな、例へば  $H_2O$ ,  $CO$ , 又は  $CO_2$  を含むものである。これに反し酸素を供給しないやうな  $NH_3$  ガス、又は乾燥せる水素中では、たとひ水素のために靱性は低下しても、白點は發生し難いと云ふ結果になつてゐる。

さらに濕つた水素中に一定温度に加熱して、白點を發生せしむるに要する加熱時間は、同じく水素に依つて引起される靱性の低下に要するものに比し、はるかに大となると述べ、第 17 圖の如き加熱温度 1h の關係を圖示して居る



第 17 圖 加熱時間(h) (E. Houdremont H. Schröder)

この靱性の低下に要する加熱温度 1h の關係は、筆者の水素吸収速度より當然と考へられる<sup>32)</sup>のであるが、白點發生に要する時間は餘りにも大きく違ひすぎて居る。

そこで今假に靱性は、鋼中に單に固溶せる水素のみで十分に起り得るが、白點はこれだけの水素量では不十分で、これ以上の水素を要するとする、かく過剰に水素を入れる

には、前記の如く酸素が入つて行かねば、即ち水素を吸収する酸化物が出來ねばならぬと考へて見る。

D. H. Rowland, C. Upthegrove<sup>34)</sup> は鋼の脱炭研究に於て、水分を含む水素中に鋼を加熱すれば、鋼中には酸素が非常に富化して來る事を分析的に確めて居る。岩瀬教授、本間正雄氏<sup>35)</sup>は異常鋼の成因に就て、純鐵説と酸素説の二つの説は完全に一致せるものなる事を熱力學的に證明し、且實驗によつて確めてゐるが、その際  $CH_4$  や  $C_2H_6$  等で滲炭しても、異常組織とならないものが、 $CO-CO_2$  ガス中で滲炭する際、何故に異状組織となるかを取扱ひ、これ等のガスは、鐵に對しては還元的であるが、Al, Si, Mn に對しては酸化性である事を述べ、0.2% Al を含む電解鐵を添炭する際、外部より内部に行くに従ひ、異常より正常になり、同時に外部には  $Al_2O_3$  が見られが、正常の組織に相當する内部に、 $Al_2O_3$  は見られなかつた事を述べた。即ち  $H_2O$ ,  $CO$ , 等を含む水素中に加熱すれば、外見的には何等スケーリングを認めなくとも、酸素は侵入し、酸化せられ易い元素の酸化物は出來る。そこでかく酸素が侵入して行けば、それだけ水素が過剰に入つて行くと考へる。

常温で放出する。即ち鋼中に單に固溶して居る水素は、非常に速かに侵入してしまふが、 $400^\circ C$  以上で始めて抽出せられる酸素と關係をもつ水素は、酸素が富化して後に、はじめてそれだけ増加するので、従つて後者の水素の侵入速度は、侵入する酸素の速度に依つて支配せられる。今酸素の侵入速度を  $CO$  の透過の速度と等しいと假定し、 $D_{H_2}/D_{CO}$ <sup>36)</sup> の比をとれば、 $923^\circ$  で 50,  $1023^\circ$  で 38,  $1123^\circ$  で 24 と云ふやうになる。若し上記のやうな假定が許されるならば、白點が發生するためには靱性が低下するよりも、この比に相當するだけ時間加熱が必要であらうし、又 Houdremont が濕つた水素中では 100h でもまだ水素は増加すると云ふ事が當然と考へられる。即ちかかる事より Houdremont, Schröder の水素の吸収速度と、筆者の吸収速度の差が説明せられるものであらうと考へられる。

白點が發生するためには、勿論まだまだ多くの條件があるであらうが、鋼と水素の關係のみより考へて見ても、鋼浴中の水素を減少せしめるばかりでなく、出來るだけ脱酸を完全にし、且脱酸生成物を浮游分離せしめ、清淨な鋼をつくる事は必要であると思はれる。

