

## 鋼中に於ける水素の挙動に就て (II) (鋼中の空隙と水素)

(昭和 23 年 10 月本會講演大會にて講演)

河合正吉\*

### ON THE BEHAVIORNS OF HYDROGEN IN STEEL (II) (Cavities and hydrogen in steel)

*Masayoshi Kawai*

Synopsis:— We have some proofs, even if indirect, that there are many minute cavities in steel. Modified the hydrogen theory of white spot studied by German investigators, Prof. K. Honda advanced the cavity theory (Containing also the thermal and transformation stress theory). The author tried to consider more extensively about the effect of cavity on the behaviours of hydrogen in steel.

The discussion covers the hydrogen pressure in cavity and the effect of cavity on the diffusion of hydrogen in steel. In the ideal case when the hydrogen equilibrium between metal and cavities is always realized without any hydrogen loss from metal body, the hydrogen pressure attains to its maximum at nearly about 150°C, and the maximum value increases with hydrogen content and with reciprocal of cavity's volume.

The hydrogen pressure becomes very high at the segregated zone even in the case of normal hydrogen content, soon after the most segregated part transforms from  $\gamma$  to  $\alpha$  phase, and this may be one of reason why flakes are apt to appear in the segregated zone, while it does never flake in austenitic condition according to the higher solubility of hydrogen in austenite. Actually, it takes time to attain to the hydrogen equilibrium in the case of variation of physical condition, and the lower the temperature is, the longer the time. On the other hand, the greater part of hydrogen in steel precipitates into cavities at lower temperature, and yet, if the total volume of cavities is considerably large, the quantity of hydrogen in cavities can not be neglected up to higher temperature, especially in the case of  $\alpha$  phase. In this case, the diffusion of hydrogen in steel and the escape of hydrogen from steel body are retarded to a great extent.

### I. 緒 言

第1報<sup>1)</sup>に於て水素の鋼中に於ける挙動を吟味する爲に、水素吸收に於ける Sieverts の法則及擴散に關して議論し、理論式

$$K = K_1 T e^{-\frac{T_2}{T}} \quad (1)$$

$$D = D_0 e^{-\frac{T_2}{T}} \quad (2)$$

に於ける各常數値を決定した。以下之に基き、鋼中に小空隙の存在を假定して、其の影響に就て考察する事とする。

### II. 空隙中の水素壓

C. Zarffe<sup>2)</sup>等は特殊鑄鋼に於て小空隙の周圍に發生した白點の寫真を彼等の論文に掲載している。

本多廣根兩式<sup>3)</sup>は鋼中に小空隙の存在を假定して白點の理論を論じている。H. Bemsek 等の理論は單一水素分子の壓力、換言すれば無限小の空隙中の壓力を論じてゐる事となる。勿論本多式等の理論に於ても空隙中の水素と鋼中の水素とが平衡を保つ場合、即ち一定溫度に長時間放置し、而も其の間に鋼材よりの水素の逸出が起らない場合に相當するものであるが、一應此の理想狀態が理論を進めるに當つて基礎となるから、前述の  $K$  を用いて種々の場合の水素の挙動を考察する事とする。

\* 長崎製鋼株式會社長崎製鋼所

### 1. 空隙中の壓力

鋼の最初の状態に於ける 100g の鋼中の水素濃度を  $C_0 \text{ cc}$  とし鋼 100g 中の小空隙の體積を  $V \text{ cc}$  とすれば、本多式等の理論に従つて空隙中の水素壓  $P$  は

$$P = \frac{K^2}{4V'^2} \left\{ \sqrt{1 + \frac{4C_0V'}{K^2}} - 1 \right\}^2 \quad (3)$$

但し

$$V' = \frac{273 \cdot 2}{T} V \quad (4)$$

然る時鋼中の水素濃度  $C$  は

$$C = \frac{K^2}{2V'} \left\{ \sqrt{1 + \frac{4C_0V'}{K^2}} - 1 \right\} \quad (4)$$

