

論 文

溶融鉄の水素溶解度におよぼす炭素, 珪素, 燐
およびニッケルの影響について*

野崎洋彦**・萬谷志郎***・不破 祐***

的場幸雄****・小野健二*****

Effect of Carbon, Silicon, Phosphorus and Nickel on
the Solubility of Hydrogen in Liquid Iron

Hirohiko NOZAKI, Shiro BAN-YA, Tasuku FUWA,
Sachio MATOBA and Kenji ONO

Synopsis:

The solubility of hydrogen in liquid iron, liquid nickel and liquid iron alloys has been studied by SIEVERTS' method at the temperature range of 1450-1670°C and under the atmospheric pressure of hydrogen.

The carbon, silicon and phosphorus decrease the solubility of hydrogen in alloys, while nickel increases it. The iron-silicon alloy has the minimum solubility of hydrogen at the concentration of 31-34%Si.

The results obtained are summarized as follows:

1. Solubility of hydrogen in liquid iron

$$\log K_{\text{Fe-H}}(=[\%H]/\sqrt{P_{\text{H}_2}}) = -1900/T - 1.577$$

2. Solubility of hydrogen in liquid nickel

$$\log K_{\text{Ni-H}}(=[\%H]/\sqrt{P_{\text{H}_2}}) = -939/T - 1.869$$

3. Interaction parameter in iron alloys

$$\partial \log f_{\text{H}}^{(\text{C})} / \partial [\%C] = 414/T - 0.204 \dots \dots < 2\%C$$

$$\partial \log f_{\text{H}}^{(\text{Si})} / \partial [\%Si] = 0.031 \dots \dots < 2\%Si$$

$$\partial \log f_{\text{H}}^{(\text{P})} / \partial [\%P] = 0.015 \dots \dots < 6\%P$$

$$\partial \log f_{\text{H}}^{(\text{Ni})} / \partial [\%Ni] = -10.4/T + 0.0040 \dots \dots < 50\%Ni$$

(Received 12 Jan. 1966)

1. 緒 言

鉄鋼中には、その製錬法により 2~10 ppm 程度の水素が含まれている。これらの溶解水素は、鋼塊凝固過程における気泡欠陥、鍛造熱処理時における白点、毛割などの原因になることが知られている。したがって溶解製錬過程において水素含有量をでき得る限り低減せしめるよう多くの試みがなされてきた。

しかしこれらの関係を解析する上に重要な基礎資料となる溶融鉄および鉄合金中の水素の溶解度については、古くは A. SIEVERTS¹⁾²⁾ の研究を始め最近 2, 3 の測定が行なわれているがまだ十分な一致していない。

本研究は A. SIEVERTS の測定装置を改良し、水素一気圧の下における数種の溶融鉄合金の水素溶解度を測定し水素溶解度におよぼす合金元素の影響を求めたものであり、純鉄、鉄-炭素、鉄-珪素、鉄-燐、純ニッケルおよび鉄-ニッケル系について報告する。

2. 実験方法

* 昭和38年10月本会講演大会にて発表

昭和41年1月12日受付

** 日本鋼管(株)技術研究所

*** 東北大学工学部 工博

**** 富士製鉄(株)中央研究所 工博

***** (株)日立製作所日立研究所 工博

本研究における測定法は試料を装入した容積既知の反応管内を真空中に排気後、水素を導入して水素の体積変化より水素圧一気圧における吸収量を直接測定するいわゆる SIEVERTS の測定法であり、この方法には次のような問題がある。すなわち

- a. 測定値の相対的精度をあげるため、実験温度における反応管内定容積 (Hot volume) を小さくするのに限界がある。
- b. Hot volume 測定用不活性ガスと水素との熱伝導度の差による反応管内温度分布の相違に原因する容積測定上の誤差。
- c. 熔融金属の蒸発およびその蒸着金属によるガス吸着の問題。
- d. 水素と炉内耐火物との反応やその他炉内副次反応による誤差。
- e. 水素の反応管透過に関する問題。

など測定上困難な問題が多く、溶鉄中水素吸収量の絶対値を知ることはきわめて難しい。しかしながら次に述べるように実験装置を改良し、多くの予備実験の結果、測定誤差は±1cc/100g 程度で測定可能となった。

2.1 実験装置

実験装置の概略はFig. 1 に示す。実験装置は反応管、

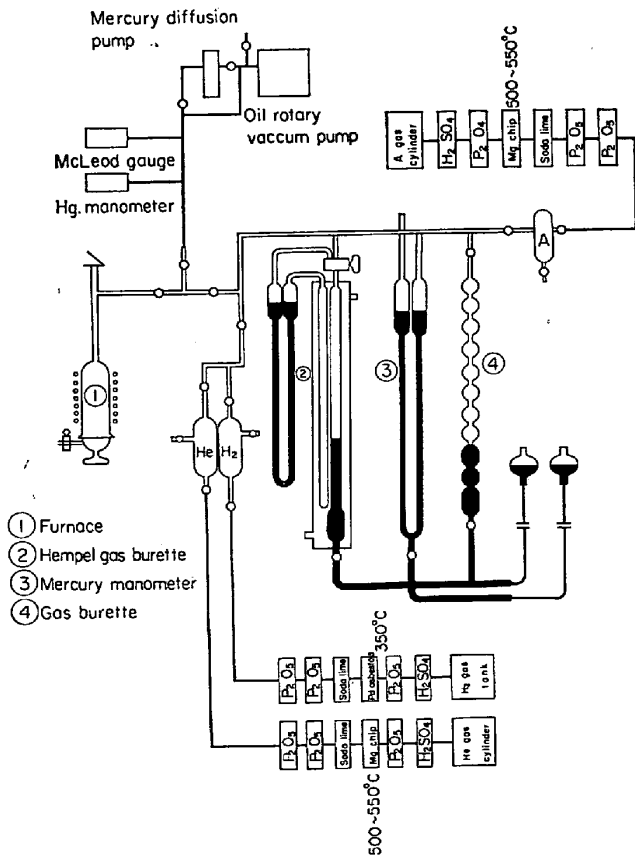
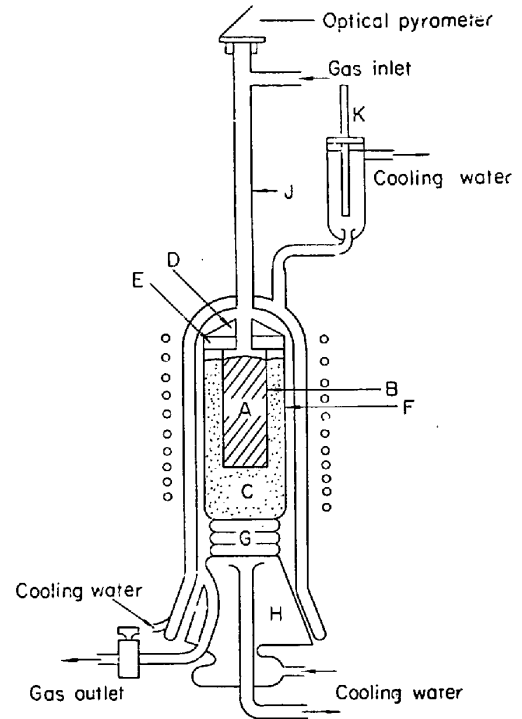


Fig. 1. Schematic diagrams of apparatus.



- A. Liquid iron
- B. Lime crucible
- C. Magnesia powder (20~30 mesh)
- D. Alumdum ring
- E. Berylia ring
- F. Silica thimble
- G. Alumdum plate
- H. Cap
- I. Furnace coil
- J. Silica tube
- K. Thermometer

Dimensions in mm

- Reaction chamber 1. D. 40×H. 150
- Silica thimble O. D. 38×H. 70
- Crucible O. D. 20×H. 50
- Weight of sample 50g

Fig. 2. Reaction chamber.