勿論上記の酸化物系介在物ばかりでなく、固溶せる酸素も亦水素と或る密接なる關係をもち、同じく水素の貯藏庫としての役割をすると考へれば、白點發生が猶一層手際よ

く説明せられるやうに思れる<sup>87)</sup>。

## VII. 結 論

以上筆者は鋼と水素の間に二三の現象を特に白點と云ふ問題に關係して述べ、且自己満足的な私見を書いて見た。白點は鋼中に含有せられる過剰水素の析出壓力に、又は析出壓力と張力との協同作用に依る事は確かであらうが、然し單に鋼と水素の關係のみに、上記の如く煩雜なるものである、さらに幾多の因子が關係するに違ひないのであつて、従つて白點は、理論的には解決せられたと、一部の人々に依つて述べられても、我々には未ださつぱり見當がつかないものとなつてゐる。

從來鋼と水素の關係を、定量的に調べた研究は案外少いものであると思はれる。その理由は、水素が逃げ去り易いので分析上の困難に依る事は確かであるが、そればかりでなく、求めた分析の結果が、中々纏りにくいものである事が大いに關係してゐる。かかる事柄は、多分上記の異狀水素吸収、介在物の水素吸収等によつて、或程度の障害を受けてゐたものと思はれ、さらに筆者の一部未發表の、古い純鐵の水素吸収速度、放出速度の實驗結果が、是近の Houdremont 等の吸収放出速度の結果と一見矛盾せるやうに思れたので、その理由を突止めるべく、敢て無謀を省ず古い實驗を報告し私見を述べたのである。

## 文 獻

- 1) W. Eilender, Y. ChiuChiu, F. William; Arch. Eisenhüttenwes., **13** (1940) 309.
- 2) R. Hohage, R. Schäfer; Arch. Eisenhüttenwes. **13**(1940) 123.
- 3) E. Houdremont, P. A. Peller; Tech. Mitt. Krupp Forsch. **4** (1941) 117.
- 4) C. Bosch; Chem. Fabrik **6** (1933) 127.
- 5) E. Houdremont, H. Schröder; Tech. Mitt. Krupp Forsch. **4** (1941) 67.
- 6) H. Schenck, L. Luckenmeyer-Hasse; Arch. Eisenhüttenwes **6** (1932) 209.
- 7) A. Sievert, G. Zapfe, H. Moritz; Zeit. Phy. Chem. A **183** (1939) 19.
- 8) H. Schenck, L. Luckenmeyer-Hasse; Einf. Phy. Chem. Eisenhütt **1** (1932) 155.
- 9) A. Sievert, H. Brüning; Z. Phy. Chem. **165** (1933) **1**, **165** (1933) 409.
- 10) F. K. Naumann; Stahl & Eisen **58** (1938) 1239.
- 11) 岩瀬慶三, 福島政治; 學振第 19 小委員會報告 VII (昭 13) 101.  
A. Sievert, H. Brüning; Arch. Eisenhüttenwes **7** (1933)

641.