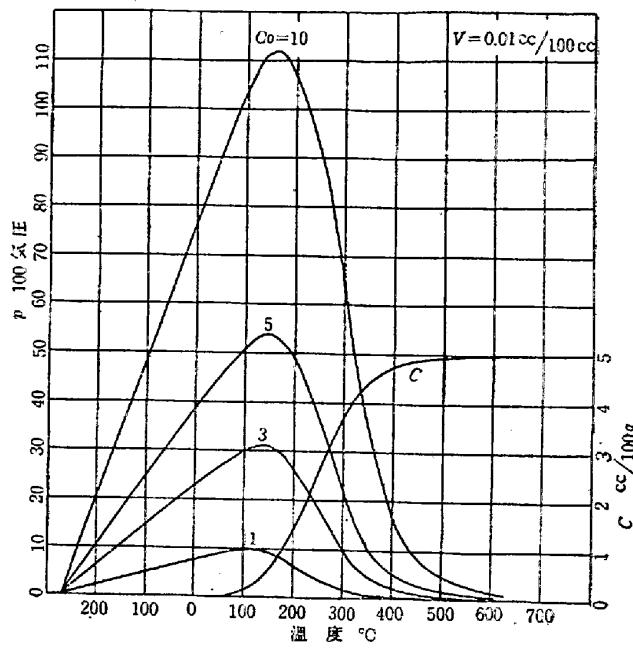
依つて (1) 式を代入すれば

$$P = \left( \frac{K_1}{546 \cdot 4V} \right)^2 T^3 e^{-\frac{2T_1}{T}} \left\{ \sqrt{1 + \frac{1092 \cdot 8C_0V}{K_1^2} T^{-3} e^{\frac{2T_1}{T}} - 1} \right\}^2 \quad (3)'$$

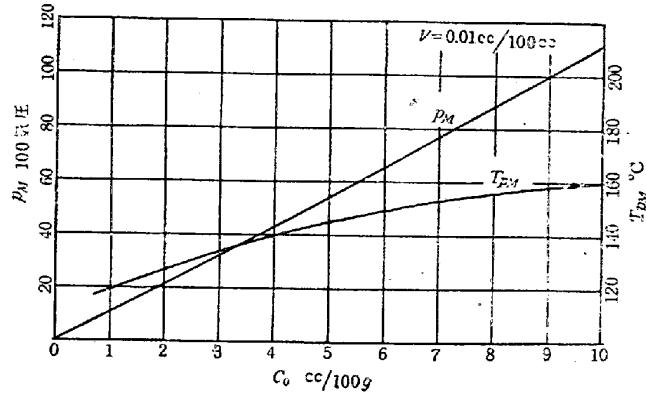
$$C = \frac{K_1^2}{546 \cdot 4V} T^3 e^{-\frac{2T_1}{T}} \left\{ \sqrt{1 + \frac{1092 \cdot 8C_0V}{K_1^2} T^{-3} e^{\frac{2T_1}{T}} - 1} \right\} \quad (4)'$$

従て此の計算を進めるに當つて、 $V$  を除けば他の量は凡て實測に掛るが、 $V$  の實測は現在の處未だ行われていない。扶桑金屬に於て變形を伴わない加熱に依り白點を消失せしめた實驗が行われて居り、又最近 E.O.Dixon<sup>4)</sup>等は SAE 4340 に就て同様な實驗を行い、機械的性質の改善の可能なる事を實證し、又其の論文に Aitchison 等の SAE 1035 に關する實驗結果を引用し、疲労限の改善の可能なる事を示した。又白點が鍛造比の増加と共に出現し難くなる事は古くより知られている事實であるが、此等一連の諸事實は間接的ではあるが、良く空隙の存在を裏書しているものと見る事が出来る。實測の方としては鑄放しの儘の試料に、加壓に依りどの程度の比重の變化が現れるかを見れば良いが、普通問題となるのは  $V \sim 0 \cdot 01 \text{cc}/100\text{cc}$  程度であるから、大なる困難を伴うであろう。

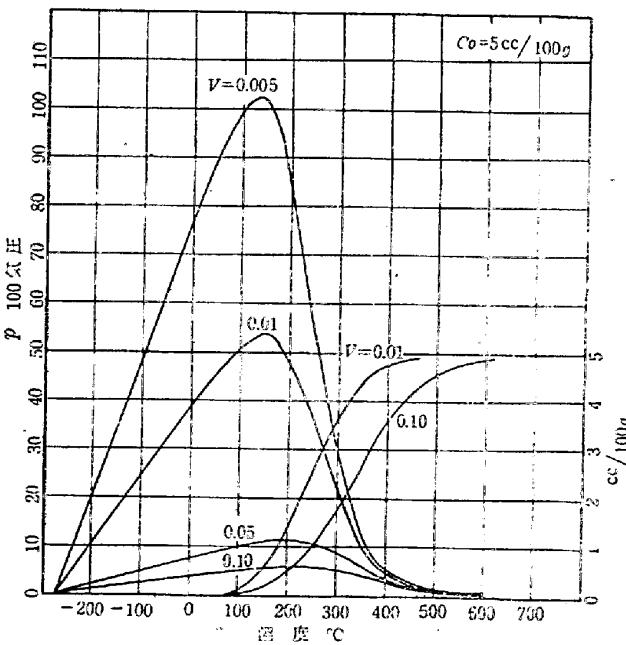
i)  $C_0$  の影響:  $V = 0 \cdot 01 \text{cc}/100\text{cc}$  なる時  $C_0$  の値を変化して  $P$  と温度との關係を求めた結果を第1圖に掲げる。 $P$  は或溫度  $T_{pM}$  で顯著な極大を示す事が分る。 $T_{pM}$  は  $C_0 = 1 \sim 10 \text{cc}/100\text{g}$  で  $120 \sim 160^\circ\text{C}$  の間を變動する。又  $P$  の極大值  $P_M$  は略  $C_0$  に比例する事が分る。(第2圖参照) 又第1圖に  $C_0 = 5 \text{cc}$  の時の  $C$  と溫度との關係が示されているが、 $600^\circ\text{C}$  附近迄は  $C \approx C_0$  で空隙中の水素の僅少なる事が分る。この溫度以下に於て  $C$  は急激に減少し、 $100^\circ\text{C}$  附近で殆んど消失する。壓力の