ガス定量装置、ガス精製装置、排気装置の各部よりなり、反応管およびガス定量装置は内径3mmの毛細管で連結されている。ガス定量装置は反応管内圧力測定用マンローター③、40ccヘンペル式ガスビュレット②、および120cc多段式ガスビュレット④よりなり、ヘンペル式ガスビュレットは主として吸収ガス量測定に用い、多段式ガスビュレットはガスの不足量を補うために使用する。

水素は電解水素を、また Hot volume 測定用不活性ガスとしてはヘリウムを使用し、おのおの十分精製して容量約300ccのガス溜に貯蔵する。

装置の排気は二段式水銀拡散ポンプと油回転真空ポンプにより、真空度は 10^{-3} ~ 10^{-4} mmHg程度であった。

反応管の概略は Fig. 2 に示す。反応管は外径52mmの透明石英製で、反応管内定容積 (Hot volume) を小さくするため、上部を細く絞り、試料を入れる坩堝 (B) は、さらに透明石英製保護坩堝 (F) に入れ、その間を Fig. 2 に示すようにマグネシア粒 (20~30 mesh) (C)、

アルミナ製円板(G), ベリリア製円板(E)などを用いて充填する. 反応管は水冷式二重壁になっており, 冷却水出口の水温を $35 \pm 1^\circ\text{C}$ になるよう流量を調節する. これにより測定値の再現性は著しく改善された. 溶解用炉には 8kVA 真空管式高周波誘導発振装置を使用し, 温度測定は上部小孔より光高温計により行なつた.

2.2 試料および使用耐火物

溶解試料として鉄分には電解鉄をあらかじめ真空溶解精造し 15 mm ϕ に鍛造した丸棒, 炭素および磷は実験室にて溶製した鉄-炭素 (4.2% C) および磷-鉄 (17% P) 合金を用い, 珪素は 98% の金属珪素 (残り不純物は主として鉄) を, またニッケルは電解ニッケルを使用した. これらの添加元素を適宜電解鉄に配合し, 水素気流中で熔融し, 2~4hr 保持して試料中の酸素を十分除去したもの約 50 g を 1 回の溶解試料として用いた.

坩堝の内径は 16 mm, 高さは 50 mm であるが, 坩堝および充填耐火物の材質形状は実験結果の精度および測定値の再現性に影響するところが大きい. 最近の 2, 3 の報告によれば BeO 坩堝, ThO₂ 坩堝などを使用しているが, 予備実験で市販の Al₂O₃ 坩堝, BeO 坩堝, 実験室で自製した MgO 坩堝, CaO 坩堝, 測定結果におよぼす充填耐火物の影響を MgO と CaO 粒につき再度にわたつて試験した. その結果, 坩堝としては CaO 坩堝が最も望ましい結果を得た. また CaO 坩堝を使用する関係上充填耐火物としては 20~30mesh の MgO 粒を用いた. CaO 坩堝は特級炭酸カルシウムを十分焼成粉砕したものを黒鉛型内で成形 1600°C, 1hr 程度で焼成後, さらに酸素-アセチレン炉で 1700~2000°C にて 1~2hr 焼成したものである.

2.3 実験方法

2.3.1 試料の予備処理

Fig. 2 のように試料を反応管内に装入し, 実験装置を整備後, 反応管および Fig. 1 の A の部分を十分真空に排気し, ついで水素を送入し, 水素を流しながら加熱溶解し, 1~2hr 水素溶解を行なう. この間 1 回または 2 回真空に排気しては水素を通じ, 反応管内を十分水素により置換する.

2.3.2 Hot volume の測定

ついで反応管内真空度が 10^{-3} ~ 10^{-4} mmHg 程度になるまで 10~15 min 間排気し, ガスビュレットよりヘリウムを導入して各実験温度における Hot volume を測定する.

2.3.3 水素吸収量の測定

つぎに, 10~15 min 間ふたたびヘリウムを真空に排気後, 反応管定容部分に水素を導入すれば, 水素は熔融金

属に吸収される. ヘリウムは熔融金属に溶解しないので前述 Hot volume との差より水素吸収量が求められる.

反応管内にガスを導入すると普通 10~15 min 後には安定した一定値が得られるから, もつとも低い実験温度より吸収量の測定を開始して 30~40 min ごとに 50°C づつ温度を上げ, 各温度における吸収量を測定後, ふたたび最低実験温度に下げて測定値の確認を行なう. 大部分の測定では両者の値はよく一致していたが, $\pm 0.5\text{cc}$ 以上の差がある場合は反応管内で副反応がおきたものとして測定値より除き再実験を行なつた.

3. 予備実験結果

上述の方法により測定を行なつたが, 本法測定上とくに問題になる 2, 3 の事項について, 下記のように予備実験を行ない検討した.

3.1 反応管内定容積 (Hot volume) について

前述のように Hot volume の測定は, 熔融金属に溶解しないとされている不活性ガス, ヘリウムとアルゴンにより比較した. 試料を設置した状態における本装置の反応管内容積は, 室温にて 80~85cc, 測定温度 1450~1650°C の範囲では Hot volume は 45~50cc 程度である. 反応管内を真空に排気後, 不活性ガスを導入した場合の導入ガス量の時間的变化の一例を Fig. 3 に示す. すなわち不活性ガス導入後 10~15 min 後には安定した一定

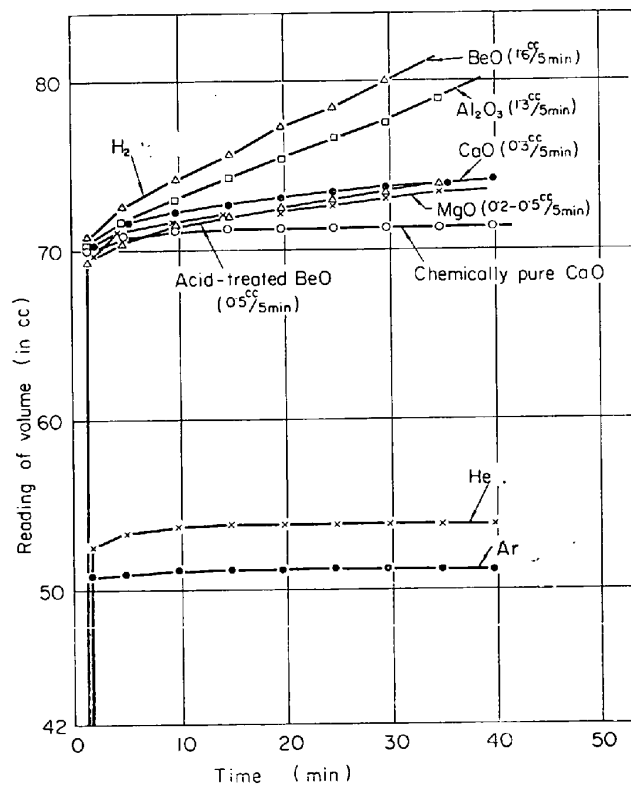


Fig. 3. Absorption curves in various crucibles.

