

70554 溶融鉄合金の水素溶解度*

加藤 栄一**・福田 重美***

相山 隆安***・古川 武****

Solubility of Hydrogen in Liquid Iron Alloys

Eiichi KATO, Shigeyoshi FUKUDA,

Takayasu SUGIYAMA, and Takeshi FURUKAWA

Synopsis:

The solubility of hydrogen in liquid pure iron and liquid binary iron alloys has been measured by Sieverts' method and by the sampled method.

By Sieverts' method the solubility of hydrogen in liquid Fe-C-Si alloys has also been measured.

The results obtained by Sieverts' method are summarized as follows:

(1) Solubility of hydrogen in liquid pure iron:

$$\log [\%H] = -1.874/T - 1.601 \quad (T : 1843 \sim 2013^\circ\text{K})$$

(2) Interaction parameter in liquid binary iron alloys:

$$e_{\text{H}}^{\text{Al}} = +0.0092 \quad (\text{Al} < 6\%, 1550 \sim 1650^\circ\text{C}) \quad e_{\text{H}}^{\text{Mo}} = +0.0048 \quad (\text{Mo} < 5\%, 1550 \sim 1600^\circ\text{C})$$

$$e_{\text{H}}^{\text{C}} = +0.053 \quad (\text{C} < 2\%, 1450 \sim 1650^\circ\text{C}) \quad e_{\text{H}}^{\text{S}} = +0.017 \quad (\text{S} < 1\%, 1550 \sim 1600^\circ\text{C})$$

$$e_{\text{H}}^{\text{Cr}} = -0.0022 \quad (\text{Cr} < 20\%, 1550 \sim 1650^\circ\text{C}) \quad e_{\text{H}}^{\text{Si}} = +0.033 \quad (\text{Si} < 2.5\%, 1550 \sim 1600^\circ\text{C})$$

(3) The experimental results on activity coefficients of hydrogen in liquid Fe-C-Si alloys are in rather good agreement with the values calculated by using Wagner's equation than those obtained by the graphical method.

The solubility of hydrogen obtained by the sampled method shows the satisfactory agreement with the value obtained by Sieverts' method in the case of Fe-Cr, Fe-Mn and Fe-Mo alloys, but distinct difference is shown in Fe-S alloys.

(Received July 23, 1969)

1. 結 言

鉄鋼中に含まれる水素は気泡、錆の発生、水素脆性などの原因となる。これらの原因は解明するための基礎資料となる溶融鉄合金の水素溶解度は重要であり、古くはSIEVERTSをはじめとして多くの研究者により研究されてきた^{1)~13)}。この水素溶解度測定法には Sieverts 法あるいは Hot-volume 法と呼ばれている方法と、試料採取法と呼ばれている方法の二種類があるが、今まで行なわれた溶融鉄合金の水素溶解度の測定は、その大半が Sieverts 法で行なわれ、試料採取法による測定はきわめて少ない。またこの両者による測定値の間に大きな差のある場合もあるが、次に述べるような理由から必ずしも Sieverts 法による結果のほうが正しいとは断定できないよう思われる。

すなわち測定誤差の原因として Sieverts 法では、(1) Hot-volume 測定のための不活性ガスと水素との熱伝導度の差により測定精度に限界がある。(2) 反応容器内の

蒸着金属による水素の吸収および熱的状況の変化。(3) 坩堝あるいは金属中の合金元素と水素との反応による不純ガスの発生、などがあり、これらに対して試料採取法では上記(1)(2)の原因による誤差は生じないが、(1) 溶融金属表面の水素圧力の変動、とくに水素を不活性ガスで稀釈したときの分圧の変動。(2) 試料採取時および水素分析までの保存中の水素の逸出。(3) 試料中の水素の定量方法および Sieverts における上記(3)と同じ原因による誤差が考えられる。

本研究においては Sieverts 法と試料採取法との測定結果に大きな差異のある Fe-Al 系、Fe-Cr 系、Fe-Mo 系、Fe-S 系について、上記の2つの方法による測定を試みた。また Fe-Mn 系も上記2つの方法による測定結

* 昭和40年10月、41年4月、43年4月本会講演大会にて発表

** 早稲田大学理工学部 工博

*** 富士製鉄(株)

**** 早稲田大学理工学部 大学院

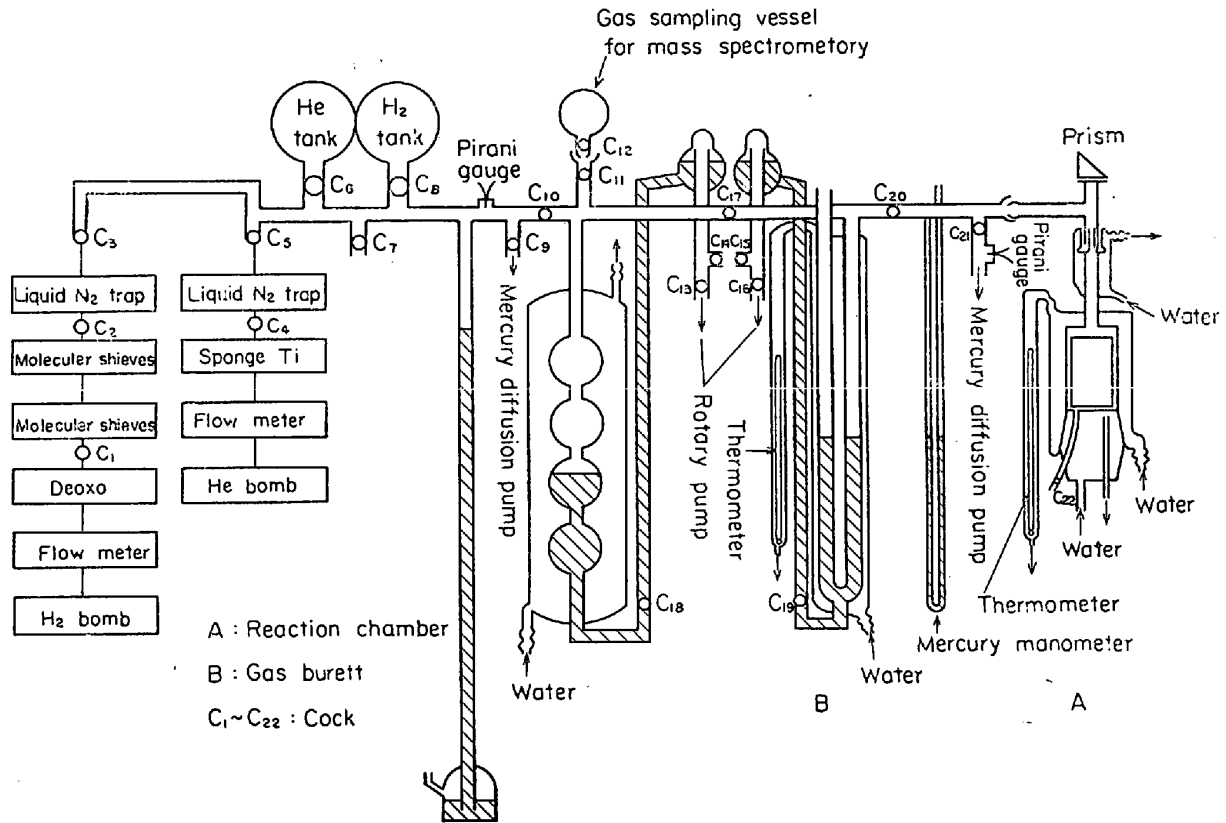


Fig. 1. Schematic diagrams of experimental apparatus for Sieverts' method.

果が異なっているが、これについては試料採取法による測定を行なった。

以上の系のほかに、鉄合金としてとくに重要な Fe-C 系, Fe-Si 系についての測定を Sieverts 法によつて行なった。

Fe-C 系合金については、従来あまり測定されていない過共晶組成の合金についても測定を行なった。このような系や Fe-S 系においては Sieverts 法によつて測定を行なう場合、CH₄, CO, H₂S などの発生によつて測定結果に誤差を生じる可能性もあるので反応容器内のガスを質量分析計を用いて分析した。また今まで熔融鉄三元合金の水素溶解度の測定結果は報告されていないが、今回はいくつかの Fe-C-Si 系合金について測定を行ない、WAGNER²⁶⁾ あるいは LANGENBERG²⁷⁾ の方法による計算値との比較を行なった。

2. 実験方法

2-1 Sieverts 法

2-1-1 実験装置

Sieverts 法の問題点を検討し改善した装置を用いて測定を行なった。Fig. 1 にその概略を示した。装置は反応管、ガス発生部分、ガス量測定装置、排気装置の各部よりなり、また測定ガス中への不純ガスの混入、発生の

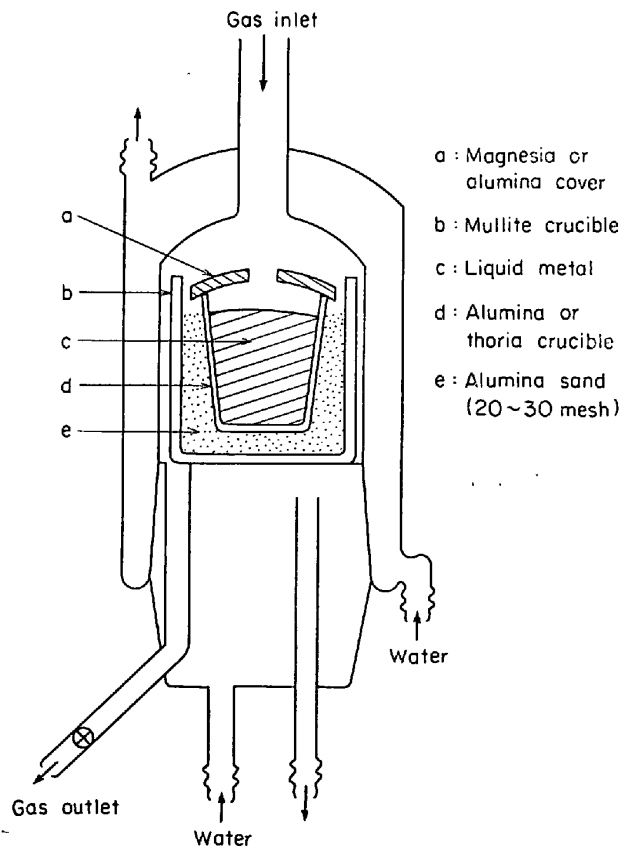


Fig. 2. Reaction chamber.

Table 1. Chemical composition of iron used in Sieverts' method.