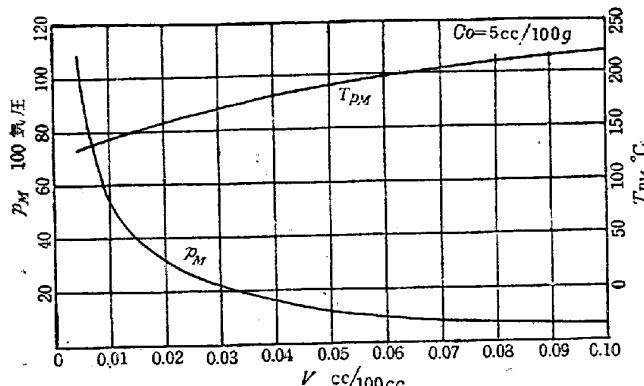
第 1 圖



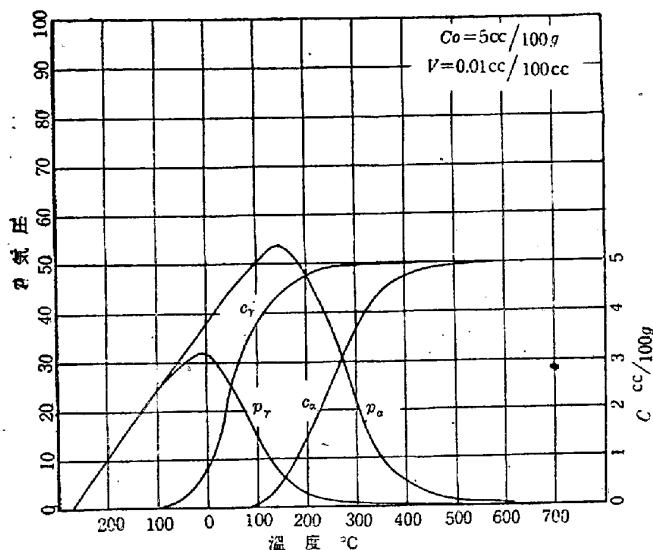
第 2 圖



第 3 圖



第4圖



第5圖

急増は此の  $C$  の急減に對應するものである。

ii)  $V$  の影響:  $Co=5cc/100g$  なる時  $V$  の値を種々變化させた場合の  $p$  と溫度との關係を第3圖に示す。第4圖に  $T_{pM}$  及  $p_M$  と  $V$  との關係を掲げる。又第3圖より  $C$  の減少は  $V$  の大なる程高温より始まる事が分る。

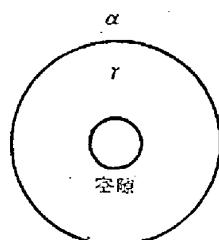
iii) 相の影響: 相の影響を見る爲に,  $Co=5cc/100g$   $V=0.01cc/100cc$  の場合の  $\alpha$  及  $\gamma$  相に關する  $p$  及  $c$  と溫度との關係を第5圖に掲げる。 $\gamma$  相は  $\alpha$  相に比し水素の溶解能が大であるから,  $C$  の減少は  $200^{\circ}\text{C}$  附近より初めて顯著となり,  $p$  の上昇が開始され,  $0^{\circ}\text{C}$  附近で極大となるが ( $p_{\gamma,H} \sim 32000$  気壓) 溫度全域に亘つて  $p_{\alpha} > p_{\gamma}$  が成立している。

以上の結果を本多氏等の結果と比較して見る。本多氏等は1氣壓の水素と平衡している狀態の熔銅から造られた鋼塊を對象として,  $Co=13.05cc/100g$  の場合に就て論じているが, 普通鋼片に對して此の値は過大である。特殊鋼の白點感受性は  $Co=4.5cc/100g$  (水素分析自身