Table 1. Thermal conductivities of gases.
($\times 10^{-5}$ cal/cm²/sec/°C/cm)

Gas	H ₂	He	Ar
0°C	41.6	34.4	3.88
100°C	49.9	39.8	5.01

値が得られるが、本測定装置では実験温度範囲でヘリウムはアルゴンより 2~3cc 程度高い Hot volume 値が得られ、したがって試料 100 g 当たりに換算すれば水素溶解量は 4~5cc/100 g 程度低い値となる。各使用ガスの熱伝導度を比較すれば、Table 1¹⁷⁾のごとくアルゴンは水素の約 1/10 程度である。本研究のごとく高周波炉による誘導加熱では、溶鉄と一定温度に保持された反応管外壁との間には著しい温度勾配がある。したがって水素と著しく熱伝導度の異なる不活性ガスにて Hot volume を測定すれば反応管内温度分布の相違による誤差を生ずる。このことは実験温度に保持するための使用電力量からも予想される。すなわち、使用電力は真空溶解の場合 3.5 kWh, アルゴン溶解の場合 4.0 kWh, ヘリウム溶解の場合 7.0 kWh, 水素溶解の場合 7.5 kWh 程度で、ヘリウムと水素では炉内における熱伝導および温度分布の様相がほとんど類似しているものと思われる。したがって Hot volume 測定用標準ガスとしてヘリウムを用いれば、アルゴンの場合より真の値に近い値が得られる。しかし水素とヘリウムの間にも熱伝導度に多少の差があり、SIEVERTS 法を採用する限り、この差異に起因する多少の誤差は避けられない。

3.2 測定値の再現性について

Hot volume 測定による誤差のほかに、水素溶解度の測定値の再現性はその他の因子によっても左右される。本研究の初期においては一重壁反応管を使用していたが、一重壁反応管では、高周波コイル冷却水の水温、水量、室温、蒸発金属の炉壁蒸着状況などの外的条件の変化により吸収量測定値が変化し、その再現性は ± 2.5 cc/100 g 程度であつた。これらの点を改良するため二重壁水冷却反応管とし、冷却水出口の温度を $35^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ になるよう調節した。その結果蒸着金属による反応管壁の局部的加熱を避け、蒸発金属の影響は著しく低減された。またこれは蒸着金属と水素との反応、高温度における透明石英の水素透過などを防ぐ点でも有効である。上述のような測定法により測定値の再現性は大略 ± 1 cc/100 g 以内に抑えることができるようになった。また実験温度 50°C 上昇による導入ガス量の変化は Hot volume (ヘリウムによる) では -0.4 cc/ 50°C 、水素では合金元素の種類により大略 $+0.2 \sim 0.6$ cc/ 50°C 程度である。

3.3 使用耐火物の影響

試料溶解用坩堝に各種耐火物を使用した場合の水素吸収曲線の一例を Fig. 3 に示す。坩堝-溶鉄-水素間に溶鉄への水素溶解以外の反応がまったく起こらなければ一定時間後には一定の水素吸収量を示すが、(Fig. 3 特級ライム坩堝使用例)、一般に坩堝の材料またはその材料中の不純物が還元されて水素が消費されると一定値を示さない。その量は Fig. 3 に示すごとくで、実験室で作製した特級 CaO 坩堝の場合もつとも安定した値が得られたので、これを使用することとした。また坩堝として CaO を使用するため反応管内充填用耐火物は 20~30 mesh の焼成 MgO 粒を使用した。

3.4 蒸発金属の影響

本研究のごとく真空操作を伴う実験においては熔融金属の蒸発による実験誤差は避け難い。蒸発による誤差としては (i) 蒸発金属のガス吸着, (ii) 蒸着金属と水素との反応, (iii) 反応管内壁への蒸着による炉壁の局部的加熱による誤差, などが考えられるが, (iii) の影響がもつとも大きいことが予備的溶解試験により明らかになった。しかしこの影響は既述のように炉壁温度を一定に保つことにより著しく低減された。

熔融金属の蒸発量は実験操作、合金組成にもよるが、熔融状態に保持した時間 5~6hr (その間真空溶解に 30 min~1hr を費す) で、大部分のものは 0.5~1.5 g 程度であり、実験終了後の試料重量より蒸発量を算定して真空溶解単位時間当たりの平均蒸発量を推定し試料溶解量についての若干の補正を行なつた。また蒸発量を低減せしめるため、可能な範囲で真空溶解時間を短縮し、溶解温度を低く保持するようにした。

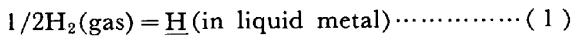
蒸発による合金組成の変化は Fe-Ni, Fe-P 系では合金成分が幾分増加し、Fe-C, Fe-Si 系では減少する傾向はあるが、その変化量はきわめて小さく、凝固後の試料化学分析値をもつて、その試料の組成とした。

また蒸発金属によるガス吸着も実験誤差の一つと考えられるが、同一組成について蒸発量がかなり相違する場合でも、ほぼ満足すべき再現性が得られた事実より、この程度の蒸発量では大きい影響はないように思われる。

上述のごとく本測定における吸収量測定値の再現性は大略 ± 0.5 cc であり、試料溶解量は約 50 g であるから慣用的な単位としての 100 g 当たりの溶解量では、その再現性は ± 1 cc/100 g となる。この再現性は必ずしも十分とはいえないが、溶鉄の水素溶解量約 30cc/100 g と比べて合金元素の影響を測定するには、従来の研究報告に比較してほぼ満足すべき精度であるといえる。

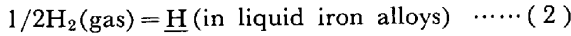
4. 実験結果および考察

溶融純金属中に水素が水化物を生成せず単純に溶解する場合の反応式は (1) 式で示され, またこのような金属ではガス相中水素分圧 (P_{H_2}) と飽和水素溶解度 [%H] の間には SIEVERTS の法則が成立することがよく知られている. したがって無限希薄溶液に活量の基準をとれば溶融金属中水素の活量系数 f_H は $f_H=1$ となり, 水素の活量は $a_H=[\%H]$ となるゆえ, 平衡定数は (1a) 式で示される.



$$K = a_H / \sqrt{P_{H_2}} = [\%H] / \sqrt{P_{H_2}} \dots\dots\dots (1a)$$

同様に, 溶融鉄合金中の水素溶解度を [%H'], 見掛けの平衡定数を K' , 純鉄側に基準をとった鉄合金中水素の活量を a_H とすれば次のようになる.



$$K' = [\%H'] / \sqrt{P_{H_2}} \dots\dots\dots (2a)$$

$$\log a_H = \log [\%H] + \log f_H^{(H)} + \log f_H^{(i)} \dots\dots (2b)$$

ただし $f_H^{(i)}$ は鉄合金中水素の活量係数におよぼす合金成分 i の活量係数.

既述のごとく $f_H^{(H)} = 1$ であるゆえ $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ の下では $\log f_H^{(i)}$ は次式で示される.

$$\begin{aligned} \log f_H^{(i)} &= \log K_{Fe-H} - \log K'_{Fe-H} \\ &= \log [\%H] - \log [\%H'] \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

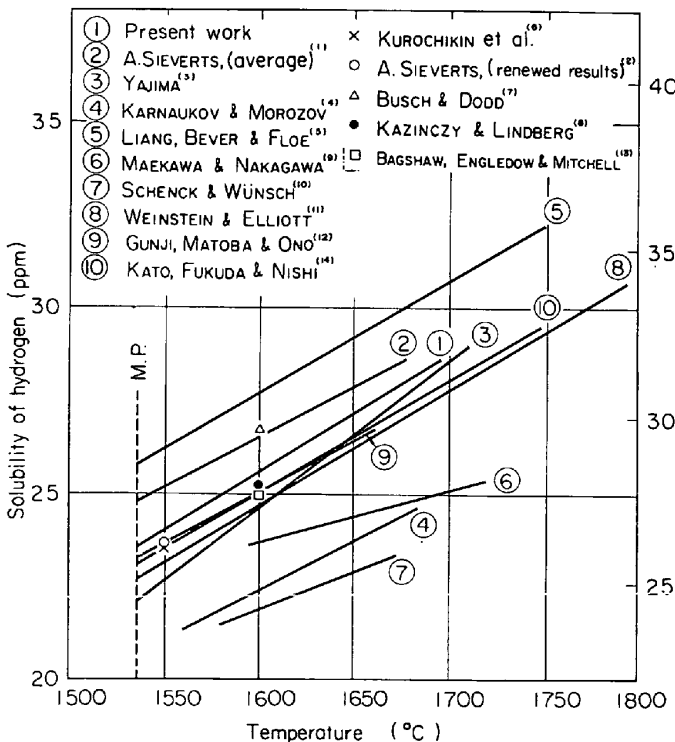


Fig. 4. Effect of temperature on the solubility of hydrogen in liquid iron under 1 atm pressure.