Component	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	Cu	O
Content (%)	0.01	0.02	0.03	0.010	0.012	0.04	0.02	0.001	0.03	0.008~0.016

有無を質量分析にて調べられるようにした。

反応管は Fig. 2 に細部を示した。これは外径52 mm 内径 37 mm の水冷式二重壁透明石英製であり、またガス定量部との接続部には Fig. 1 に示したように長さ 8 cm にわたって冷却水を通し、反応管内の高温になる部分をできるだけ小さくするようにした。溶解坩堝は一部の測定を除いて再結晶アルミナ坩堝 (Morgan 社製, 上底外径 24 mm, 下底外径 19 mm, 高さ 27 mm) を用い、Cを含む合金の測定においてはトリア坩堝 (Norton 社製, 上底外径 25.5 mm, 下底外径 16.5 mm, 高さ 25.5 mm) を用いた。この溶解坩堝をムライト坩堝に入れ、その間に 20~30 mesh のアルミナ粒を充填し、さらにマグネシアの蓋を上部に置いた。

試料の温度は反応管上部の小穴より光高温計にて測定した。その補正は純鉄の熱分析を行ない、Wien の放射則から見掛けの温度と真の温度との関係を求めた。

試料の加熱、溶解は出力 5 kVA の真空管式高周波誘導炉を用いた。

2.1.2 供試料

測定に用いた純鉄は真空アーク溶解したもので、化学分析値を Table 1 に示した。これを円錐台状に切削加工して用いた。

合金成分の添加には、Cについては 5.14%, Al については 47% および S については 22% をそれぞれ含有した合金を溶製して添加用の母合金とした。また Si は低酸素の金属けい素 (99.2%Si) を用い、Mo は 99.98% の棒状のものを、Cr は 99.8% の電解クロムを使用した。これを適宜、上記の純鉄に加え、1回の溶解試料は約 45 g とした。

2.1.3 実験操作

おもな操作は試料の脱ガス、水素脱酸、Hot-volume の測定および H₂ 導入量の測定であり、ふつう 1回の測定に 6~8 hr を要した。

まず試料を 1100°C に加熱し真空脱ガスを行なった。この脱ガスの完了はピラニゲージにて確認した。ついで H₂ 気流中 (0.7~1.0 l/min) にて徐々に加熱し、溶落後約 60 min そのまま H₂ を流して水素還元を行なった。なお Cr を含む合金の測定の際には添加 Cr 量に応じて水素還元時間を延長し、最も長くて 150 min 水素還元を行なった。還元終了後、10⁻³ Torr 以下に排気し、He

にて Hot-volume を求めた。測定は低温より始め、種々の温度における値を求め、最後に低温にて再び測定を行なつて実験値の確認を行なった。なお最初と最後の測定値の間に 0.5 cm³ 以上の差がある場合には再度測定を行なった。Hot-volume は測定温度において 26~29 cm³ であり、これは従来報告されている SIEVERTS 法の装置の中で最小であつた。

次に He を排気し、Hot-volume の測定と同じ方法で H₂ 導入量を求めた。He は溶鉄に吸収されないで、これらの値の差から水素溶解度を求めることができる。

Sieverts 法における問題点として金属の蒸発があるが、脱ガスは固体状態で十分に行ない、真空処理時間は融点直上でできる限り短時間に押えた結果、蒸発量は試料の 2% 以下であつた。ただし Fe-Cr 合金においてはほとんどが 2~3% の蒸発量があつた。また反応管の冷却水の変動は 2°C 以下であり、ガスビュレットの冷却水の変動は 0.3°C 以下であつた。

2.2 試料採取法

2.2.1 実験装置

(1) 溶解装置

溶解装置は試料溶解部とガス導入系とからなり、Fig. 3 に溶解部の詳細を示した。試料の溶解には出力 20kVA のタンマン炉を用いた。Fig. 3 に示すように坩堝は二重とし、内坩堝は焼結アルミナ坩堝 (内容積 40 cm³, 日本化学陶業製)、外坩堝はムライト坩堝を用い、両坩堝の間には 20~30 mesh のアルミナ粒を充填した。

ガス導入系はガスボンベ、流量計、導入管からなり、おのおのの接続はプラスチック・チューブを用いた。溶鉄と平衡させるために導入したガスは、H₂ と Ar の流量の比率を所定の値とした混合ガスで溶解部へのガス導入管は二本用い、一本は溶鉄に吹き込むためのもので、外側にニクロム線を巻きアルミナセメントで保護したアルミナ管 (内径 4 mm, 外径 6 mm, 長さ 600 mm) を用いた。他の一本は坩堝の周囲を同組成のガスで包む目的で炉底から挿入した。ガス流量の測定に用いた流量計は、ガラスの U 字管に流動パラフィンを入れた U 字管型流量計で、これをそれぞれのガスについて補正して用いた。ガス流量を測定できる範囲は Ar 用で 0.80~2.70 l/min であつた。H₂ 用で 0.180~0.300 l/min であつた。

なお、純鉄および Fe-S 系の実験では混合ガス導入系

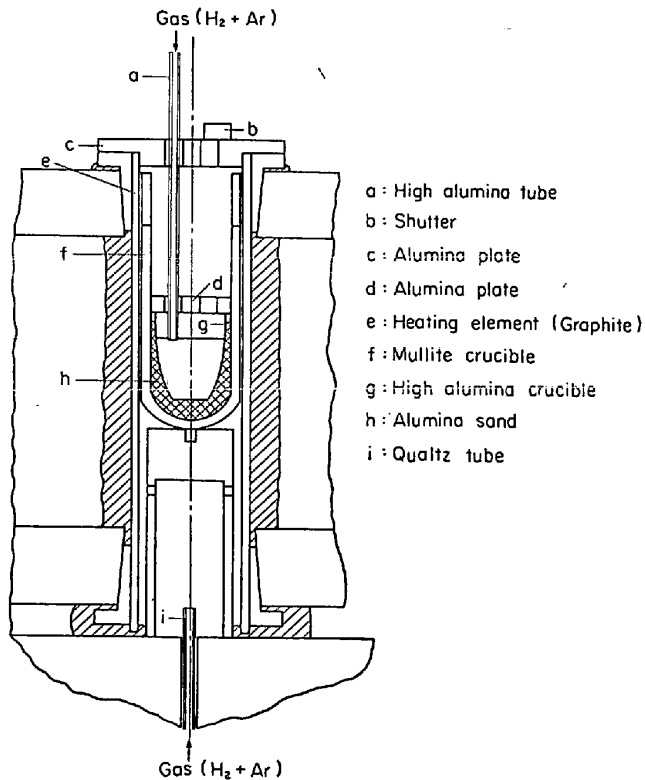


Fig. 3. Melting apparatus for sampled method.

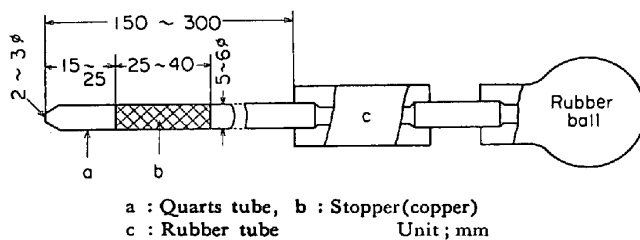
a : Quartz tube, b : Stopper(copper)
c : Rubber tube Unit; mm

Fig. 4. Sampler.

にドライアイス-アセトンのトラップを設け、混合ガスの脱水を行なった。

(2) 試料採取器

水素分析試料の採取には Fig. 4 に示すような内径約 5 mm の不透明石英管に銅製金網をはさんだストッパーをつけ、ゴム球で吸い上げるようにした採取器を用いた。ストッパーは冷し金の役目も兼ねるので、熱伝導度が大きく、またある程度の強度を持たせるために Cr を約 1% 含む銅の丸棒 (直径 4 mm, 長さ 3~5 cm) を用いた。

(3) 水素分析装置

試料中の水素の定量に用いたはず 溶融-パラジウム管法の水素分析装置は、一部改良したところを除いて従来報告されているもの¹⁹⁾と全く同じであるので詳細は省略する。改良したところは試料を装置内に入れる部分である。本実験で得られた試料においてはパイプの発生を防

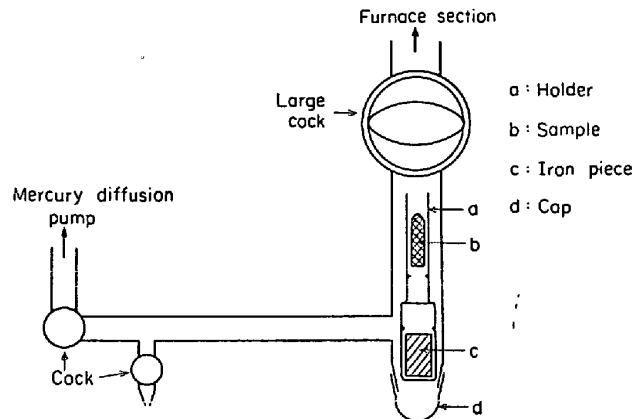


Fig. 5. Charging device for samples into the tin-fusion apparatus.