に疑問があるが一應此の數値を基準として議論を進める。)より急激に上昇する事が知られている。依つて  $5cc/100g$  を議論の對象とする。又  $V$  に關しても本多氏等は鋼塊を問題としているから, 相當大きな値を取上げているが鋼片に對して  $0.01cc/100cc$  を基準に取れば, 空隙が球形であるとして其の周邊の應力は  $p/2$  で與えられるから, 應力の最大は  $150^{\circ}\text{C}$  附近で起り, 約  $30\text{kg}/\text{mm}^2$  となる。空隙が不規則な形狀をなす場合には應力の集中度が大となり, 特殊鋼の燒鈍後の強度に近い値が期待される。之を要するに, 以上の結果に於ては本多氏等と採用した種々の數値が其の値を異にしている爲に, 定量的には一致は見られないが, 定性的に何等異なる處はない。勿論上述の結果は始めに述べた通り理想狀態に於て實現されるものであり, 例えは水素壓の最大が  $150^{\circ}\text{C}$  附近に現れる事と, 白點が  $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$  附近で發生し易い事と矛盾する様に見えるが, 水素の空隙への析出には時間を要し, 而も低溫程其の時間が大となるから普通の冷却に於ける壓力の極大は寧ら高溫側にずれる事より一應説明される。(後述参照)

## 2. 偏析と水素壓

若し上述の説明が正しいとすれば水素壓の極大値は冷却條件に依つて異り, 又其の値自身上述の計算よりも遙かに低くなる筈である。従つて白點生成の二次的な因子を他に求めなければならない。本多氏等は白點の生因として更に熱應力及變態應力を附加している。他方白點が所謂輪狀幽痕部に現れ易い事は周知の事實である。著者は茲に偏析を白點生成の消極的ではあるが重要な因子の一つに數えたいのである。偏析部には水素も偏析し易いが, 偏析部に存在する空隙が白點生成に對して獨得な役割を果すのである。水素の溶解度が銅の成分の影響を受ける事は良く知られた事實であるが, 數値的には未だ明かでないから此の點には觸れず置く。



第6圖

倘て偏析部に空隙を考え, 偏析部の變態が遅れ, 第6圖の様な狀態に到達した場合には, 各相間の平衡が破れる筈である。此の狀態に充分長時間放置した時の各相の濃度を計算する事とする。最初の均一な  $\gamma$  相に於ける水

素濃度を  $C$  とし、變態の後期に於ける  $\gamma$  相の體積を  $\alpha$  相に比して無視すれば、水素の移動に依り  $\alpha$  相の濃度は變化せず。  $C$  は不變であるから、 $\gamma$  相の濃度  $C_\gamma$  は平衡狀態に於て

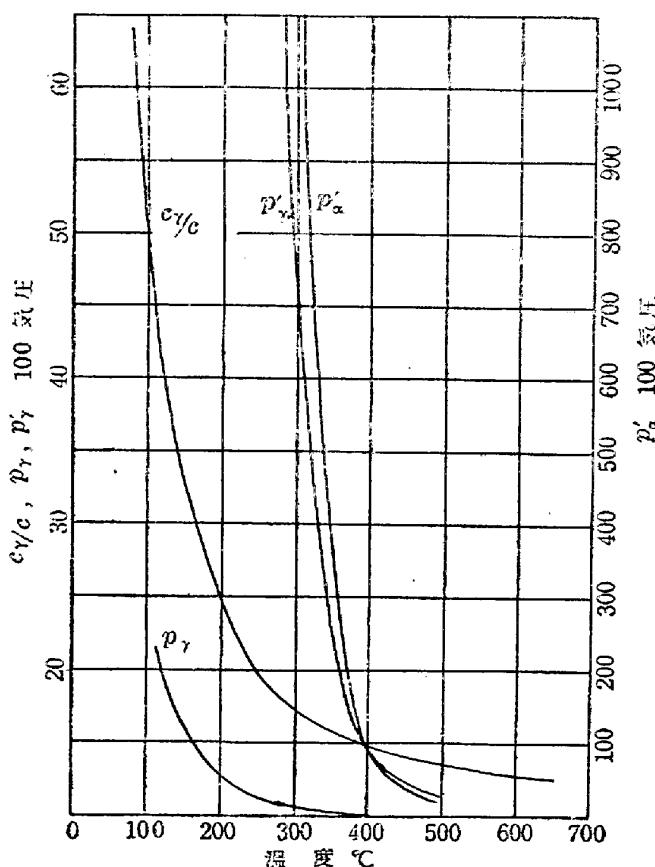
$$C_\gamma = \frac{K_\gamma}{K_\alpha} C$$

$$= C \times \frac{14.5}{40.4} e^{-\frac{1730}{T}} \quad (5)$$

$C_\gamma/C$  と溫度との關係を第7圖に示す。即ち偏析部が  $\gamma$  の僅殘留し、而も白點發生危險區域の略下限と見做される  $250^\circ\text{C}$  附近で 10 に達する。  $250^\circ\text{C}$  より溫度が降下すれば此の値は急激に増大し、溫度の上昇に對しては緩慢に減少し  $600^\circ\text{C}$  で 3 となる。今  $C_0 = 5\text{cc}/100\text{g}$   $V = 0.01\text{cc}/100\text{cc}$  として變態前の  $p_\gamma$  を計算し、變態後の  $\gamma$  相(偏析部)中に於ける空隙中の壓力を  $p_\gamma'$  とすれば、

$$p_\gamma' = \frac{C_\gamma}{C} p_\gamma \quad (6)$$

即ち  $250^\circ\text{C}$  附近では  $p_\gamma'$  は 13000 氣壓に達する、更に殘留した  $\gamma$  相が  $\alpha$  相に變態すれば、其の直後は空隙内の壓力は濃度  $C_\gamma$  の  $\alpha$  相と平衡せんとして急激に上昇し、目安として其の平衡値を  $p_\alpha'$  として第7圖に示し