Table 2. Solubility of hydrogen in liquid iron under an atmospheric pressure.

Heat No.	Solubility of hydrogen (cc/100 g)		
	1548°C	1610°C	1672°C
12-18	—	29.72	31.04
1-13	—	29.40	31.39
2-07	—	30.04	31.46
2-07	—	28.09	—
2-14	—	29.64	31.49
2-14	—	28.82	30.91
3-08	27.45	29.34	31.04
3-09	—	29.07	31.04
7-17	26.93	28.63	31.06
7-17	26.83	27.72	—
11-02	25.76	27.67	29.32
11-02	25.76	—	—

4.1 溶融純鉄の水素溶解度

各測定温度における溶融純鉄の測定結果を Table 2 に示す. これらの結果より溶融純鉄への水素吸収に関する平衡定数 $\log K_{Fe-H} = [\%H] / \sqrt{P_{H_2}}$ と標準自由エネルギーを求めれば次の (4) および (4a) 式で示される.

$$\log K_{Fe-H} = [\%H] / \sqrt{P_{H_2}} = -1900/T - 1.577 \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta G_{Fe-H}^\circ = 8690 + 7.21T \dots\dots\dots (4a)$$

$$\Delta H_{Fe-H}^\circ = 17400 \pm 600 \text{ cal/g mole} \dots\dots\dots (4b)$$

従来溶鉄の水素溶解度については多くの報告があるがこれらと比較したものが Fig. 4 および Table 3 であり, 著者などの結果は, 最近行なわれた WEINSTEIN, ELLIOTT¹¹⁾; 郡司, 的場, 小野¹²⁾; 加藤, 福田, 西¹⁴⁾; BAGSHOW, ENGLEDDOW, MITCHELL¹³⁾の値, および古い測定では A. SIEVERTS の訂正值¹²⁾, KAZINCZY, LINDBERG⁸⁾; KUROCHKIN ら⁶⁾, 矢嶋³⁾らの測定値と $\pm 0.5 \text{ cc}/100 \text{ g}$ の誤差範囲でよく一致しており, 溶解熱については WEINSTEIN, ELLIOTT¹¹⁾ および BAGSHOW, ENGLEDDOW と MITCHELL¹³⁾らの値と非常によく一致している.

4.2 鉄-炭素系溶融合金の水素溶解度

鉄-炭素系溶融合金の水素溶解度測定結果を Table 4 および Fig. 5 に示す. 鉄-炭素系合金における水素溶解度は炭素濃度 2% 程度までほぼ直線的に減少し, それ以上炭素濃度が高くなるとさらに大きい割合で減少する. 本系の測定は, 他の合金系と比較してもつとも測定が困難である. 測定中も不安定で再現性も悪く, その傾向は高温ほど大きい. この主な原因は炭素が坩堝と反応して生成する CO が水素として測定されるためと考えられる.

また従来の諸家の研究結果を比較すれば Fig. 5

Table 3. The solubility of hydrogen in liquid iron under an atmospheric pressure.

Investigators	Experimental method	Solubility of hydrogen (cc/100 g)			ΔH^0 (cal/gmole)
		1550°C	1600°C	1650°C	
SIEVERTS ¹⁾	SIEVERTS method	28.0	29.5	31.0	14,200
SIEVERTS ²⁾	//	26.0	—	—	—
YAJIMA ³⁾	//	25.3	27.4	29.5	21,600
KARNAUKOV and MOROZOV ⁴⁾	//	23.5	24.9	26.4	16,000
LIANG, BEVER and FLOE ⁵⁾	//	29.3	31.0	32.8	15,500
KUROCHKIN, et al. ⁶⁾	//	26.1	—	—	—
BUSCH and DODD ⁷⁾	//	—	29.8	—	—
KAZINCZY and LINDBERG ⁸⁾	//	—	28.0	—	—
MAEKAWA and NAKAGAWA ⁹⁾	Sampled method	25.6	26.4	27.1	8,000
SCHENCK and WÜNSCH ¹⁰⁾	//	23.2	24.3	25.4	12,400
WEINSTEIN and ELLIOTT ¹¹⁾	SIEVERTS method	25.7	27.4	29.1	17,400
GUNJI, MATOBA and ONO ¹²⁾	//	26.2	27.8	29.4	15,600
BAGSHAW, ENGLEDDOW ¹³⁾ and MITCHELL	//	—	27.7	—	17,400
KATO, FUKUDA and NISHI ¹⁴⁾	//	26.1	27.8	29.5	17,150
Present work	//	26.7	28.4	30.2	17,400

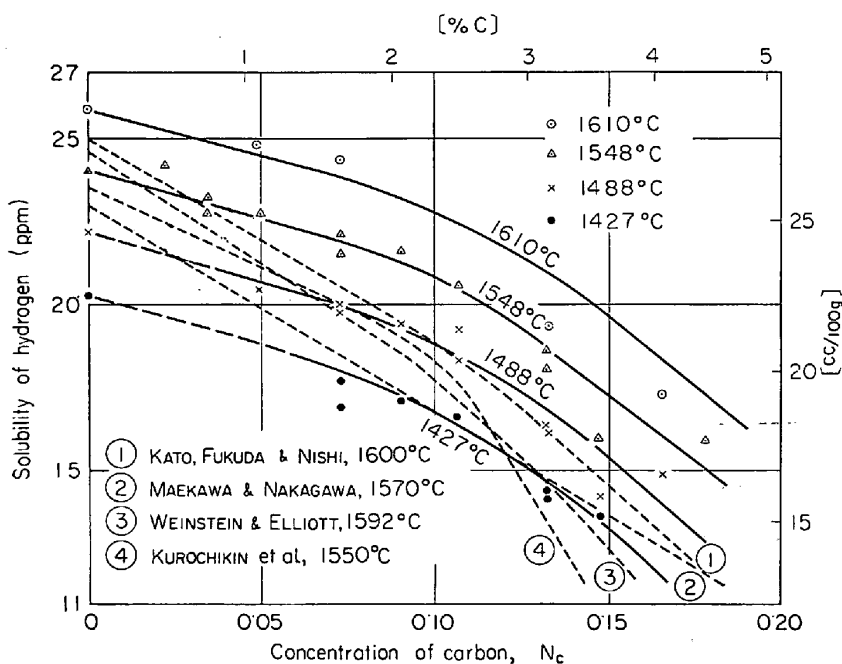


Fig. 5. Solubility of hydrogen in liquid iron-carbon alloys.