- 12) E. Martin; Arch. Eisenhüttenwes **3** (1929) 407.
- 13) W. Baukloh, H. Müller; Arch. Eisenhüttenwes. **11** (1937) 509.  
同氏等は此の不可逆現象に就て次のやうに説明した。即ち冷却時  $\gamma$  状態で、多量に水素を吸収せるものが、冷却時放出せらるべきであるに拘らず、この際には表面における吸着現象のため、阻止せられるのであると。然し筆者の経験では、例ば第 3 圖、第 4 圖に見られる如く、變態の際の過飽和水素の放出は、非常に速かて逆にかゝる際温度上昇時に不可逆水素が分解せられず、高値をとるものが冷却時には、變態下で水素吸収量が上昇時のものよりも下に來る事を Mn, Si の添加の時ばかりでなく、P, As その他の際にも幾回も経験してゐる。従つて同氏等の説明はまだ不十分と思ふ。
- 14) 矢島忠和; 學振第 19 小委員報告 VII (昭 13) 117.
- 15) H. Benneck, G. Klotzbach; Tech. Mitt. Krupp. Forsch. **4** (1941) 47.
- 16) 岩瀬慶三, 福島政治; 學振第 19 小委員會報告 X (昭 15) 240.
- 17) 勿論異狀吸収の起る際は問題は別である。
- 18) 岩瀬慶三, 福島政治; 日本金屬學會誌 **1**(1937)151, **1**(1937) 202.  
福島政治, 三井三郎; 日本金屬學會誌 **2** (1938) 8.
- 19) P. Röntgen, F. Möller; Metallwirt **13** (1934) 81, 97.
- 20) 水素の吸収放出と透過速度では可成り條件が變つて居る。例へば鋼表面における吸着も關係しやう、又組織の問題もある。その他熱傳導に比べれば、この吸収放出には鋼と水素の化學的關係より同一視出來ぬ問題が非常に多い。然し透過が Fick の法則に非常によく従ふと云ふ事を見れば、案外その factor は小さいと見られる。
- 21) 透過速度、例へば H. Benneck 等の實驗結果より漠然と考へると、状態の平衡に到達する時間が非常に速かである事は不思議にも見えやうが、透過では水素側の表面直下の水素含有量が、即ち試片中の濃度勾配が關係してゐるが、( $\gamma$  では濃度勾配が大きい) この實驗の平衡に到する時間とは、濃度勾配に無關係、即ち擴散恒數にのみ關係して居るからである。
- 22) W. Baukloh, W. Benzel; Arch. Eisenhüttenwes **11** (1939) 273.
- 23) 芥川武; 日立評論 **24** (昭 16) 287.
- 24) P. Bardenheuer, H. Ploum; Mitt-Kais-Wilh-Eisensf **16** (1934) 129, 137.
- 25) 勿論諸元素添加により、たとひ水素吸収量には大差なくとも冷却時中の水素の逃げ方が變るので、従つて試料中に殘存する水素量が異つて來る。従つて常温におけるその放出割合も、それに相應して變るが、それは水素濃度の勾配に依るのであつて、擴散恒數は(濃度勾配に無關係)添加元素により差はなく、組織によつて始めて變つて來ると云ふのである。
- 26) E. Houdremont, H. Schröder も勿論白點は非金屬介在物の存在とは無關係に起ると云ふ事を強調してゐるし、又 500~600°C 以上で始めて放出する水素が、200° 附近で白點をつくるが如き析出壓力をもつとは、勿論考へて居らないに違ひないのである。従つて何等かの原因で、即ちここでは張力で、この動き難い水素が、動き易い水素に變ると云ふ事を豫想し、白點發

生には水素と同時に作用する張力の協同作用を、かかる意味よりも強調して居ると思れるが、實驗が困難なるためであらうが、かかる事には一口も觸れて居らない。

従つて Benneck と Houdremont とは決して矛盾して居る事を述べてゐるのではなく、張力による動き難い水素が、→動き易い水素にどれだけ變るか云ふ定量關係、即ち兩實驗結果の橋渡しの關係が、述べられてないに過ぎないと云ふのが妥當であらう。

- 27) 柳澤七郎, 宮内弘平; 住友金屬工業研究報告 4 (昭 16) 485.  
 28) H. Benneck, H. Schenck, H. Müller; Tech. Mitt. Krupp. 3 (1935) 73.  
 29) 本多光太郎, 廣根徳太郎; 金屬の研究 13 (昭 11) 121.  
 30) 本多, 廣根兩博士の理論より知られる如く、何もこの 2000°C 附近で急激なる水素の放出は起る必要はないのである、然しもし上記の如く張力によつて、動き難い水素が動き易い水素に變りそれに依つて白點が起ると考へれば、當然水素の放出速度には變化が見られるだらう。勿論當時の筆者は、白點が発生すれば、放出の異状が認められるだらうと云ふ豫想で、空冷で白點を發生する鋼にまで應用して見やうと云ふ積りであつたのである。  
 31) 福島政治, 遠藤岸郎氏の實驗 [金屬の研究 13 (1936) 44] より明瞭に知られる如く、温度が高い程水素による還元は進み、完全に還元するには熔融状態でせねばならぬと云はれる。然し求むる最高温度より 50~100°C 高い程度で十分還元すれば、水素吸収量は混入酸素の影響を受けない事が知られて居るので、この實驗でかくして 2 週間還元を行つた後、始めて使用したの