第 7 圖

た。併て實際の場合に就て考察すれば、鍛造後の冷却中一部に  $A_{\gamma'}$  の變態が起り、多くの場合之に所謂 Bainite 變態が後續する。Bainite 變態は鋼種に依つて異なるが略  $500^\circ\text{C}$  附近から開始する。而して  $350^\circ\text{C}$  附近より第6圖の様な狀態が成立する。上述の理想狀態は低温になる程擴散に時間を要し到達し難く、實際に空隙中に現われる壓力は  $p_\gamma'$  よりは或程度低い筈である。次に此の部分が最後に變態すれば、其の濃度は周囲よりも遙かに高い爲に外側に向つて擴散が行わると共に空隙中にも水素が析出し、平衡値  $p_\alpha'$  に近接せんとする。併し外側への擴散の進行と共に其の部分の濃度も減少するから破壊が起らない限り水素壓は或極大値に達して再び減少し始めるであろう。此の極大値を求める事は困難であるが、少く共此の様な偏析の影響を考えない場合の  $p_\alpha$  に比し遙かに大であろう。從つて此の極大値附近で白點發生の危險が極めて大である事が推測される。

### 3. 水素壓と擴散

先づ空隙の大きさが同一であり、一様に分布して  $100\text{g}$  中に  $n$  個の空隙が存在するものとする。然る時各空隙の體積  $v$  は

$$v = V/n \quad (7)$$

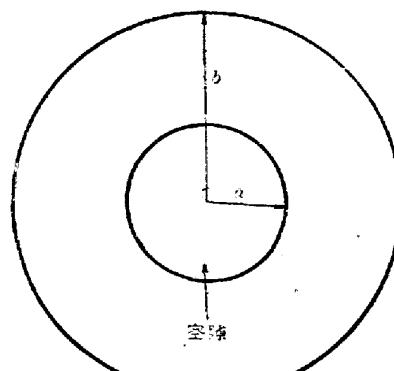
簡単の爲に空隙を球とし、其の徑を  $a$  とすれば

$$a = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi n}} b^3 \quad (8)$$

各空隙に屬する金屬の體積を

$$v_s = \frac{100}{np} \div \frac{4\pi}{3} b^3$$

で定義し、之を近似的に球と見似せば、第8圖の様な系が考えられる。然る時此の  $v_s$  の部分が空隙への水素の



第 8 圖

供給源となる。今鋼片より水素の逸出が阻止されているものとすれば(鋼片の内部では普通の場合 S も略此の狀態が成立する。) 大球の外側では水素の出入はなく、小球内の氣體水素と、之と接する大球の内面に於ける溶解

水素とが平衡しつゝ擴散が起る事となる。温度を一定とすれば

$$\frac{\partial(rC)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(rC)}{\partial r^2}$$

$$\left( \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=b} = 0$$

$$(C)_{r=a} = K\sqrt{p} \quad (10)$$

$$\left( \frac{\partial C^2}{\partial t} \right)_{r=a} = -\frac{3DpK^2}{100a}$$

$$\frac{T}{273 \cdot 2} \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=a}$$

なる擴散分程式が得られるが、此の微分方程式を解く事は困難である。依つて平衡への近接速度を次の様にして見積る事とする。即ち初期條件として空隙内の壓力を0とし、終極に於て達する壓力を  $p_e$  とした時、空隙内で  $p_e/2$  なる壓力が一定に保たれる場合で置換えて之を境界條件とし、其の時鋼中の水素が半減するに要する時間  $C$  を求めて近接速度を表すものとする。然る時は境界條件は

$$(C)_{r=a} = Ce = K\sqrt{\frac{p_e}{2}} \quad (11)$$

初期條件は

$$(C)_{t=0} = Co \quad (12)$$

$$\tau = C - Ce, u = r\tau \quad (13)$$

と置いて變數を變換すれば

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (14)$$

$$(u)_{t=0} = r(Co - Ce), (u)_{r=a} = 0$$

$$\left( \frac{\partial u}{\partial r} \right)_{r=b} = \left( \frac{u}{r} \right)_{r=b}$$

となり、解は

$$C = Ce + \frac{2(Co - Ce)}{r} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1 + \alpha \mu_s^2}{\mu_s (1 - \alpha + \alpha^2 \mu_s^2)} e^{-\frac{D \mu_s^2 t}{(b-a)^2}} \sin \frac{\mu_s}{b-a} (r-a) \quad (15)$$