止することができず、このパイプが外部に通じている場合がほとんどであったので、このような試料を従来のように水銀リフトを用いて分析装置内に入れることは危険であり、また時間も要するので水素の常温放出量が大きな実験誤差となってくる。このため Fig. 5 に示すような装置を分析装置に取り付けた。Fig. 5 に示した装置においてホルダー (a) にまず試料を図に示したように挿入し、キャップ (d) を外して装置内にホルダーを入れ、キャップをはめてから装置内を水銀拡散ポンプにて排気し、真空炉の部分と同じ圧力になってから大きなコックを開き、ホルダーの先を真空炉側に入れ、磁石を用いて試料を取り出し、ホルダーをもとの位置に戻してから大きなコックを閉じ、そののち試料を炉中に投下した。これによる結果は非常に良好で、試料を装置内に送り込むのに要する時間は水銀リフトを使用したときに比べてかなり短縮され、また操作も比較的簡単であった。空実験値も水銀リフトを使用したときと全く変わらなかった。

2.2.2 供試料

本実験に使用された純鉄は市販の電解鉄で純度は 99.9% である。また合金成分として添加する材料の純度は、Mo は 99%, Cr は 99.3%, Mn は 99.9% で S は試薬の特級を用いた。H₂ ガスおよび Ar ガスは純度がそれぞれ 99.9%, 99.99% のものを用い、露点はドライアイス-アセトンのトラップを使用しない場合でともに -35°C であった。

2.2.3 実験操作

(1) 溶解および試料の採取

前述の装置を用い、H₂ 気流中 (2~2.5 l/min) にて Fe を溶解し、必要に応じて合金成分を添加し、溶湯の全重量を約 200 g にした。溶落後そのまま H₂ を流し温度を 1600°C に保ちつつ 60 min 水素還元を行なった。次に H₂ および Ar の流量をそれぞれ 0.230 l/min,

2.30 l/min として水素分圧を 1/11 atm とした混合ガスを導入した。溶湯温度は Pt-Pt·Rh 熱電対を用いて測温し 1600±10°C に保った。なお合金成分として Mn および S はこの時期に試料採取孔を通じて添加した。混合ガス導入後、導入管のアルミナ管を約 1000°C に加熱して熱拡散による混合ガスの熱分離をできるだけ防止した。また導入管はその先端を溶鉄中にわずかに浸漬し、常に一定水素分圧のガスが溶鉄と接触するようにした。

混合ガスを流してから 30~60 min 後、3~10 min ごとに溶鉄の一部を坩堝底より 2 cm のところで前述した採取器にて吸い上げた。採取は Fig. 3 に示した外蓋と内蓋の試料採取兼測温用の直径 10 mm の穴を通じて行なつた。なお予備実験の結果、溶鉄が雰囲気と平衡に達する時間は $P_{H_2}=1/11$ atm の場合の水素吸収においては、約 3 min でほぼ平衡に達した。採取した試料はただちに 10% 食塩水中で急冷した。このとき水中で石英管をヤットコで割つて試料をつかみ出し、激しく攪拌してできるだけ速やかに室温まで冷却した。冷却剤として食塩水を採用したのは、食塩水の冷却能が純水より大きいとされているためである²⁰⁾。さらにこの試料をドライアイス—アセトン中で急冷し、できるだけ試料からの水素の放出を押えた。なお溶鉄からの試料吸い上げ開始による食塩水につけるまで約 3 sec を要し、ドライアイス—アセトン中に急冷するまでに要した時間は 30 sec 以内であつた。

試料 1 個の重量は 2~4 g であり、採取した試料は水素分析を行なうまでの間、ドライアイス—アセトンまたは液体窒素中に保存した。なおドライアイス—アセトン中に保存した場合は 24hr 以内に分析した。

(2) 水素分析操作

採取した水素分析試料は試料内の水素の偏析による誤差を防ぐために全量を分析した。すゞ浴は試薬 1 級すゞを用い、脱酸剤として高純度粉末シリコン(99.9%)を約 1% 添加し、出力 2 kVA の真空管式高周波誘導炉により 1150°C に保った。

試料を常温に戻してから分析開始までの所要時間は 10 min 前後であり、このうち真空中に置く時間は約 5 min であつた。なお本実験の純鉄試料における真空保存の場合の常温放出水素量を測定した結果、10 min で 3.5~6.5%、1 hr で 16~23% あつた。

3. 実験結果および考察

溶融純鉄に水素が溶解する場合には Sieverts の法則の成立つことが知られており、その反応式および平衡定数 K は次式で与えられる。

$$1/2 \cdot H_2(\text{gas}) = \underline{H}(\text{in liquid pure iron}) \quad \dots (1)$$

$$K = a_H / \sqrt{P_{H_2}} = f_H^{(H)} \cdot [\%H] / \sqrt{P_{H_2}} \quad \dots (2)$$

- a_H : 溶鉄中の水素の活量
- $f_H^{(H)}$: 溶鉄中の水素の活量係数
- $[\%H]$: 溶融純鉄の水素溶解度 %
- P_{H_2} : 平衡水素分圧 atm

ここで水素の活量の基準を無限稀薄溶液にとり、測定範囲内で Henry の法則が成立すれば $f_H^{(H)}=1$ とみなされるから(2)式は

$$K = [\%H] / \sqrt{P_{H_2}} \quad \dots (3)$$

となる。

同様に i 成分を含む溶融鉄合金の水素溶解度 $[\%H']$ とすると平衡定数 K は下のようになる。

$$1/2 \cdot H_2(\text{gas}) = \underline{H}(\text{in liquid iron alloy}) \quad \dots (4)$$

$$K = a_H / \sqrt{P_{H_2}} = f_H^{(H)} \cdot f_H^{(i)} \cdot [\%H'] / \sqrt{P_{H_2}} \quad \dots (5)$$

上述のとおり $f_H^{(H)}=1$ であり、また $f_H^{(H)}$ は水素の活量係数におよぼす i 成分の影響であり、(3)式と(5)式より次式が成立する。

$$\log \cdot f_H^{(i)} = \log [\%H] - \log [\%H'] \quad \dots (6)$$

さらに i 成分と水素の溶解度との関係を示す相互作用助係数 $e_H^{(i)}$ は次式で与えられる。

$$e_H^{(i)} = \partial \cdot \log f_H^{(i)} / \partial [\%i] \quad \dots (7)$$

相互作用母係数は下式を用いて算出した²¹⁾²²⁾。

$$\epsilon_H^{(i)} = 230 \cdot \frac{M_i}{55 \cdot 85} \cdot e_H^{(i)} + \frac{55 \cdot 85 - M_i}{55 \cdot 85} \quad \dots (8)$$

M_i : i 成分の原子量

3.1 溶融純鉄の水素溶解度

Sieverts 法により測定した結果を従来の研究と比較して Fig. 6 に示した。1600°C における溶解度は 27.8 cc/100 g (25.0 ppm) であり、矢嶋³⁾、KAZINCZY and LINDBERG⁸⁾、WEINSTEIN, and ELLIOTT¹¹⁾、郡司, 的場, 小野¹³⁾、BAGSHAW, ENGLEDDOW, and MITCHELL¹⁴⁾、長崎, 染野, 門井¹⁵⁾の値とほとんど一致しており、的場, 不破, 萬谷, 野崎, 小野¹²⁾の値にも近い。

実験結果から(1)式の平衡定数 K および標準自由エネルギー変化 ΔF° を求めると 1570~1740°C の範囲において次のようになつた。

$$\log K = -1874/T - 1.601 \quad (T: \text{絶対温度})$$

$$\Delta F^\circ = 8574 + 7.33T \quad \text{cal/g} \cdot \text{atom}$$

この値は WEINSTEM ら¹¹⁾、的場ら¹³⁾、不破ら¹²⁾のものに近い。また溶解熱は $\Delta H^\circ = 8575 \text{ cal/g} \cdot \text{atom}$ を得た。

試料採取法によつて得た溶融純鉄の水素溶解度は 1600°C、 $P_{H_2}=1/11$ atm において Table 2 に示す結果となつた。平均値は 7.34ppm であり、この値を本測

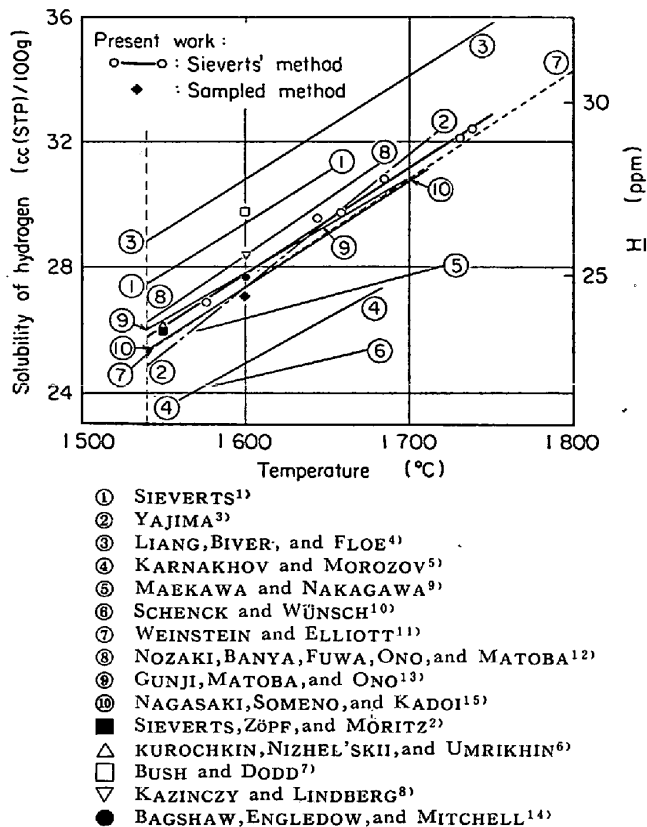


Fig. 6. Solubility of hydrogen at 1 atm pressure in liquid pure iron.

定法による溶解純鉄の 1600°C , $P_{\text{H}_2}=1/11$ atm における水素溶解度とした。なおこの測定値の標準偏差は 0.18 ppm であった。この結果を Sieverts の法則に従って $P_{\text{H}_2}=1$ atm に換算すると 24.4 ppm (27.1 cc/100 g) となり、Fig. 6 に示したように Sieverts 法によつて得た結果と比較的よく一致した。

次に水素分圧を変化させた場合の測定結果を Fig. 7 に示した。この結果より 1600°C において溶解水素量が

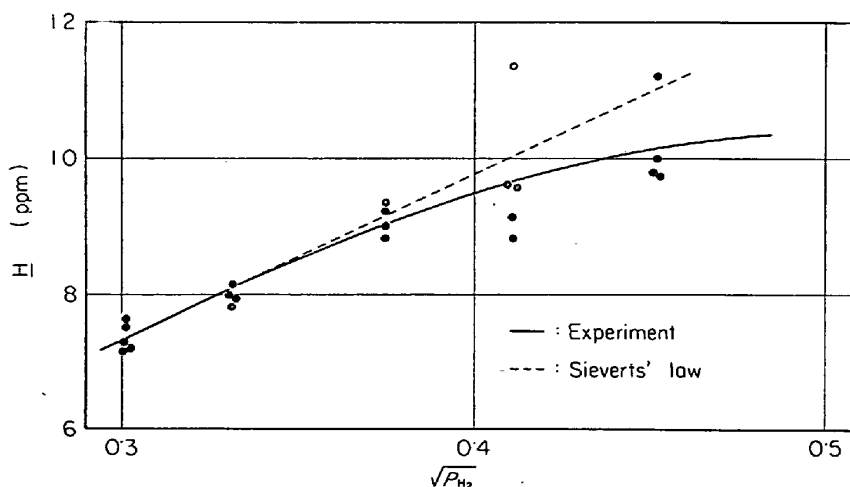


Fig. 7. Determination of hydrogen in liquid pure iron at 1600°C and under the various P_{H_2} .