のごとくで著者らの測定値は K. T. KUROCHKINら⁶⁾の測定に類似した傾向を示している。

Fig. 6 は溶鉄中水素の活量係数におよぼす炭素の影響を示したもので、実験結果にばらつきはあるが、その影響は温度が低いほど大きい。またその直線関係にある範囲 ($[\%C] < 2\%$, $N_C < 0.1$) の勾配と温度との関係を示せば Fig. 7 のようになり、これらより次式を得た。

$$\frac{\partial \log f_H^{(C)}}{\partial N_C} = 8910/T - 4.38 \dots < 0.1 N_C \dots \dots \dots (5)$$

$$e_H^{(C)} = \frac{\partial \log f_H^{(C)}}{\partial [\%C]} = 414/T - 0.204 \dots \dots < 2\% C \dots \dots \dots (5a)$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_H^{(C)}}{\partial N_C} = 20500/T - 9.30 \dots \dots$$

$$< 0.1 N_C \dots \dots \dots (5b)$$

なお上述の相互作用助係数 $e_H^{(C)}$ の値として前川, 中川⁹⁾, KUROCHKINら⁶⁾は 0.05~0.07 を, WEINSTEIN, ELLIOTT¹¹⁾ および加藤, 福田, 西¹⁴⁾らは 1600°C でそれぞれ 0.06 および 0.053 を提出しており, (5a) 式による著者らの値は実験温度 1427~1610°C の範囲で 0.02~0.04 と低い結果を得た。

4.3 鉄-珪素系溶融合金の水素溶解度

測定結果を Table 5 に示す。Table 5 中星印の溶解は坩堝として石英坩堝を使用したものである。鉄-珪素系溶融合金では珪素含有量が高くなると CaO 坩堝を透過する。そのため 30% 珪素以上はすべて石英坩堝を, また 30% 珪素以下でも CaO 坩堝と比較のため 2. 3 使用してみた。しかし溶鉄中珪素濃度 10% 以上では, 石英坩堝の還元反応も活発ではなく, 上述の鉄-炭素系合金の場合よりむしろ安定した値が得られ, CaO 坩堝および石英坩堝による相違は認められなかった。

鉄-珪素系合金の水素溶解度の測定値を従来の結果と比較すれば Fig. 8 のごとくで, 珪素濃度 31~34% 付近に水素溶解度に最小値を持つ特異な曲線を示しており, H. LIANG, M. B. BEVER, C. F. FLOE⁵⁾ の測定と類似の傾向を示している。最小値の組成はモル分率 (N_{Si}) に換算すれば 0.5 であり鉄-珪素系状態図における金属間化合物に相当する。このような現象は現在の液体論をもつてしては十分な説明は困難であり鉄-珪素系合金の

水素溶解度は各原子間の相互作用だけではなく液体構造をも考慮する必要があるを示唆している。

次に純鉄側を基準にした溶鉄中水素の活量係数におよぼす珪素の影響を示せば Fig. 9 のごとくで、その直線部分の勾配から相互作用係数を求めれば、その温度係数は小さく1427°~1610°Cの範囲で次のようになる。

$$\partial \log f_H^{(S)} / \partial N_{Si} = 1.56 \dots \dots < 0.3 N_{Si} \dots \dots (6)$$

$$e_H^{(S)} = \partial \log f_H^{(S)} / \partial [\%Si] = 0.031 \dots < 20\%Si \dots \dots (6a)$$

$$\epsilon_H^{(S)} = \partial \ln \gamma_H^{(S)} / \partial N_{Si} = 4.1 \dots < 0.3 N_{Si} \dots \dots (6b)$$

なお、本系の相互作用助係数 $e_H^{(S)}$ として、前川、中川⁹⁾は 0.038 また H. LIANG, M.B. BEVER, C. F. FLOE⁵⁾の測定より三本木、大谷¹⁶⁾は 0.027, また加藤、福田、西¹⁴⁾らは0.033を提出しており、ほぼ一致した値が得られている。

4.4 鉄-磷系溶融合金の水素溶解度

鉄-磷系溶融合金の水素溶解度測定結果を Table 6 および Fig. 10 に示す。鉄-磷系における水素溶解度は磷濃度 6% 程度までほぼ直線的に減少し、それ以上高いとさらに大きく曲線的に減少する。磷、水素間にはガス状水化物ホスフィン (PH₃) の生成が副次的反応として考えられるが、本系における測定は再現性もよく、安定した値が得られた。

次に溶鉄中水素の活量係数におよぼす磷の影響を示せば Fig. 11 のごとくであり、この直線部分の勾配より相互作用係数を求めれば 1427°C~1610°C の範囲で温度係数は小さく次のごとくなる。

$$\partial \log f_H^{(P)} / \partial N_P = 0.813 \dots \dots < 0.1 N_P \dots \dots (7)$$

Table 4. Solubility of hydrogen in Fe-C alloys under an atmospheric pressure.

Heat No.	Concentration of carbon		Solubility of hydrogen (cc/100 g)			
	[%C]	N _C	1427 °C	1488 °C	1548 °C	1610 °C
7-18	0.48	0.022	—	—	26.90	—
6-21	0.76	0.034	—	—	25.83	—
6-21	0.76	0.034	—	—	25.31	—
7- 6	1.11	0.050	—	22.58	25.32	27.62
7-14	1.64	0.073	18.69	22.13	23.96	27.13
7-14	1.64	0.073	19.64	21.99	24.65	—
7-27	2.08	0.090	19.00	21.56	24.01	—
7-24	2.50	0.107	19.84	21.38	22.91	—
7-24	2.50	0.107	18.55	20.38	—	—
7-11	3.16	0.132	15.87	18.06	20.04	21.41
7-11	3.16	0.132	15.76	18.15	20.71	—
5- 1	3.56	0.147	13.95	15.78	17.70	—
6-20	4.08	0.165	—	16.58	17.80	19.22

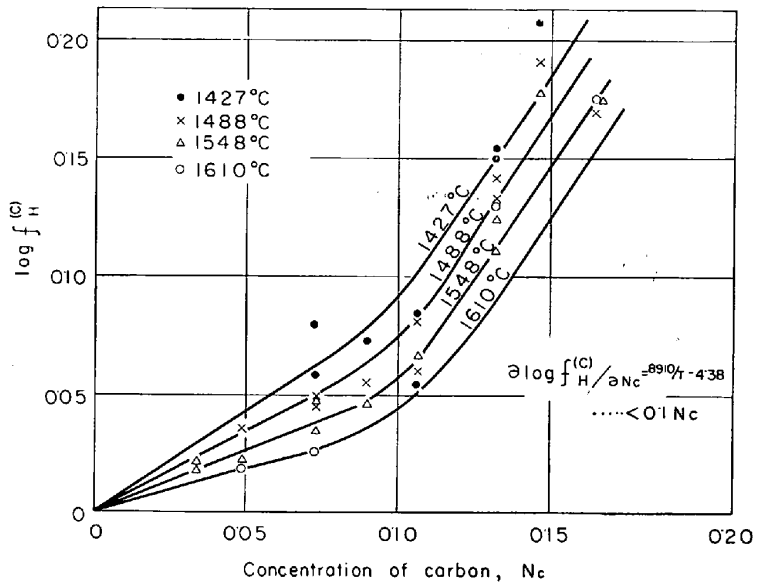


Fig. 6. Effect of carbon on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

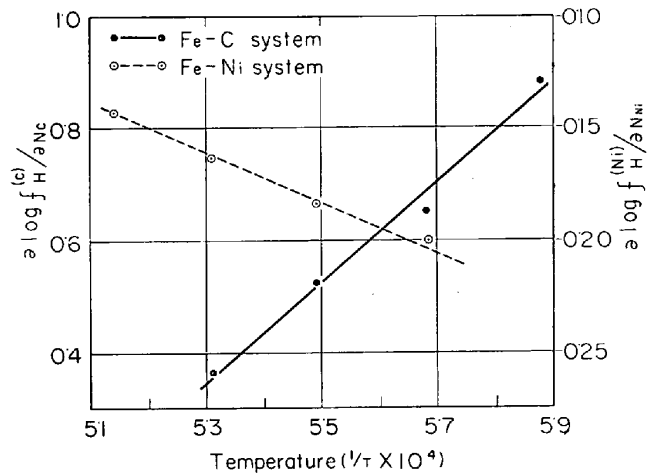


Fig. 7. Temperature dependence on interaction parameter of Fe-C and Fe-Ni systems.

$$e_H^{(P)} = \log f_H^{(P)} / \partial [\% P] = 0.015 \dots \dots < 6\% P \dots \dots (7a)$$

$$\epsilon_H^{(P)} = \partial \ln \gamma_H^{(P)} / \partial N_P = 2.3 \dots \dots < 0.1 N_P \dots \dots (7b)$$

本系に関しては最近 M. WEINSTEIN, J. F. ELLIOTT¹¹⁾により $e_H^{(P)} = 0.011$ なる値が提出されており比較的よく一致している。