又空隙中に出で来る水素量を  $Q$  とすれば

$$Q = (Q_0 - Q_e) \frac{ba^2}{a^2 + ab + b^2}$$

$$\sum_{s=1}^{\infty} \frac{1 + \alpha \mu_s^2}{\mu_s (1 - \alpha + \alpha^2 \mu_s^2)} e^{-\frac{D \mu_s^2 t}{(b-a)^2}} \quad (16)$$

但し  $\alpha$  及  $\mu_s$  は夫々

$$\alpha = \frac{b}{b-a} \quad (17)$$

及

$$\alpha \mu = \tan \mu \quad (18)$$

の根である。

簡単の爲に  $a/b \ll 1$  とすれば

$$\mu_1 \ll 1 (> \mu_0, \mu_3, \dots)$$

$$\mu_1^2 \doteq 3 \frac{a}{b}$$

となるから (15), (16) 式は夫々

$$C = Ce + (Co - Ce) e^{-\frac{3Dat}{b^3}} \quad (19)$$

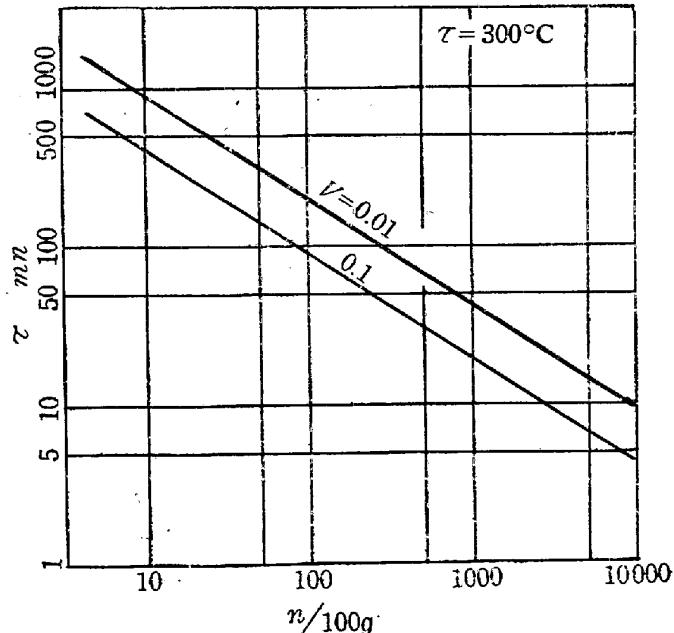
$$Q = (Q_0 - Q_e) e^{-\frac{3Dat}{b^3}}$$

依つて

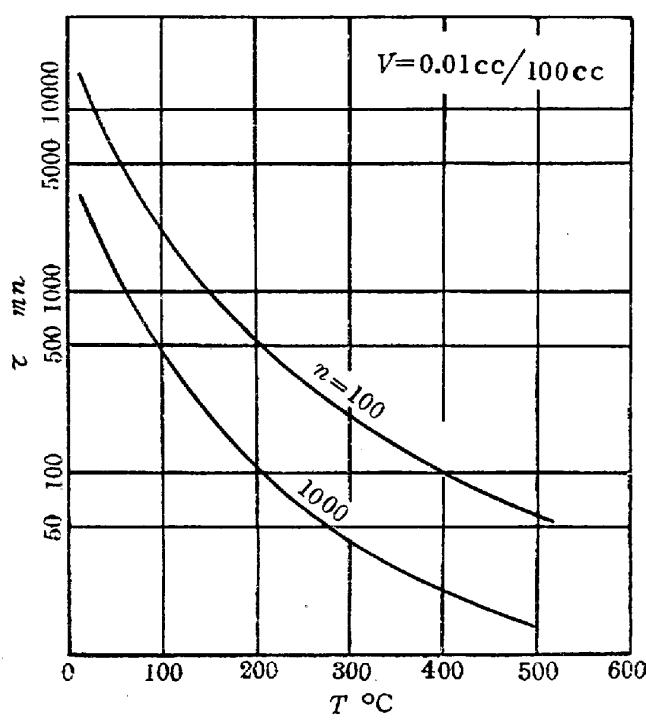
$$\begin{aligned} \tau &= 0.6932 \frac{b^3}{3Da} \\ &= \frac{1.155}{D} \sqrt{\frac{1}{n^2 V}} \end{aligned} \quad (20)$$

之を  $n$  及溫度に對して圖示すれば夫々第9圖及第10圖となる。即ち一定溫度に於ては  $n$  及  $V$  が小となれば  $\tau$  は増大し平衡狀態への近接が困難となる。又  $n$  及  $V$  が一定なる時は  $T$  の降下と共に  $\tau$  は急激に増加する事が分る。勿論此等の圖表は計算の經過より分る通り嚴密な意味を有するものではないが、前述の  $150^{\circ}\text{C}$  附近の  $p_u$  の出現に關し  $n=100$ ,  $V=0.01$  とすれば  $\tau=1000$  mn となり如何に平衡狀態への近接、即ち  $p_{ur}$  の實現が困難であるかが了解されるであろう。