Table 2. Determination of hydrogen in liquid pure iron (1600°C , $P_{\text{H}_2}=1/11$ atm).

Sample No	H (ppm)
1	7.26
2	7.18
3	7.16
4	7.51
5	7.61
Mean	7.34
Std. dev.	0.18

約 9 ppm までの溶鉄ならば、本実験方法によりその平衡水素量の測定が可能と思われる。一方、J. CHIPMAN ら²³⁾によると約 12 ppm の水素を含む溶鉄からの水素分析試料は、約 20% の水素が凝固ならびに急冷中に放出され、また約 8 ppm 以下の水素量ならば、放出水素量は 5% 以下であったという。このことから試料採取の方法に違いはあるが、本実験では溶鉄中の水素量が 7 ppm くらいになるように、従来の研究によるデータから Sieverts の法則によつて逆算し、水素分圧を $1/11$ atm にしたのであるが水素分圧を変化させた場合の実験結果より、この $P_{\text{H}_2}=1/11$ atm を選んだことは妥当であったと思われる。

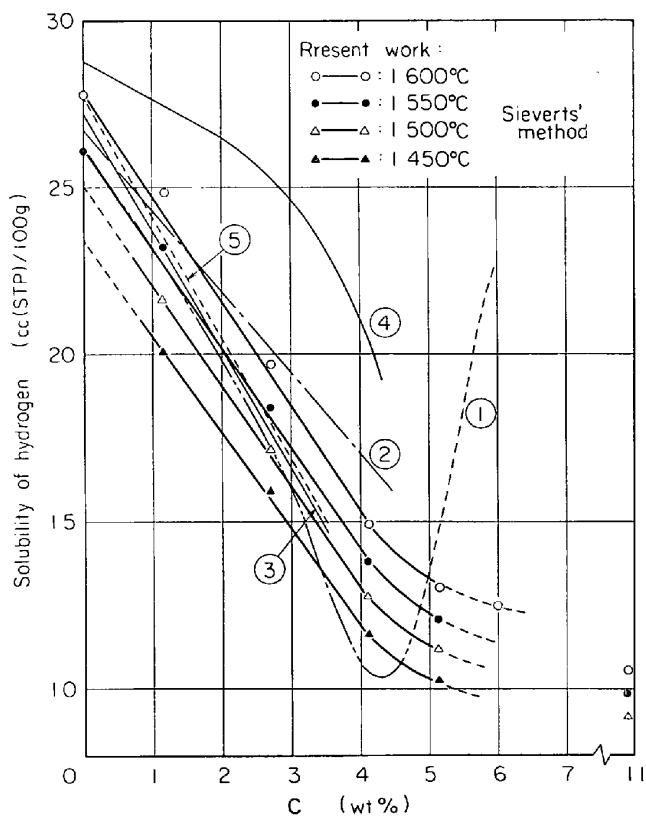
本研究において得られた2つの方法による結果と従来の研究結果との比較を Table 3 に示した。両測定法によつて得られた水素溶解度は最近 Sieverts 法によつて得られた他の測定値によく一致しているが、試料採取法による他の測定値より高い値であった。

3.2 Fe-C 系

本系の Sieverts 法による測定結果を従来の研究と比較して Fig. 8 に示した。Fig. 8 にみられるように水素溶解度は $4\% \text{C}$ までは C 濃度とともに直線的に減少し、その後ゆるやかに減少を示した。KUROCHKIN ら⁶⁾は過共晶組成すなわち $4.3\% \text{C}$ 以上では Fig. 8 にみられるように水素溶解度は急激に増加し、これは合金中の黒鉛が水素吸収剤として作用するためであると説明している。今回の実験においても過共晶組成の 0.6% および $10.9\% \text{C}$ の合金の溶解度を測定したが、本研究ではこの傾向は認められなかつた。過共晶組成において C が過飽和のまま析出が行なわれていないのか、あるいは試料中に分散して析出しているのか不

Table 3. Solubility of hydrogen in liquid pure iron at 1 atm pressure.

Investigator	Year	Experimental method	Solubility (cc·H ₂ /100g·Fe)	Temperature (°C)
SIEVERTS	1911	Sieverts' method	27.8	1 550
SIEVERTS, ZAPP & MORITZ	1938	〃	26.0	1 550
YAHIMA	1945	〃	27.4	1 600
LIANG, BEVER & FLOE	1946	〃	30.9	〃
KARNAUKHOV & MOROZOV	1948	〃	24.9	〃
KUROCHKIN, NIZHEL'SKII & UMRIKHIN	1957	〃	26.1	1 550
BUSCH & DODD	1960	〃	29.8	1 600
KAZINCZY & LINDBERG	1960	〃	28.4	〃
MAEKAWA & NAKAGAWA	1961	Sampled method	26.4	〃
SCHENCK & WÜNSCH	1961	〃	24.5	〃
WEINSTEIN & ELLIOTT	1963	Sieverts' method	27.4	〃
NOZAKI, BANYA, FUWA, ONO & MATOBA	1963	〃	28.4	〃
GUNJI, MATOBA & ONO	1964	〃	27.8	〃
BAGSHAW, ENGLEDDOW & MITCHELL	1965	〃	27.7	〃
NAGASAKI, SOMENO & KADOI	1967	〃	27.4	〃
Present work	1965	〃	27.8	〃
Present work	1968	Sampled method	27.1	〃



- ① KUROCHKIN, NIZHEL'SKII, and UMRIKHIN, 1550°C
- ② MAEKAWA and NAKAGAWA, 1620°C
- ③ WEINSTEIN and ELLIOTT, 1592°C
- ④ NOZAKI, BANYA, FUWA, MATOBA, and ONO, 1610°C
- ⑤ BAGSHAW, ENGLEDDOW, and MITCHELL, 1600°C

Fig. 8. Solubility of hydrogen in liquid Fe-C alloys at 1 atm pressure.

明である。しかし著者らのうちの一人は原子炉用黒鉛についての水素の吸着量を測定し²⁴⁾、1 atm の H₂ との吸着平衡量は 1 100°C で最大となり、そのときの吸着量は 0.035cc/g であることを見出した。また REDMOND と WALKER²⁵⁾ も同様な実験を行ない、ほぼ同じような値を

Table 4. Interaction parameter for hydrogen in liquid Fe-C alloys.

Investigator	$e_{\text{H}}^{(\text{C})}$	Temp. (°C)	C (%)
KUROCHKIN, NIZHEL'SKII et al.	+0.05	1 550	—
MAEKAWA, NAKAGAWA	+0.052	1 620	<5
WEINSTEIN, ELLIOTT	+0.060	1 592	<1.0
NOZAKI, BANYA, FUWA et al.	+0.017	1 600	<2
BAGSHAW, ENGLEDDOW et al.	+0.072	1 600	<3.5
Present work (Sieverts' method)	+0.053	1 450 ~ 1 600	<2

得ている。

この値は今回測定を行なった Fe-C 合金の水素溶解度よりも小さく、溶融合金中に析出した黒鉛の形状によって水素吸着量に多少の変化があるとしても、析出した黒鉛が KUROCHKIN らの述べているように水素吸収剤として大きな働きをするとは言えないと思う。H の活量係数におよぼす C の影響は Fig. 20 中に示したように 2% C まで直線的であつた。相互作用助係数 $e_{\text{H}}^{(\text{C})}$ は 1 450~1 650°C, C < 2% の範囲で次の値を得た。

$$e_{\text{H}}^{(\text{C})} = +0.053 \quad (\text{C} < 2\%)$$

また相互作用母係数 $\epsilon_{\text{H}}^{(\text{C})}$ は次の値を得た。

$$\epsilon_{\text{H}}^{(\text{C})} = +2.63 \quad (\text{Nc} < 0.09)$$

これは Table 4 にみられるように、KUROCHKIN⁶⁾、前川⁹⁾、WEINSTEIN¹¹⁾ の結果に近い。

C は強い還元剤であるために、坩堝と反応して CO を生成し¹¹⁾¹²⁾、また H と反応して CH₄ を生成し¹²⁾ するために、測定が困難であるという報告がある。本研究では高温で測定が不安定になつた場合もあつたが、ほとんど安定で、平衡も 5~8 min で達せられた。ただし 6.00%

C および 10.9% C の場合には、気体導入後最初の平衡に達するまでに約 30 min を要した。そこでこの過共晶組成のうち 6.00% C を測定したときの反応管内のガスを採取して質量分析を行なった。その結果を Photo. 1 に示した。質量分析計 (CEC-21-103 C 型) に真空漏れがあつたため N_2^+ および O_2^+ のバックグラウンドが高かつたが、 $m/e=16$ および 28 のピークとバックグラウンドの差をそれぞれすべて CH_4^+ および CO^+ に考えると試料の熔融状態において CH_4 は 0.53%、 CO は 0.38% と微量であり、測定値にほとんど影響がなかつたものと考えられる。

3.3 Fe-Si 系

Sieverts 法により Si 4.5% まで測定した結果を従来

の結果と比較して Fig. 9 に示した。Fig. 9 にみられるように溶解度は Si 量の増加とともになだらかな曲線を描いて減少した。

H の活量係数におよぼす Si の影響は Fig. 20 中に示したように 2.5% Si までは直線的であり、それを越えると勾配のゆるやかな曲線となつた。活量係数におよぼす温度の影響は見い出せなかつた。1550~1600°C の温度範囲で相互作用助係数 $e_{H}^{(Si)}$ は次の値を得た。

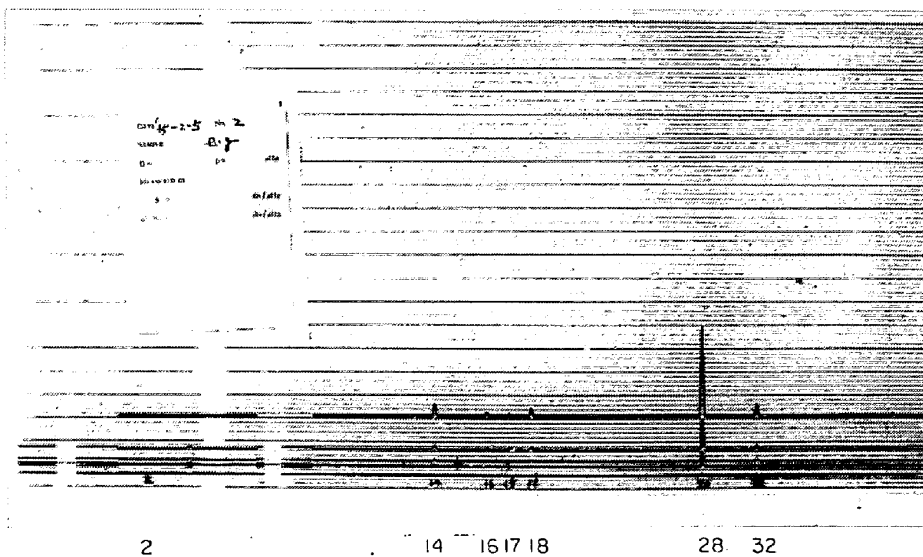
$$e_{H}^{(Si)} = +0.033 \quad (Si < 2.5\%)$$