4.5 溶融純ニッケルの水素溶解度

溶融ニッケルの水素溶解度測定結果を Table 7 に示した。溶融純ニッケルの水素溶解度は大きく 1675°C 以下では 40~50cc/100 g 程度である。これとほかの測定者との比較を Fig. 12 に示す。著者などの値は、郡司、小野¹⁵⁾の結果に近い値であり次式で示される。

$$\log K_{Ni-H} (= [\%H] / \sqrt{P_{H_2}}) = -939/T - 1.869$$

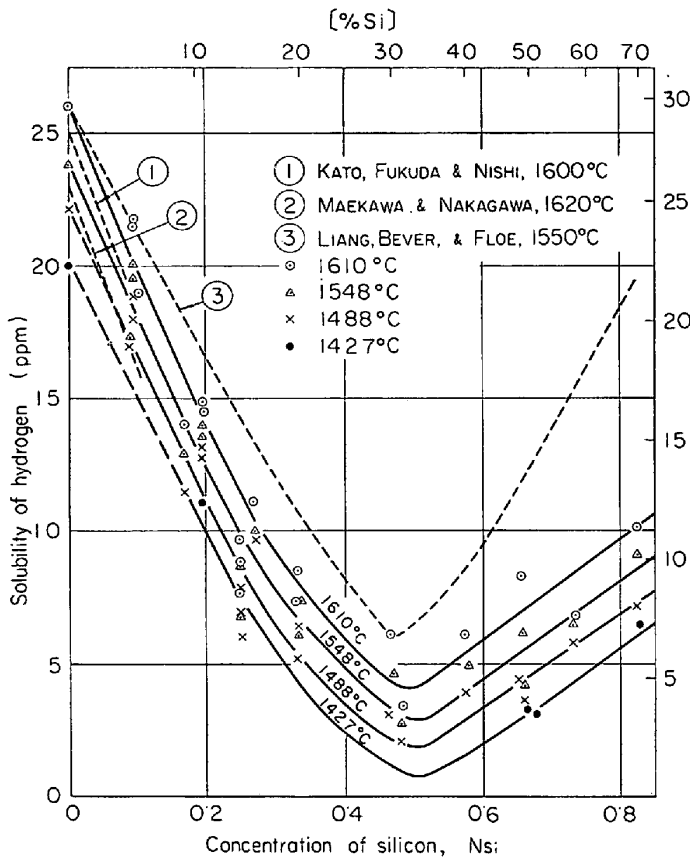


Fig. 8. Solubility of hydrogen in liquid iron-silicon alloys.

Table 5. Solubility of hydrogen in Fe-Si alloys under an atmospheric pressure.

Heat No.	Concentration of silicon		Solubility of hydrogen (cc/100 g)			
	[%Si]	N_{Si}	1427 °C	1488 °C	1548 °C	1610 °C
10-26*	4.74	0.090	—	17.88	19.38	20.90
8-22	5.05	0.096	—	21.12	22.51	24.15
8-22'	5.05	0.096	—	20.06	21.97	23.94
10-20*	9.27	0.169	—	12.99	14.50	15.93
7-31	10.9	0.196	12.55	14.50	15.36	16.27
7-31'	10.9	0.196	—	14.96	15.83	16.74
5-09*	14.3	0.250	—	8.69	9.90	11.01
10-19	14.5	0.252	—	7.06	7.92	8.69
10-19'	14.5	0.252	—	7.96	—	9.98
8-24	15.6	0.269	—	10.89	11.56	12.59
10-18*	20.0	0.333	—	5.98	7.27	8.45
10-23*	20.3	0.336	—	7.42	8.55	9.68
10-16*	30.6	0.468	—	3.94	5.61	7.16
5-08*	31.7	0.480	—	2.35	2.76	3.58
10-13*	43.4	0.577	—	4.87	5.94	7.16
10-11*	49.2	0.658	3.77	5.19	7.39	9.59
5-07*	50.0	0.666	3.89	4.19	4.63	—
10-17*	58.7	0.737	—	6.93	7.44	7.95
10-03*	72.8	0.830	7.51	8.36	10.07	11.60

The silica crucible was used in the heats marked with asterisk

$$\dots\dots\dots (8)$$

$$\Delta G_{Ni-H} = 4300 + 8.55T \dots\dots\dots (8a)$$

$$\Delta H_{Ni-H} = 8600 \pm 200 \text{ cal/g mole} \dots\dots\dots (8c)$$

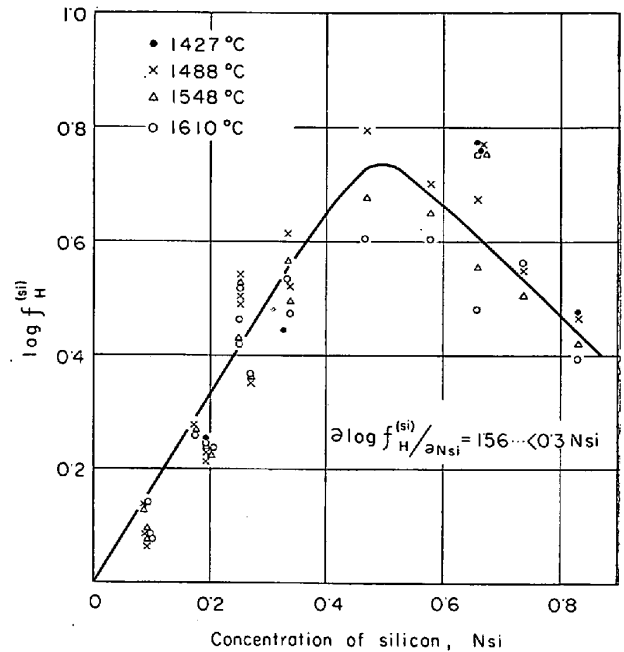


Fig. 9. Effect of silicon on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

Table 6. Solubility of hydrogen in Fe-P alloys under an atmospheric pressure.

Heat No.	Concentration of phosphorus		Solubility of hydrogen (cc/100 g)			
	[% P]	N_P	1427 °C	1488 °C	1548 °C	1610 °C
9-30	0.97	0.017	—	—	25.42	27.19
9-28	2.00	0.036	—	24.35	26.46	28.07
9-28	2.00	0.036	—	—	25.10	27.18
9-20	3.63	0.064	—	20.55	22.75	24.90
9-22	3.63	0.064	19.25	23.49	25.05	—
9-22	3.63	0.064	—	21.75	24.03	25.53
9-22	3.63	0.064	—	21.95	23.31	24.82
9-18	4.38	0.076	20.34	21.80	23.34	24.82
9-18	4.38	0.076	18.85	20.32	21.78	—
9-15	5.33	0.092	19.40	21.12	22.50	24.02
9-15	5.33	0.092	19.52	21.03	22.52	—
9-13	7.40	0.126	16.71	18.21	19.59	20.81
9-13	7.40	0.126	16.69	17.89	19.70	—
9-11	8.99	0.151	16.90	17.99	18.74	20.26
9-11	8.99	0.151	14.36	16.18	17.49	—
9-07	10.2	0.170	14.76	15.82	16.96	18.05
8-31	11.5	0.190	11.95	12.73	13.68	14.66
8-31	11.5	0.190	—	11.59	12.53	—

4.6 鉄-ニッケル系溶融合金の水素溶解度

鉄-ニッケル系溶融合金の水素溶解度測定結果を Table 7 および Fig. 13 に示す。鉄-ニッケル系合金の水素溶解度はニッケル添加により比較的単調に増加し、ニッケル濃度 60~70% 付近より幾分その勾配が大きくなる。本系に関する水素溶解度については T. BUSCH, R. A. DODD⁷⁾, 郡司, 的場, 小野¹²⁾ および低濃度範囲については前川, 中川⁹⁾; M. WEINSTEIN, J. F. ELLIOTT¹¹⁾らの測定があるが, Fig. 13 よりわかるように本