である。

- 32) 電解鐵試片を使用するときは、福島、遠藤氏 (脚註 31) の如く、水素吸収量を求むるには十分に還元せぬと H<sub>2</sub>O の出来るためか、水素吸収量は見掛上どうしても多くなるのであるが、Mn, Si, Al 等で十分に脱酸せる試料ではかかる事は心配なく二回も水素還元—真空を繰返すと、十分水素吸収量は再現性のあるものとなる。  
 33) 靱性が低下するためには何も完全に試料は水素に飽和する必要はない、特定の深さまで水素が富化すれば十分低下する事を筆者は酸洗の見地より確め得たと思ふてゐる。(日本金屬學會誌に近く發表の豫定) 従つてこの比較も定量的には云はれるものではないが、定性的にはよく一致してゐると考へられる。  
 34) D. H. Rowland, C. Upthegrove; Trans Amer. Soc. Metal 24 (1936) 96.  
 35) 岩瀬慶三, 本間正雄; 日本金屬學會誌 4 (昭 15) 351.  
 36) Smithells; Gas and Metals (1936 年) に記載せる數値より計算す。  
 37) 電解鐵試料を還元する際、還元不十分なものではビュレットの読みより水素が多量に吸収せられると云ふ結果になる。この事は H<sub>2</sub>O が發生し、それが壁に凝集するためと考へるのが最も無難である。然し筆者は經驗的に見て、この事を水分の凝縮とばかり考へられないやうな気がする。勿論實驗を難かしく Benneck, Klotzbach の水素吸収量測定装置を使用して且つ H<sub>2</sub>O の推定として發生する水素も、定量せねば何も云はれないが、筆者ではこの溶解酸素がサンドやその他のものに比し、はるかに水素に對して大きい役割をするものと思はれる。

#### (662 頁よりつづく)

綾塚 晋作君(小倉製鋼) 鈴木 甫君(三菱製鋼)  
 庵 忠 正君(日鋼川崎) 守川喜久雄君(住友鋼管)  
 舟田 戰郎君(日鋼鶴見) 代理 中山喜八郎君  
 上妻 知弘君(本溪湖煤鐵) 菅蒲 正俊君(神戸製鋼)  
 土居 寧文君(住友製鋼) 宇野 亨君(壽重工業)  
 小島 豊榮君(川崎製鋼) 藤原 唯義君(日鋼技研)

研究会 (18 年 5 月 24 日)

午前 9 時開會 午後 3 時半終了、會場 鞍山市臺町昭和製鋼所 迎賓館

出席者 約 50 名、内昭和製鋼所より久保田理事長、高橋製鋼部長、福井動力部長等約 20 名の出席あり、

研究事項 (速記録参照)

決議事項 1) 平爐熱勘定計算書未提出のものは至急協會宛提出せられ度こと。2) 今後は提出の資料に付き比較検討して

研究を進むるため、各社より可然委員各 1 名の指名を願ひたきこと 3) 比較検討後蓄熱室の改造に付き各委員と協議を進むること、4) 今後は更に平爐内火焰の輝度吹出口等の方面に熱經濟の見地より研究を進む可きこと等

講演會 (18 年 5 月 25 日)

午前 9 時開會午後 4 時終了。會場昭和製鋼所事務所會議室 講演

- 1) 昭和製鋼所に於ける熱管理に就て (熱管理主任技師佐々木專一君)。
  - 2) 同所に於ける動力及び給水管理に就て (動力部技師星邦雄君)。
  - 3) 測定及び其效果に就て (熱管理課長技師山内信夫君)。
  - 4) 瓦斯の温度測定に就て (熱管理主任技師信澤寅男君)。
  - 5) 熱能率勘定の一二の基礎實驗 (日鐵八幡技師遠藤勝治郎君)。
- 見學 全て豫定の通り實施。