また相互作用母係数 $\epsilon_{H}^{(Si)}$ は次の値を得た。

$$\epsilon_{H}^{(Si)} = +3.82 \quad (N_{Si} < 0.05)$$

この結果は Table 5 に示したように従来の研究結果とよく一致しているが、BAGSHAW ら¹⁴⁾の結果よりはや

(a) Back ground



(b) Sample

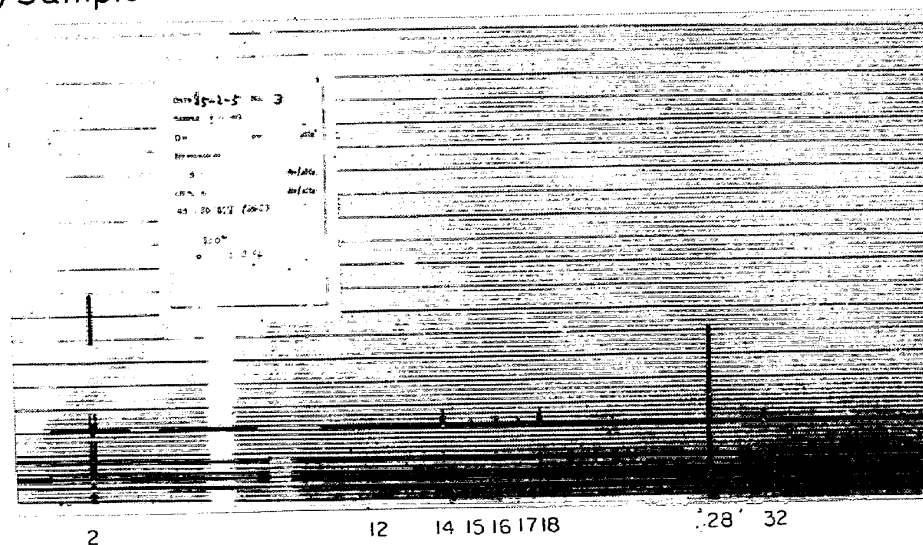
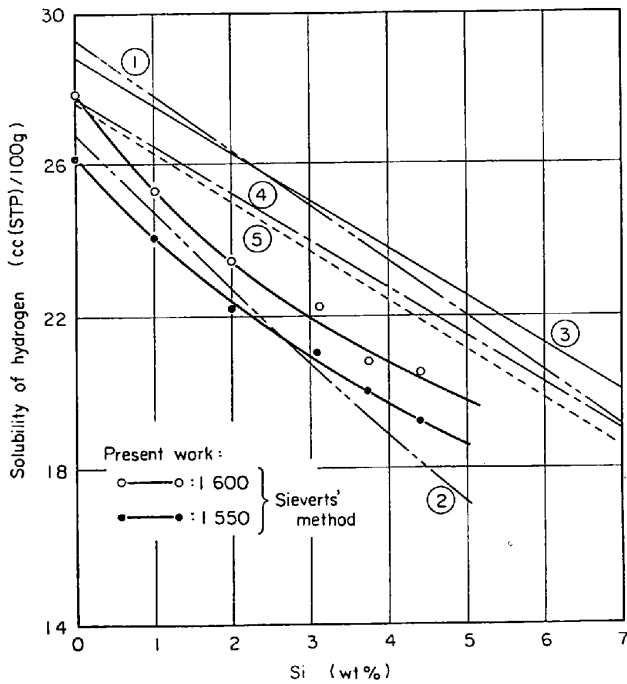


Photo. 1. Mass spectrum of gas in reaction vessel when the hydrogen solubility of Fe-C alloy (C 6.00%) was measured.



- ① LIANG, BEVER, and FLOE, 1550°C
- ② MAEKAWA and NAKAGAWA, 1620°C
- ③ NOZAKI, BANYA, FUWA, MATOBA, and ONO, 1610°C
- ④ BAGSHAW, ENGLEADOW, and MITCHELL, 1600°C
- ⑤ SOMENO, NAGASAKI, and KADOI, 1605°C

Fig. 9. Solubility of hydrogen in liquid Fe-Si alloys at 1 atm pressure.

Table 5. Interaction parameter for hydrogen in liquid Fe-Si alloys.

Investigator	$e_H^{(Si)}$	Temp. (°C)	Si (%)
LIANG, BEVER, FLOE	+0.027	1 550 ~ 1 650	—
MAEKAWA, NAKAGAWA	+0.038	1 620	<6
NOZAKI, BANYA, FUWA, et al.	+0.031	1 427 ~ 1 610	<20
BAGSHAW, ENGLEADOW & MITCHELL	+0.022 +0.047	1'600 1 600	<15 15~20
SOMENO, NAGASAKI, KADOI	+0.027	1 540 ~ 1 605	<10
Present work (Sieverts' method)	+0.033	1 550 ~ 1 600	<2.5

や大きい。

3.4 Fe-C-Si 系

溶融状態におけるこの系の合金の水素溶解度は従来測定されていない。3種類のFe-C-Si系合金のSieverts法による測定結果を純溶鉄の測定値と比較してFig. 10に示した。

いま溶質A・B・C……Nを含む多成分系溶液において、溶質AのHenry基準による活量係数を f_A とすると、 f_A は他の溶質の含有量と次のような近似的な関係を有することがWAGNER²⁷⁾によつて示されている。

$$\log \cdot f_A = \log \cdot f_A^{(A)} + e_A^{(B)} \% B + e_A^{(C)} \% C + \dots$$

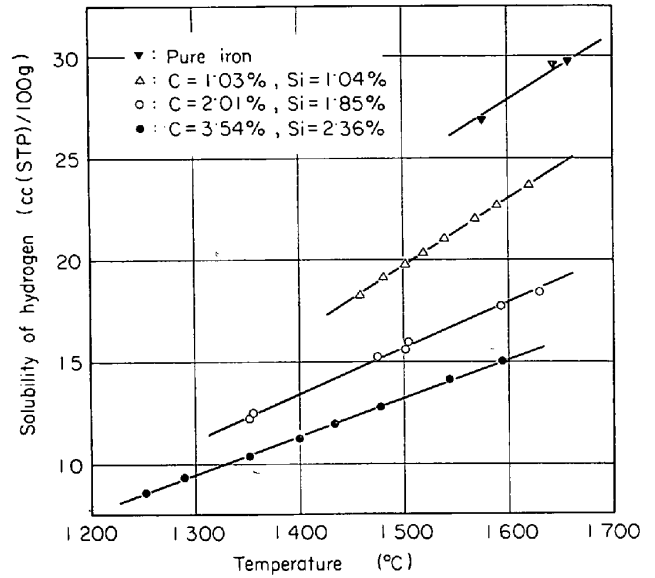


Fig. 10. Solubility of hydrogen in liquid Fe-C-Si alloys at 1 atm pressure measured by Sieverts' method.

$$+ e_A^{(N)} \cdot \% N$$

この関係式を本研究のFe-H-C-Si4成分系でのHの活量係数に適用してみると、 $f_A^{(A)} = f_H^{(H)} = 1$ とみなせるから、

$$\log f_H = e_H^{(C)} \% C + e_H^{(Si)} \% Si$$

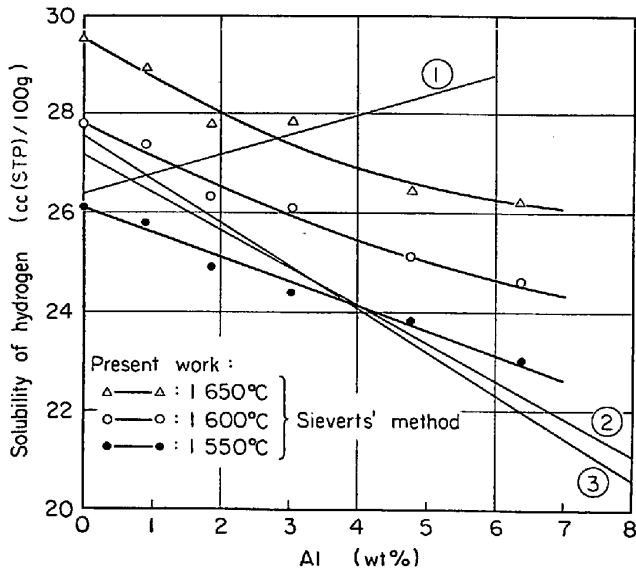
となり、 $e_H^{(C)}$ 、 $e_H^{(Si)}$ が与えられていれば f_H が近似的に求められる

合金元素濃度が高くなると合金元素濃度と活量係数との関係が直線から外れるためWagnerの式による計算では誤差が大きくなる。それを多少とも小さくするためにLANGENBERG²⁷⁾が溶鉄中のNの溶解度について行なつたように、Fe-H-i3成分系のi%- $\log f_H^{(i)}$ 関係図より得られるi%に対する $\log f_H^{(i)}$ の値の和より $\log f_H$ を求める図式法も行なつてみた。

以上の2方法で求めた4成分系合金でのHの活量係数を実験値より得られた活量係数と比較してTable 6に示した。表に示すようにこの場合はWagnerの式による値のほうが図式法による値よりも実験値に近かつた。図式法による値と実験値との差は、図式法においては第三元素の影響のうち、たとえばHの溶量係数におよぼすCの相互作用へのSiの影響のような無視された要因があり、このことにより差を生じたと考えられる。一方Wagnerの式による計算結果が実験値とよい一致を示したのは、活量係数と合金元素濃度との関係が直線から外れても、それをWagnerの式では直線で近似していることが、かえつて前述のCの相互作用へのSiの影響をも含んだ結果となつているためであろう。

Table 6. Comparison of experimental results on hydrogen solubility of Fe-C-Si alloys (1 600°C, $P_{H_2} = 1$ atm) with the values calculated by using Wagner's equation and graphical method.