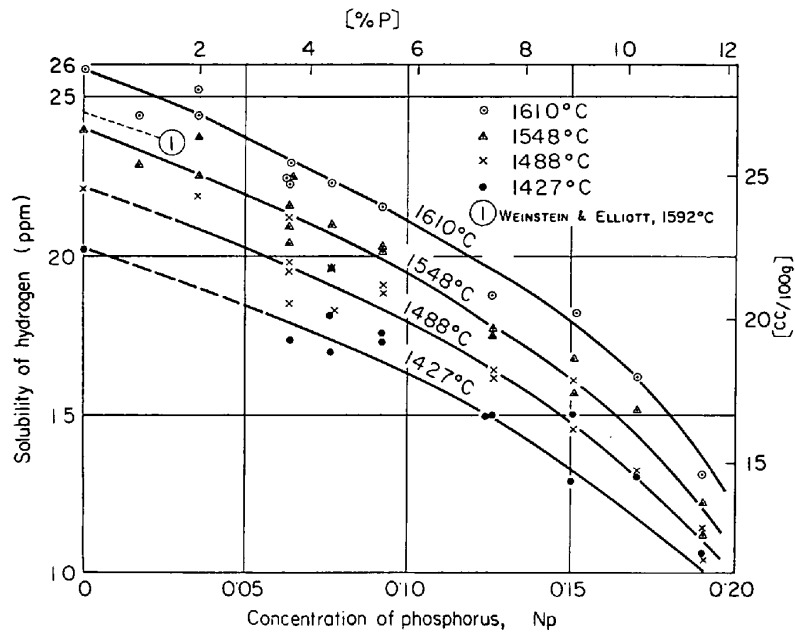


Fig. 10. Solubility of hydrogen in liquid iron-phosphorus alloys.

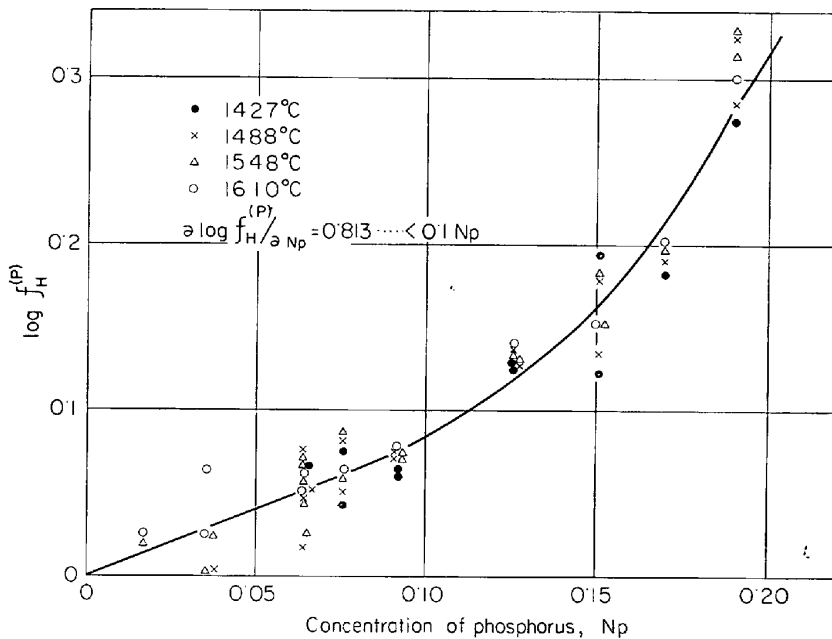


Fig. 11. Effect of phosphorus on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

研究における測定結果は、的場、郡司の結果に類似した傾向を辿って変化している。

次に純鉄側を基準にして求めた溶鉄中水素の活量係数におよぼすニッケルの影響を示せば Fig. 14 のごとくである。本系における測定は安定した値が得られ、再現性もよく、相互作用係数の温度依存性はあまり大きくないが明瞭な差異が認められた。これを示せば Fig. 7 のごとくで次の関係式が得られる。

$$\partial \log f_H^{(N)} / \partial N_{Ni} = -1100/T + 0.420 \dots < 0.5 N_{Ni}$$

$$\dots \dots \dots (9)$$

$$e_H^{(N)} = \partial \log f_H^{(N)} / \partial [\%Ni] = -10.4/T + 0.0040 \dots < 50\%Ni \dots \dots (9a)$$

$$e_H^{(N)} = \partial \ln \gamma_H^{(N)} / \partial N_{Ni} = -2520T + 0.915 \dots < 0.5 N_{Ni} \dots \dots (9b)$$

上記の相互作用助係数はこの測定温度範囲で $e_H^{(N)} = -0.0014 \sim -0.0019$ となるが、この値として郡司、的場、小野¹²⁾は -0.0018 、T. BUSCH, R. A. DODD⁷⁾は -0.0005 、M. WEINSTEIN, J. F. ELLIOTT¹¹⁾は 0.000 と小さ

い値を、また前川, 中川⁹⁾は -0.019 と異常に大きい値を提出している。

同様の考え方により溶融鉄—ニッケル系合金について純ニッケル側を基準にして, 溶融ニッケルの水素溶解度におよぼす鉄添加の影響を Fig. 13 の結果より求めれば次の結果が得られる。

$$\partial \log f_{\text{H}}^{(i)} / \partial N_{\text{Fe}} = 0.26 \dots \dots \dots$$

(in liquid nickel alloys) $\dots < 0.2 N_{\text{Fe}} \dots \dots (10a)$

$$\partial \log f_{\text{H}}^{(i)} / \partial [\% \text{Fe}] = 0.0027 \dots \dots \dots$$

(in liquid nickel alloys) $\dots < 20\% \text{Fe} \dots \dots (10b)$

5. 結 言

以上 2, 3 の添加元素を含む 2 元系鉄合金の溶融状態における水素溶解度を測定したが, これより相互作用助係数を求め, ほかの研究者との比較を Table 9 に示す。

終りに当たり, 本研究遂行に協力した工学士吉井等, 黒岩恭而および京極武氏に深く感謝します。

文 献

- 1) A. SIEVERTS (Mit Krumbhaar and Jurisch): Zeitschr f. Physik Chemie, **A77** (1911), p. 591

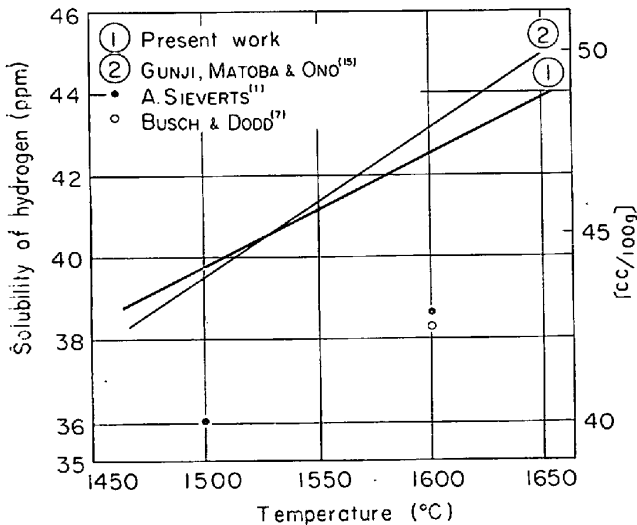


Fig. 12. Effect of temperature on the solubility of hydrogen under 1atm. pressure in liquid nickel.