倣て以上の考察を基として鍛造後の冷却に於ける水素の空隙中への析出に就て再吟味する事とする。先づ鍛造前要すれば鍛造中の加熱に依り、鋼塊中の水素は或程度



第 9 圖



第 10 圖

逸出し、鋼塊外側は内部よりも相対的に水素の溶解量は小となる。鍛造が適當に行われば鋼塊中に存在した空隙は大部分消失し、 $n$  及  $V$  は鋼塊に比し著しく小となる筈である。鍛造の効果は  $n$  及  $V$  の減少となつて表れるが、之が白點の発生に對して如何なる影響を有するであろうか。 $V$  が大なる程空隙内の壓力は小であるから、水素の溶解量さへ過大でなければ寧ろ鋼塊の様に粗雑な構造を有する場合の方が白點は發生し難い筈である。即ち鍛造が進むに従つて  $V$  は小となり、従つて又  $p$  の増大を結果し、白點發生の危険が大となる。他方  $n, V$  の減少が平衡状態への近接、即ち  $p$  の増加を阻害する事第 9, 10 圖の通りである。従つて白點の發生に最も都合のよい鍛造比の存在が推論される。更に鍛造比の増加は加熱回数の増加、断面の減少を伴い、溶解水素の逸出を容易ならしめるから、或程度以上の鍛造比の増加は鋼片をして白點に鈍感ならしめる譯である。E. Houdremont は同一鋼片を鍛造比 3 と 8 とに鍛造した際、後者が白點に對して顯著な不感受性を示した事を發表している。猶水素の析出に時間を有する事より、鍛造後急冷しても直ちに再加熱すれば白點の發生の見られない事が豫想され又實證されている。

### III. 空隙と水素擴散

溶解水素量と空隙中の水素とが平衡を保つ場合の兩者の比は、例えば第 3 圖に依つて知られる。即ち  $V=0.01$

$\sim 0.1 \text{cc}/100\text{cc}$  では、 $600^\circ\text{C}$  以上に於て空隙中の水素は無視され、 $100^\circ\text{C}$  以下では溶解水素は殆んど存在しない。併し此の中間の温度では、空隙の體積の相違に依り、各温度に對して著しい相違のある事が知られる、併し  $V$  が更に大となれば、 $600^\circ\text{C}$  以上でも空隙中の水素は無視し得ない事が豫想される。依つて  $V$  の影響を更に高温の範囲迄検討する事とする。

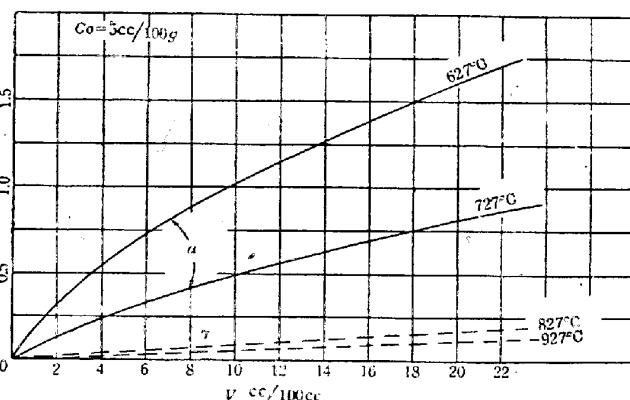
#### 1. 空隙中の水素量

100g の鋼を取り  $V \text{cc}/100\text{g}$  なる空隙が存在するものとする。然る時 (3)' 及 (4)' 式より空隙中の水素量  $v_c$  と  $C$  との比  $r$  は

$$v_c = V p \frac{273.2}{T} \quad (21)$$

$$r = \frac{v_c}{C} = \frac{1}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{1092 \cdot 8CoV}{K_1^2} \frac{\frac{273.2}{T}}{e^{\frac{273.2}{T}} - 1}} \right) \quad (22)$$

$\alpha$  及  $r$  相に對して空隙中の水素量が  $V$  の増大と共に如何に變化するかを第 11 圖に示す。即ち  $\alpha$  相に於て



第 11 圖

$A_1$  點附近では、 $V$  が  $10\text{cc}/100\text{cc}$  に達すれば、空隙中の水素量は鋼中の水素量の 50% 程度となるが、 $\gamma$  相に於ては  $900^\circ\text{C}$  以上で  $r=0.1$  となる爲には  $V=20\text{cc}/100\text{cc}$  にならなければならない。

#### 2. 空隙の存在と水素擴散

空隙の影響を半定量的に求める爲に、次の様な 2 系に就いて考察する。即ち此等の系は何れも半径  $b$  なる鋼球であり、一方は其の中心に半径  $a$  なる空隙を有し、他方は中實なるものとする。然る時擴散方程式は

$$\frac{\partial(rC)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(rC)}{\partial r^2}$$