Composition		Experiment		Wagner's equation		Graphical method	
C (%)	Si (%)	log f_H	Solubility (cc(STP)/100g)	log f_H	Solubility (cc(STP)/100g)	log f_H	Solubility (cc(STP)/100g)
1.03	1.04	0.083	22.8	0.089	22.6	0.085	22.8
2.01	1.85	0.190	17.9	0.168	18.9	0.160	19.2
3.54	2.36	0.268	15.0	0.266	15.0	0.313	13.5



- ① MAEKAWA and NAKAGAWA, 1600°C
- ② WEINSTEIN and ELLIOTT, 1592°C
- ③ SOMENO, NAGASAKI, and KADOI, 1605°C

Fig. 11. Solubility of hydrogen in liquid Fe-Al alloys at 1 atm pressure.

3.5 Fe-Al 系

Fe-Al 系合金の Sieverts 法による測定結果を従来の研究と比較して Fig. 11 に示した. 本系の水素溶解度は測定を行なった 6%Al までは Al 量の増加とともに減少した.

これは WEINSTEIN ら¹¹⁾, 長崎ら¹⁵⁾と同じ傾向であるが, 前川ら¹⁶⁾の結果のように Al が水素溶解度を増加させることはなかった. Hの活量係数におよぼす Al の影響は Fig. 20 中に示した. 1 550~1 650°C の範囲における相互作用助係数 $e_H^{(A)}$ は下に示したような値が得られた.

$$e_H^{(A)} = +0.0092 \quad (Al < 6\%)$$

また相互作用母係数 $\epsilon_H^{(A)}$ は次の値を得た.

$$\epsilon_H^{(A)} = +1.54 \quad (N_{Al} < 0.12)$$

著者らの得た相互作用助係数は Table 7 に示したように, 他の Sieverts 法によって得た WEINSTEIN ら¹¹⁾, 長崎ら¹⁵⁾の結果と符号は等しいが, その絶対値にやや差があった.

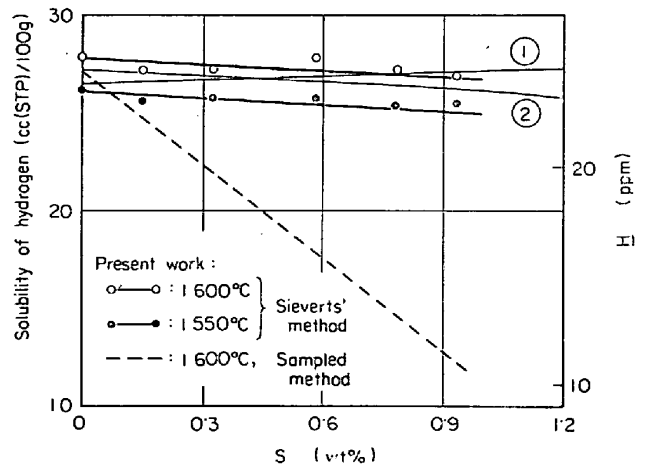
Table 7. Interaction parameter for hydrogen in liquid Fe-Al alloys.

Investigator	$e_H^{(A)}$	Temp. (°C)	Al (%)
MAEKAWA, NAKAGAWA	-0.006	1 600	< 6
WEINSTEIN, ELLIOTT	+0.013	1 592	< 2
FUWA, BANYA, NOZAKI, & ONO	+0.0106	1 600	< 17
SOMENO, NAGASAKI, & KADOI	+0.015	1 540 ~1 605	< 6
Present work (Sieverts' method)	+0.0092	1 550 ~1 650	< 6

本系合金の水素溶解度を試料採取法によつて測定を試みたが, 多量のスラグが生成されて試料の採取が困難となり測定できなかつた.

3.6 Fe-S 系

Sieverts 法による測定結果を Fig. 12 に他の研究者による測定結果とともに示した. また試料採取法による測定結果を Fig. 13 に示し, $P_{H_2} = 1$ atm に換算した結果を Fig. 12 中に示した. 本系についての従来の Sieverts 法と試料採取法による測定結果とは Fig. 12 に見られるように, 傾向を異にはしているが, 測定値間の差はあまり大きくない. 今回の Sieverts 法による測定では



- ① MAEKAWA and NAKAGAWA, 1600°C
- ② WEINSTEIN and ELLIOTT, 1592°C

Fig. 12. Solubility of hydrogen in liquid Fe-S alloys at 1 atm pressure.

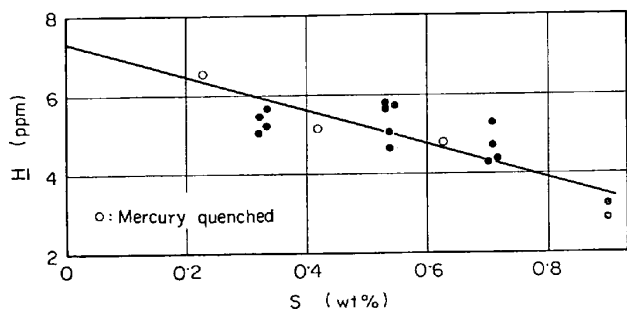


Fig. 13. Solubility of hydrogen in liquid Fe-S alloys measured by sampled method. (1 600°C, $P_{H_2}=1/11$ atm)

測定点に多少のばらつきが見られるが、Sは水素溶解度を減少させる傾向を示した。これは WEINSTEIN ら¹¹⁾の結果と同じ傾向であるが、試料採取法による前川ら¹⁶⁾の結果とは逆の傾向である。

Hの活量におよぼすSの影響は Fig. 20 に示したように、1% Sまで直線的であつた。1 550~1 600°Cの温度範囲において相互作用助係数 $e_H^{(S)}$ は、次の値を得た。

$$e_H^{(S)} = +0.017 \quad (S < 1\%)$$

また相互作用母係数 $\epsilon_H^{(S)}$ は次の値を得た。

$$\epsilon_H^{(S)} = +2.67 \quad (N_S < 0.017)$$

本系合金においては、測定終了後の試料中のS量は、添加S量の60~80%であつた。このSの減少はそのほとんどが試料予備処理の水素脱酸時に生じたと思われる。測定中にも H_2S の生成する可能性があるが、CHIPMAN ら²⁸⁾のデータから計算すると水素分圧 1 atm, 溶鉄中のS量1%に対して平衡する H_2S の分圧は約 2 Torrであり、また測定直後の雰囲気ガスを質量分析した結果、 H_2 のほか微量の H_2S が認められたが、測定にはほとんどさしつかえなかつたと考えられる。

測定後の試料中のSの分析はSの偏析による誤差を小さくするために、試料中心部を上から下まで削孔して分析試料とした。

次に試料採取法による測定結果では、Fig. 13 にみられるように測定範囲でSの添加量とともに水素溶解度は急激な減少を示し、著者らが Sieverts 法によつて得た結果および従来の結果のいずれとも大きく異なつた。Hの活量係数におよぼすSの影響は Fig. 20 では0.4% Sまでしか示していないが0.9% Sまで Sieverts 法と同様に直線的であつた。1 600°Cにおける相互作用助係数 $e_H^{(S)}$ は次の値を得た。

$$e_H^{(S)} = +0.323 \quad (S < 0.9\%)$$

また相互作用母係数 $\epsilon_H^{(S)}$ は次の値を得た。

$$\epsilon_H^{(S)} = +43.1 \quad (N_S < 0.016)$$

本系合金の測定ではSの添加量の増加とともに試料採取時に石英吸上げ管からの湯こぼれが起り、また水中で試料をヤットコでつかむときに試料に亀裂が生じやすくなり、他の合金系に比べて採取がむずかしかつた。試料に亀裂が生じるとそこに水またはアセトンが入り、真空中に置いて容易には抜けず、また長時間真空中におくと溶解水素の常温放出量が無視できなくなり、いずれにしても測定 of 正確さが低下するおそれがある。このため採取時に亀裂が生じないようにヤットコでつかむのを一瞬遅らしたため、他の合金系に比べてやや冷却が遅れた。水中冷却ではこのような理由から誤差の入ることが考えられたので、水銀冷却を試み、その結果を Fig. 13 中に示したが水中冷却とほぼ同じ結果を与えた。このような系については前川らのような真空採取法による測定が適しているように思われるが、今回の実験においても水中冷却と水銀冷却との値がほぼ一致していることから方法上とくに大きな欠点があると思われない。それにしても今回行なつた試料採取法による結果は、S量の増加とともに明白な水素溶解度の減少が見られ、この系については各種の方法によつてなお多くの測定が行なわれることが望ましいと思われる。

得られた2つの相互作用助係数を従来の研究と比較して Table 8 に示した。著者らが Sieverts 法によつて得た結果は WEINSTEIN ら¹¹⁾の結果と近いが、試料採取法によつて得た結果はいずれの結果とも大きく異なつた。

3.7 Fe-Cr 系

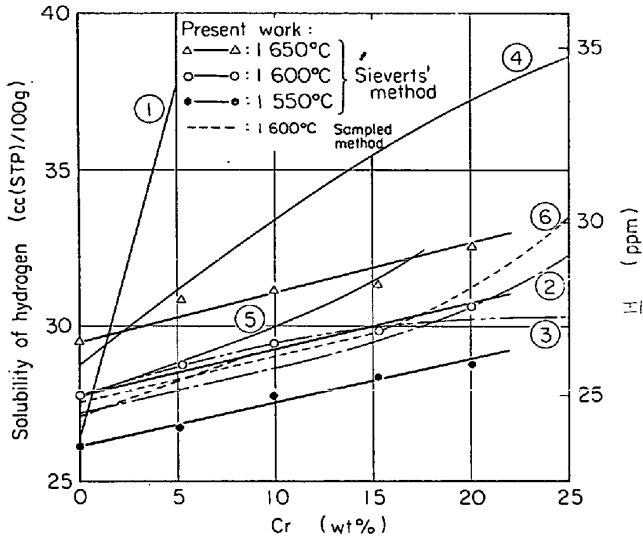
Sieverts 法による測定結果を Fig. 14 に他の研究による測定結果とともに示した。また試料採取法による測定結果を Fig. 15 に示し、 $P_{H_2} = 1$ atm に換算した結果を Fig. 14 中に示した。

Sieverts 法による測定では本系の水素溶解度は 20% Cr までは単調に増加した。Hの活量係数におよぼすCrの影響は Fig. 20 では 12% Cr までしか示していないが 20% Cr まで直線的であつた。1 550~1 650°Cの温度範囲で相互作用助係数 $e_H^{(Cr)}$ は次の値を得た。

$$e_H^{(Cr)} = -0.0022 \quad (Cr < 20\%)$$

Table 8. Interaction parameter for hydrogen in liquid Fe-S alloys.