- 2) A. SIEVERTS, G. ZÖPF and H. MORITZ: Zeitschr f. Physick. Chemie, **A183** (1939), p. 19
 3) 矢嶋忠和: 鉄と鋼, **30** (1945), p. 221
 4) M. M. KARNAUKOV and A. N. MOROZOV: Izvest. Akad SSSR Otdel Tekhn, Nauk. Dec (1948) L845
 5) H. LIANG, M. B. BEVER and C. F. FLOE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., **167** (1946), p. 395
 6) K. T. KUROCHKIN, P. E. NIZHL'SKII and P. V. UMRIHIN: Izvest. Akada. Nauk SSSR Otdel

Table 7. Solubility of hydrogen in liquid nickel under an atmospheric pressure.

Heat No.	Solubility of hydrogen (cc/100 g)			
	1488°C	1548°C	1610°C	1672°C
1-23	44.08	—	46.97	—
1-31	44.78	—	47.88	—
1-31	—	—	47.83	—
3-06	44.36	45.91	—	—
3-06	44.06	45.86	48.01	49.74
6-07	43.37	45.37	47.58	49.59
5-02	43.54	45.40	46.81	49.17

Table 8. Solubility of hydrogen in Fe-Ni alloys under an atmospheric pressure.

Heat No.	Concentration of nickel		Solubility of hydrogen (cc/100 g)			
	[%Ni]	N_{Ni}	1488 °C	1548 °C	1610 °C	1672 °C
11-01	9.9	0.095	—	26.87	29.19	31.28
11-01	9.9	0.095	—	27.52	29.73	—
2-17	20.2	0.194	—	29.50	31.32	33.13
2-17	20.2	0.194	—	27.97	30.18	—
2-18	29.6	0.286	—	30.74	32.50	34.25
2-18	29.6	0.286	—	30.91	—	33.89
3-01	49.7	0.485	31.74	33.60	35.84	37.61
3-01	49.7	0.485	29.61	31.38	33.54	35.51
2-22	68.7	0.676	34.57	36.39	38.37	40.10
2-22	68.7	0.676	34.27	—	38.93	—
2-24	79.2	0.784	40.67	41.87	43.77	—
2-24	79.2	0.784	35.91	37.97	40.25	—
2-28	83.1	0.824	38.99	41.28	43.62	—
2-28	83.1	0.824	39.43	—	43.08	—
2-26	89.2	0.887	38.21	40.15	42.21	44.08
2-26	89.2	0.887	38.16	40.21	42.76	44.37

Table 9. Interaction parameter of hydrogen in liquid iron at 1600°C, $e_{\text{H}}^{(i)}$.

Alloying element	Present work		WEINSTEIN and ELLIOTT ¹¹⁾	MAEKAWA and NAKAGAWA ⁹⁾	Others
	$\epsilon_{\text{H}}^{(i)}$	$e_{\text{H}}^{(i)}$			
C	0.868	0.017	0.060	0.050	0.05~0.07 ⁸⁾ , 0.053 ¹⁴⁾
Si	3.59	0.031	—	0.038	0.027 ⁵⁾¹⁶⁾ , 0.033 ¹⁴⁾
P	1.87	0.015	0.011	—	—
Ni	-0.385	-0.0016	0	-0.019	-0.0018 ¹²⁾ , 0.0005 ⁷⁾

$$\epsilon_{\text{H}}^{(i)} = \partial \ln f_{\text{H}}^{(i)} / \partial N_{\text{H}}, \quad e_{\text{H}}^{(i)} = \partial \log f_{\text{H}}^{(i)} / \partial [\%i]$$

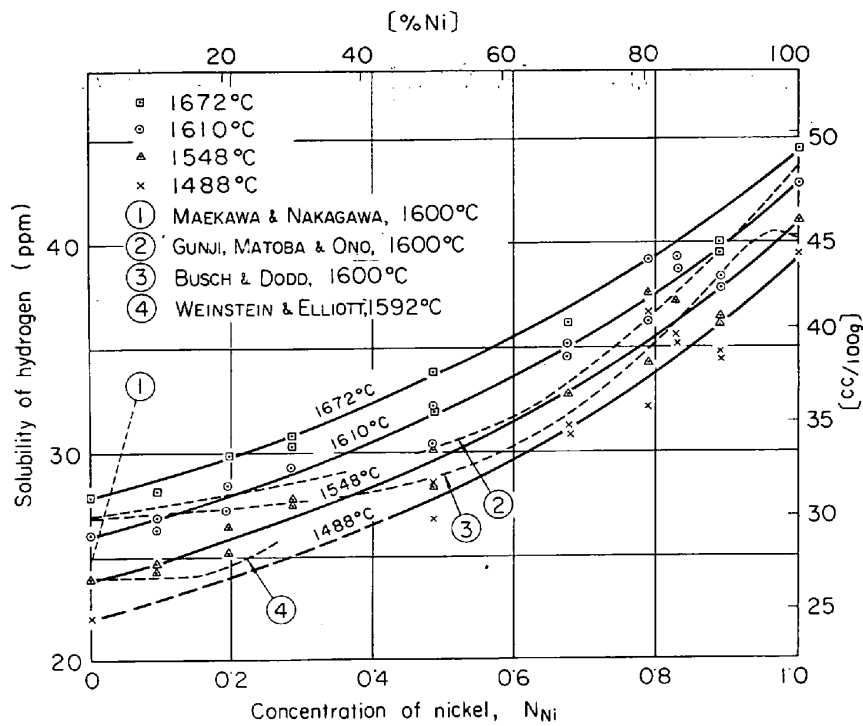


Fig. 13. Solubility of hydrogen in liquid iron-nickel alloys.

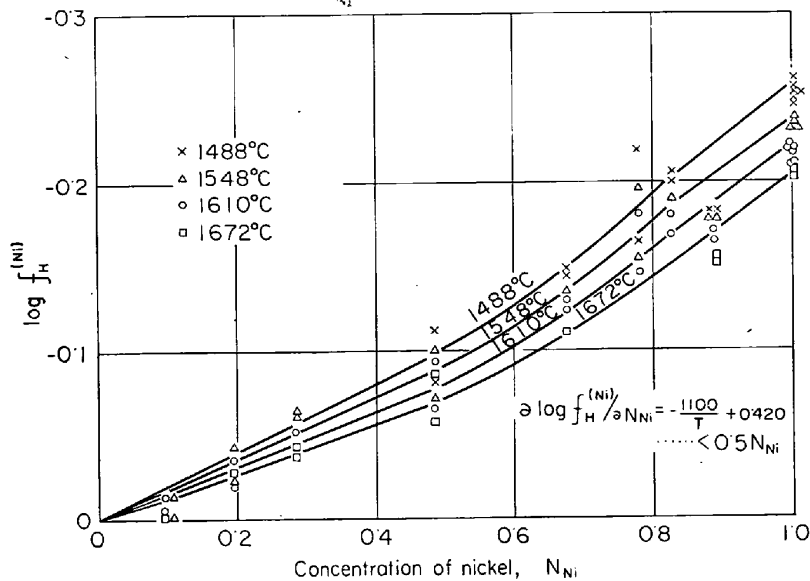


Fig. 14. Effect of nickel on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

- Tekhn. Nauk Feb. (1957), p. 19
- 7) T. BUSCH and R. A. DODD: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218(1960), p. 488
 - 8) F. DE KAZINCZY and O. LINDBERG: Jernkont Ann, 144 (1960), p. 288
 - 9) 前川, 中川: 日本金属学会誌, 28 (1964), p. 59
 - 10) H. SCHENCK and H. WÜNSCH: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 779
 - 11) M. WEINSTEIN and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 382
 - 12) 郡司, 的場, 小野: 日本金属学会誌, 28 (1964) p. 58
 - 13) T. BAGSHAW, D. ENGLEDDOW and A. MITCHELL: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 203 (1965), p.160
 - 14) 加藤, 福田, 西: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1830
 - 15) 的場, 郡司, 小野: 日本學術振興會, 19委-6221 (1961)
 - 16) 三本木, 大谷: 日本學術振興會, 19委-6078 (1960)
 - 17) Smithsonian Physical Table, 9th (1954)