境界條件として空隙のある場合は (10) 式と同様之を嚴格に解く事は困難である。依つて先づ比較的初期を考え空隙よりの水素の侵入を省略する。然る時中實の場合の

條件は

$$\left. \begin{array}{l} (C)_{t=0}=C_1 \\ (C)_{r=b}=0 \\ \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=a}=0 \end{array} \right\} \quad (23)$$

従つて簡単な計算により解は

$$C = C_1 \frac{2b}{\pi r} \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^s \frac{1}{s} e^{-\frac{Ds^2\pi^2 t}{b^2}} \sin \frac{s\pi}{b} r \quad (24)$$

又空隙のある場合の條件は

$$\left. \begin{array}{l} (C)_{t=0}=C_2 \\ (C)_{r=b}=0 \\ (C)_{r=a}=C_2 \end{array} \right\} \quad (25)$$

$$C = C_2 \left\{ \begin{array}{l} a(b-r) \\ r(b-a) \end{array} \right. - \frac{2b}{\pi r} \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^s \frac{1}{s} e^{-\frac{Ds^2\pi^2 t}{(b-a)^2}} \sin \frac{s\pi}{b-a} r \left. \right\} \quad (26)$$

中實の場合に 1, 空隙のある場合に 2 なる添字を附し,

$r=b$  に於ける  $\frac{\partial C}{\partial r}$  を計算すれば;

$$\left( \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=b}^1 = -2 \frac{C_1}{b} \sum e^{-\frac{Ds^2\pi^2 t}{b^2}} \quad (27)$$

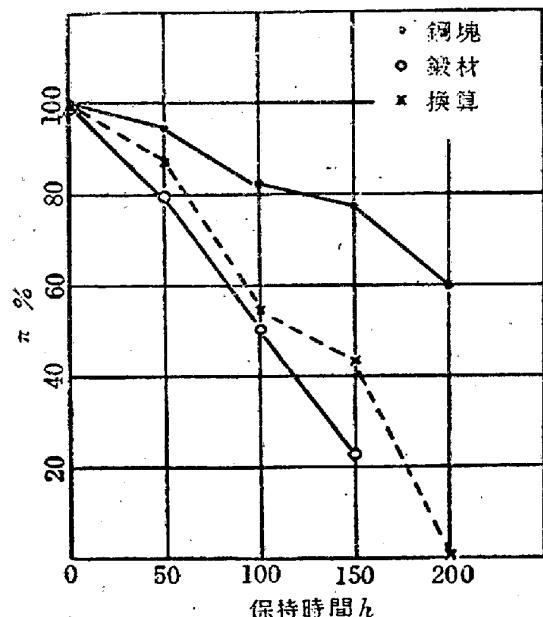
$$\left( \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=b}^2 = -\frac{ac_2}{b(b-a)} - 2C_2 \frac{1}{b-a} \sum_{s=1}^{\infty} e^{-\frac{Ds^2\pi^2 t}{(b-a)^2}} \quad (28)$$

之等の量は何れも表面からの逸出速度に比例する。依つて兩者の比を取り、 $b \gg a$  として  $b/a$  を省略すれば

$$\left( \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=b}^1 / \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=b}^2 = \frac{C_1}{C_2} \quad (29)$$

之は寧ろ空隙よりの水素の侵入の省略、換言すれば空隙中の水素の固定化の當然の歸結であつて、 $V$  が小なる場合には 600°C 以上では  $C_1/C_2$  の値が 1 に近く空隙の影響は見られないが、溫度の降下と共に空隙の効果が顯著に表れる。併し  $V$  が大となれば、更に高溫迄空隙の効果の表れる事第 11 圖より明かである。最近低溫に於て移動し難い水素が問題となり、例えは水素の一部は鋼中

の酸化物乃至は鋼中の酸素と化學的に結合していると考へられているが、水素の低溫に於ける固定化が空隙の存在より必然的に導出される結論である事は上述の通りである。(勿論水素の化學的結合を全面的に否定するものではないが。) 因みに第 1 報に於て述べた低溫に於ける計算値と實測値との不一致は此の様な事情とも關連するものであろう。即ち低溫に於ては上述の様に空隙中に固定される傾向があるからである。鋼塊中では鍛鋼片に於けるよりも擴散が困難である事既述の通りであるが、空隙容積が比較的大なる爲と解釋される。例えは小林氏の實驗で、空隙に依る固定作用を受けない水素が、鋼塊に於ては鋼片中の夫れの 40% とすれば、殘留水素量に關する實驗値は、鋼塊に就き換算する事に依つて兩者に於て略一致する。(第 12 圖參照) (昭和 25, 1 月寄稿)



第 12 圖  
文 獻

- 1) 「鐵と鋼」36 (1950) No. 12, 604~608.
- 2) Trans. A.I.M.E., 145 (1941), 225
- 3) 「鐵と鋼」23 (1937), 558