Investigator	$e_H^{(S)}$	Temp. (°C)	S (%)
MAEKAWA, NAKAGAWA	-0.011	1 600	< 5
WEINSTEIN, ELLIOTT	+0.008	1 592	< 0.2
Present work (Sieverts' method)	+0.017	1 550	< 1
Present work (Sampled method)	+0.323	~1 600	< 0.9



- ① MAEKAWA and NAKAGAWA, 1 600°C
- ② WEINSTEIN and ELLIOTT, 1 592°C
- ③ GUNJI, ONO, and AOKI, 1 600°C
- ④ FUWA, BANYA, and ONO, 1 610°C
- ⑤ BAGSHAW, ENGLEDDOW, and MITCHELL, 1 600°C
- ⑥ SOMENO, NAGASAKI, and KADOI, 1 605°C

Fig. 14. Solubility of hydrogen in liquid Fe-Cr alloys at 1 atm pressure.

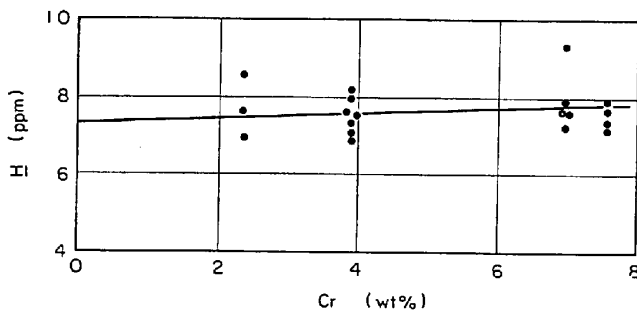


Fig. 15. Solubility of hydrogen in liquid Fe-Cr alloys measured by sampled method. (1 600°C, $P_{H_2} = 1/11$ atm)

また相互作用母係数 $\epsilon_H^{(Cr)}$ は次の値を得た.

$$\epsilon_H^{(Cr)} = -0.40 \quad (N_{Cr} < 0.21)$$

また、温度による変化は認められなかつた.

試料採取法による測定結果は、Fig. 15 にみられるように測定値にばらつきがあるが、8% Cr までは単調に増加した。Hの活量係数におよぼす Cr の影響は Fig. 20 中に示した。1 600°C における相互作用助係数 $e_H^{(Cr)}$ は次の値を得た.

$$e_H^{(Cr)} = -0.0038 \quad (Cr < 8\%)$$

また相互作用母係数 $\epsilon_H^{(Cr)}$ は次の値を得た.

$$\epsilon_H^{(Cr)} = -0.76 \quad (N_{Cr} < 0.075)$$

以上の2方法による測定結果は、Fig. 14 にみられるようにほぼ一致した.

Sieverts 法による本系の測定では、金属の蒸発量が

Table 9. Interaction parameter for hydrogen in liquid Fe-Cr alloys.

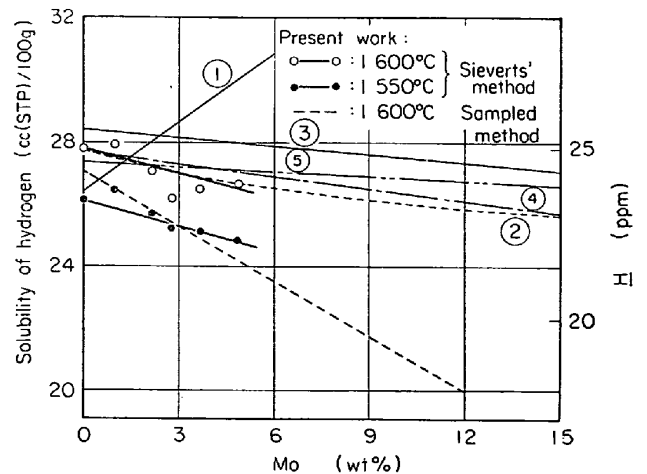
Investigator	$e_H^{(Cr)}$	Temp. (°C)	Cr (%)
KAZINCZY, LINDBERG	0.0046	1 600	—
MAEKAWA, NAKAGAWA	-0.031	1 600	< 5
WEINSTEIN, ELLIOTT	-0.0022	1 592	< 7.5
GUNJI, ONO, AOKI	-0.0024	1 550 ~1 650	< 15
BANYA, FUWA, ONO	-0.0056	1 550 ~1 670	< 20
BAGSHAW, ENGLEDDOW et al.	-0.0034	1 600	< 8
SOMENO, NAGASAKI, KADOI	-0.0022	1 540 ~1 605	< 13
Present work (Sieverts' method)	-0.0022	1 550 ~1 650	< 20
Present work (Sampled method)	-0.0038	1 600	< 8

他の合金に比べて 2~3.5% とやや多かつた。また添加した電解クロム中の O や N が多い点からも本系の測定はむずかしいが、著者らの2種類の測定結果はほぼ一致し Table 9 にみられるように相互作用助係数は、両者とも最近報告された WEINSTEIN ら¹¹⁾、郡司ら¹²⁾、BAGSHOW ら¹⁴⁾ および染野ら¹⁵⁾ の値に近い。試料採取法による前川ら¹⁶⁾ の測定では、Cr は急激に水素溶解度を増加させており、相互作用助係数も絶対値が大きい。

3.8 Fe-Mo 系

Sieverts 法による測定結果を Fig. 16 に、他の研究者による測定結果とともに示した。また試料採取法による測定結果を Fig. 17 に示し、 $P_{H_2} = 1$ atm に換算した結果を Fig. 16 中に示した。

Sieverts 法による測定では、高温になるにつれて測



- ① MAEKAWA and NAKAGAWA, 1 600°C
- ② GUNJI, ONO, and AOKI, 1 600°C
- ③ FUWA, BANYA, and ONO, 1 600°C
- ④ BAGSHAW, ENGLEDDOW, and MITCHELL, 1 600°C
- ⑤ SOMENO, NAGASAKI, and KADOI, 1 600°C

Fig. 16. Solubility of hydrogen in liquid Fe-Mo alloys at 1 atm pressure.

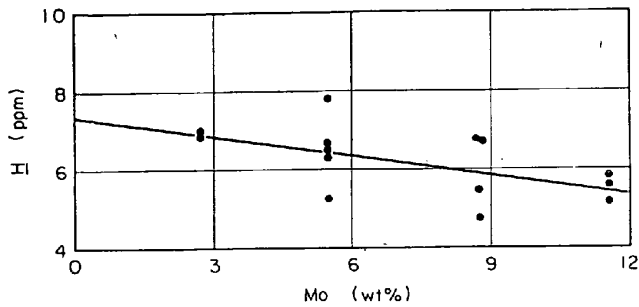


Fig. 17. Solubility of hydrogen in liquid Fe-Mo alloys measured by sampled method. (1600°C, $P_{H_2}=1/11$ atm)

定点のばらつきが大きくなったので、Fig. 16 には 1550 ~ 1600°C における結果を示したが、Mo は添加量 5% まで水素溶解度を直線的に減少させた。H の活量係数におよぼす Mo の影響は Fig. 20 中に示した。

試料採取法による測定結果では、Fig. 17 にみられるように、測定点に多少のばらつきはあるが、水素溶解度は 12% Mo まで単調に減少した。H の活量係数におよぼす Mo の影響は Fig. 20 中に示した。

両測定法による結果は、ともに Mo は水素溶解度を減少させる傾向を示し、前川ら¹⁶⁾の測定のように水素溶解度を増加させる傾向とは全く逆であり、Sieverts 法による他の結果と同様になった。

Sieverts 法によつて求めた相互助係数 $e_H^{(Mo)}$ は、1550~1600°C の温度範囲で次の値を得た。

$$e_H^{(Mo)} = +0.0048 \quad (Mo < 5\%)$$

また相互作用母係数 $\epsilon_H^{(Mo)}$ は次の値を得た。

$$\epsilon_H^{(Mo)} = +1.18 \quad (N_{Mo} < 0.030)$$

試料採取法によつて得た 1600°C における相互作用助係数 $e_H^{(Mo)}$ および相互作用母係数 $\epsilon_H^{(Mo)}$ は次の値となった。

$$e_H^{(Mo)} = +0.0107 \quad (Mo < 12\%)$$

$$\epsilon_H^{(Mo)} = +3.51 \quad (N_{Mo} < 0.071)$$

両者、符号は一致しているが、絶対値に多少開きがある。また、これらの結果は Table 10 に示すように、前川ら¹⁶⁾の値および WEINSTEIN ら¹¹⁾が effective free electron の数に基づいて推定した値 $e_H^{(Mo)} = -0.0013$ とは符号が逆であるが、他の Sieverts 法によつて求めた値と符号は一致している。

3.9 Fe-Mn 系

Mn は蒸気圧が高いので、Sieverts 法では測定がむずかしいものと思われる。したがつて、試料採取法で 3% Mn までの本系合金について測定を行なつた。その結果、水素溶解度は 1600°C, $P_{H_2}=1/11$ atm で Fig. 18

Table 10. Interaction parameter for hydrogen in liquid Fe-Mo alloys.

Investigator	$e_H^{(Mo)}$	Temp. (°C)	Mo (%)
MAEKAWA, NAKAGAWA	-0.013	1600	< 6
GUNJI, ONO, AOKI	+0.0029	1550 ~1650	< 10
BANYA, FUWA, ONO	+0.0014	1550 ~1670	< 30
BAGSHAW, ENGLEDDOW et al.	+0.0022	1600	< 30
SOMENO, NAGASAKI, KADOI	+0.0009	1540 ~1605	< 30
Present work (Sieverts' method)	+0.0048	~1600	< 5
Present work (Sampled method)	+0.0107	1600	< 12

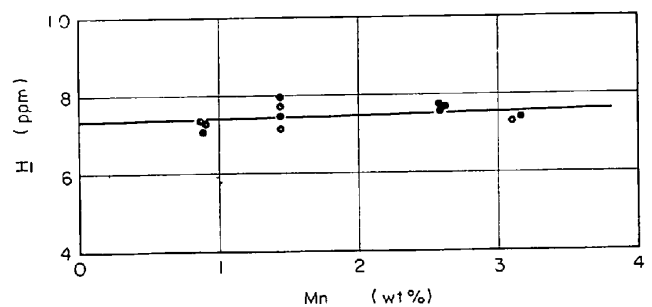
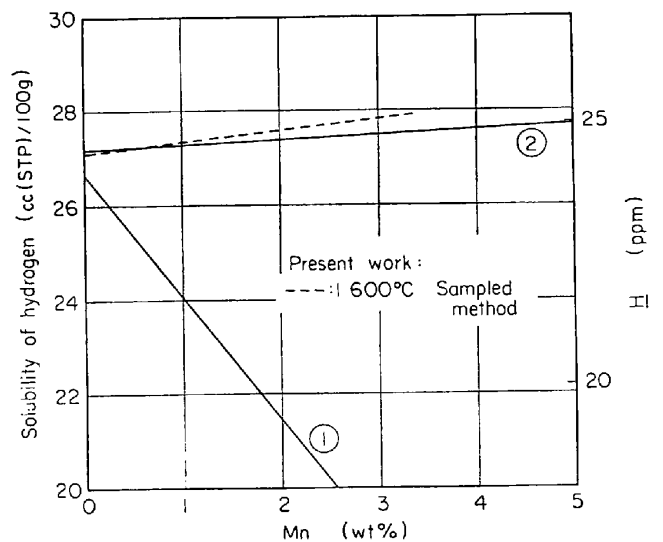


Fig. 18. Solubility of hydrogen in liquid Fe-Mn alloys measured by sampled method. (1600°C, $P_{H_2}=1/11$ atm)



① MAEKAWA and NAKAGAWA, 1620°C
② WEINSTEIN and ELLIOTT, 1592°C

Fig. 19. Solubility of hydrogen in liquid Fe-Mn alloys at 1 atm pressure.

に示したように、わずかに増加する傾向となつた。 $P_{H_2}=1$ atm に換算した値を従来の研究と比較して Fig. 19 に示したが、本測定結果は、Sieverts 法によつて測定した WEINSTEIN ら¹¹⁾の結果と同じような傾向であるが

Table 11. Interaction parameter for hydrogen in liquid Fe-Mn alloys.

Investigator	$e_H^{(Mn)}$	Temp. (°C)	Mn(%)
MAEKAWA, NAKAGAWA	+0.047	1620	< 8
WEINSTEIN, ELLIOTT	-0.0014	1592	< 10
Present work (Sampled method)	-0.033	1600	< 3

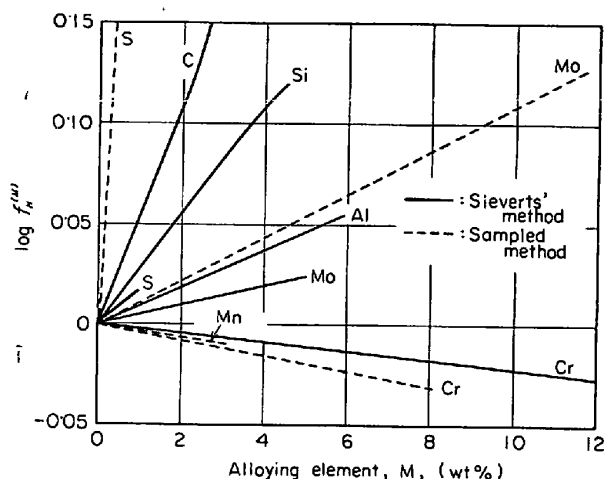


Fig. 20. Effect of alloying elements on the activity coefficients in binary iron alloys at 1600°C.

試料採取法による前川ら¹⁰⁾の結果とは全く逆の傾向となった。Hの活量係数におよぼすMnの影響は、Fig. 20に示したように3%Mnまで直線的であつた。1600°C

における相互作用助係数 $e_H^{(Mn)}$ は次の値を得た。

$$e_H^{(Mn)} = -0.0033 \quad (Mn < 3\%)$$

また相互作用母係数 $e_H^{(Mn)}$ は次の値を得た。

$$e_H^{(Mn)} = -0.73 \quad (N_{Mn} < 0.032)$$

この値はTable 11にみられるようにWEINSTEINら¹¹⁾の値に近いが、前川ら¹⁰⁾の値とは符号が異なる。

3.10 Sieverts法と試料採取法との比較

以上述べたように今回測定を行なつた合金系のうちでFe-Cr系の試料採取法による測定結果は、著者らも含めて従来のSieverts法による測定結果とよい一致を示した。またFe-Mo系も本実験での2方法による測定結果にはやや差異があるが、従来のSieverts法による測定結果と比較的よい一致を示した。Fe-Mn系については、著者らはSieverts法による測定を行なわなかつたが、試料採取法による測定結果は、WEINSTEINとELLIOTT¹¹⁾のSieverts法による結果とよく一致した。Fe-S系についての試料採取法による結果はS量の増加とともに水素溶解度が低下するという傾向の点ではSieverts法の測定結果と一致したが、絶対値の上では

大きな差異を示した。以上の結果から考えるとFe-S系についてはまだ問題があるが、他の系については、Sieverts法による測定では緒言のなかで述べたような理由による誤差は比較的小さいものと考えることができ、この方法による測定値は一応信頼できるものと思われる。

4. 結 言

熔融純鉄およびFe-Al, Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-Sの各熔融鉄二元系合金の水素溶解度を、Sieverts法と試料採取法によつて測定した。また試料採取法ではFe-Mn系についても測定を行ない、Sieverts法ではFe-C, Fe-Siの各二元系およびFe-C-Si三元系合金についての測定を行なつた。

得られた結果は次のとおりである。

(1) 熔融純鉄の水素溶解度

Sieverts法では1570~1740°Cの温度範囲で、次の値を得た。

$$\log [\%H] = -1874/T - 1.601$$

$$\Delta F^\circ (\%) = 8675 + 7.33T \quad \text{cal/g} \cdot \text{atom}, (T: ^\circ K)$$

これより1600°C, $P_{H_2} = 1$ atmにおける水素溶解度は27.8cc/100g(25.0 ppm)となつた。

試料採取法では1600°C, $P_{H_2} = 1/11$ atmにおいて7.34 ppmを得た。これをSievertsの法則にしたがつて $P_{H_2} = 1$ atmに換算すると、24.4 ppm(27.1cc/100g)となつた。

(2) 熔融鉄二元系合金の水素溶解度測定により、相互作用助係数は次の値を得た。

Sieverts 法	試料採取法
$e_H^{(Al)} : +0.0092$ (Al < 6%, 1550~1650°C),	—
$e_H^{(C)} : +0.053$ (C < 2%, 1450~1650°C),	—
$e_H^{(Cr)} : -0.0022$ (Cr < 20%, 1550~1650°C),	-0.0038 (Cr < 8%, 1600°C)
$e_H^{(Mo)} : +0.0048$ (Mo < 5%, 1550~1600°C),	+0.0107 (Mo < 12%, 1600°C)
$e_H^{(Mn)}$ —	-0.0033 (Mn < 3%, 1600°C)
$e_H^{(S)} : +0.017$ (S < 1%, 1550~1600°C),	+0.323 (S < 0.9%, 1600°C)
$e_H^{(Si)} : +0.033$ (Si < 2.5%, 1550~1600°C),	—

(3) Sieverts法によりFe-C系において10.9%Cまでの過共晶組成についての測定を行なつたが、水素溶解度は炭素量の増加とともに減少した。

(4) 以上の測定結果から、今回の試料採取法による測定値が Fe-S 系を除いてほぼ Sieverts 法による測定値に近いことから、Fe-S 系についてはなお問題が残っているが、これまで得られている Sieverts 法による測定値は一応信頼できるものと思われる。

(5) $C \leq 3.5\%$, $Si \leq 2.4\%$ の範囲内の三種類の Fe-C-Si 系合金の水素溶解度の測定を行なった。得られた結果から算出した水素の活量係数を、Wagner の式によつて算出した値および LANGENBERG の行なつた図式法による値と比較したが、これらの場合には Wagner の式による値と実験値から算出した値が、よい一致を示した。

(6) Fe-C 系および Fe-S 系合金の測定に際し、測定雰囲気ガスを質量分析した結果、CO, CH₄, H₂S の発生が認められたが、微量であり、水素溶解度の測定には影響なかつたものと思われる。

終わりに本研究遂行に協力されました橋本英豪君に感謝いたします。

文 献

- 1) A. SIEVERTS: Z. Phys. Chem., A77 (1911), p. 591
- 2) A. SIEVERTS, G. ZÖPF, and H. MORITZ: Z. Phys. Chem., A183 (1939), p. 19
- 3) 矢嶋: 鉄と鋼, 30 (1945), p. 221
- 4) H. LIANG, M. B. BEVER, and C. F. FLOE: Trans. AIME, 167(1946), p. 395
- 5) M. M. KARNAUKHOV and A. N. MOROZOV: Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otd. tekhn. nauk, (1948) 12, p. 1845
- 6) K. T. KUROCHKIN, P. E. NIZHELSKII, and P. V. UMRIKHIN: Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otd. tekhn. nauk, (1957) 2, p. 19
- 7) T. BUSCH and R. A. DODD: Trans. Met. Soc. AIME, 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, 25 (1961), p. 573
- 10) H. SCHENCK and H. WÜNSCH: Arch. Eisenhüttenw, 32(1961), p. 779
- 11) M. WEINSTEIN and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 382
- 12) 野崎, 万谷, 不破, 的場, 小野: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1823, 日本学術振興会, 19-委7269 (1963)
- 13) 郡司, 的場, 小野: 日本金属学会誌, 28(1964), p. 59
- 14) T. BAGSHAW, D. ENGLEDIW, and A. MITCHELL: J. Iron Steel Inst., 203(1965), p. 160
- 15) 染野, 長崎, 門井: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 729
- 16) 前川, 中川: 日本金属学会誌, 25(1961), p. 577
- 17) 郡司, 小野, 青木: 日本金属学会誌, 28(1964), p. 64
- 18) 万谷, 不破, 小野: 鉄と鋼, 53(1967), p. 101
- 19) 加藤: 鉄と鋼, 49(1963), p. 3, p. 641
- 20) 日本鉄鋼協会: 鋼の熱処理, (1957), p. 67[丸善]
- 21) H. SCHENCK, M. G. FROBERG, and E. STEINMETZ: Arch. Eisenhüttenw, 31(1960), p. 31, p. 671
- 22) C.H.P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 257
- 23) D. J. CARNEY, J. CHIPMAN, and N. J. GRANT: Trans. Met. Soc. AIME, 188(1950), p. 404
- 24) 加藤, 西: 早稲田大学鑄物研究所報告, 23 (1968), p. 90
- 25) J. R. REDMOND and P. L. WALKER: J. Phys. Chem., 64(1968), p. 90
- 26) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys, (1952), (Addison-Wesley Publishing Co., Inc.)
- 27) F. C. LANGENBERG: J. Metals, 8 (1956), p. 1099
- 28) C. W. SHERMAN, H. I. ELVANDER, and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 188(1950), p. 334