

論 文

UDC 541.8 : 541.123.38 : 669.15-192 : 669.786

溶融鉄の水素溶解度に及ぼす Al, B, Ge, Ta, Sn
 および Zr 添加の影響*

萬 谷 志 郎**・不 破 祐**

The Effect of Al, B, Ge, Ta, Sn and Zr on the Solubility of
 Hydrogen in Liquid Iron

Shiro BAN-YA and Tasuku FUWA

Synopsis:

The solubility of hydrogen in liquid iron alloys has been studied by Sieverts' method at the temperature range from 1548° to 1672°C and under an atmospheric pressure of hydrogen. The solubility of hydrogen in liquid iron decreases by the addition of B, Ge, Al, Sn, and Ta, and increases by the addition of Zr.

Interaction parameters at 1600°C are:

$\partial \log f_{\text{H}}^{\text{A}} / \partial [\% \text{Al}] = 0.0107$	$[\% \text{Al}] < 10$.
$\partial \log f_{\text{H}}^{\text{B}} / \partial [\% \text{B}] = 0.058$	$[\% \text{B}] < 2.5$
$\partial \log f_{\text{H}}^{\text{Ge}} / \partial [\% \text{Ge}] = 0.0109$	$[\% \text{Ge}] < 10$.
$\partial \log f_{\text{H}}^{\text{Ta}} / \partial [\% \text{Ta}] = 0.0017$	$[\% \text{Ta}] < 25$.
$\partial \log f_{\text{H}}^{\text{Sn}} / \partial [\% \text{Sn}] = 0.0057$	$[\% \text{Sn}] < 7$.
$\partial \log f_{\text{H}}^{\text{Zr}} / \partial [\% \text{Zr}] = -0.0088$	$[\% \text{Zr}] < 2$.

(Received Nov. 28, 1973)

1. 緒 言

製鋼過程において溶鋼中に溶解した水素は、その鋼材の性質に種々有害な影響をあたえるため、製鋼過程における溶鋼中水素の物理化学的挙動について多くの興味をもたれてきた。著者らは鉄-水素系における物理化学的基礎資料をうるため、Sievertsの測定法を改良し、水素1気圧の下における溶鉄および2, 3の溶融鉄合金の水素溶解度を測定し、溶鉄中水素の活量係数におよぼす合金元素の影響を求める一連の研究¹⁾²⁾を行なってきた。本報告では、その後引き続き測定を行なった、Fe-Al, Fe-B, Fe-Ge, Fe-Ta, Fe-Sn および Fe-Zr 系の結果について報告し、さらに、これまでの結果をまとめて比較検討した。

2. 実 験 方 法

本研究は金属のガス溶解度測定法の1つである Sieverts 法により、水素1気圧下における鉄合金の水素溶解度を測定したものであり、すでに著者らの前報¹⁾で実験装置、実験方法、Sieverts 法の問題点、本装置の特性

について詳細に記述したので、ここでは概略を記述することにする。

2.1 実験装置

実験装置は、反応管、ガス量定量装置、ガス精製装置および真空排気装置よりなる。反応管は外径 52 mm の透明石英製で、水冷二重壁になつており、冷却水出口の水温を $35 \pm 1^\circ \text{C}$ になるよう水量を調節する。実験温度における反応管内実容積 (hot volume) を小さくするため反応管内上部を細く絞り、溶解試料を入れたるつぼは、さらに石英製保護るつぼに入れ、その間をマグネシア粒 (20~30mesh)、アルミナ製円板、ベリリア製円板などを用いて充填する。溶解用加熱炉は 8 KVA 真空管式高周波炉を使用し、温度測定は反応管上部小孔より光高温計を用いて行なう。試料を溶融した状態における本装置の反応管内実容積は、室温にて 80~85 ml、測定温度 1450~1670°C の範囲では 45~50 ml である。

* 昭和45年4月本会講演大会にて発表
 昭和48年11月28日受付

** 東北大学工学部 工博

2.2 試料および使用材料

溶解試料として、鉄分には電解鉄を真空溶解し、径 15 mm に鍛造した丸棒を、合金元素は市販の純金属(純度、Al>99.99%, B>97%, Ge>99.99%, Ta>99.9%, Sn>99.9%, Zr>98.5%)を使用した。これらの添加元素は、あらかじめ測定目標組成に配合し、水素気流中で 2hr 以上溶解して試料中の酸素を十分に除去し、その約 50 g を 1 回の溶解試料とした。

実験温度における反応管内実容積 (hot volume) 測定用不活性ガスとしては、熱伝導度が水素に最も近いヘリウムを、また水素は電解水素を用い、おのおの十分に精製してガス中不純物を除去して使用した。

るつぼは内径 16 mm、高さ 50 mm であり、実験室で作製した純粋なライムるつぼを、また Fe-Al、Fe-B、Fe-Ge 系合金の測定には焼結アルミナるつぼ(純度 Al₂O₃>98%)を使用した。

2.3 試料化学分析

溶解試料の化学組成は、測定終了後の試料の化学分析により決定した。Fe-Al 合金中のアルミニウムはオキシム分離重量法、硼素はアルカリ融解-硼素酒石酸バリウム法、ゲルマニウムは硫化水素分離-酸化重量法、タンタルは亜硫酸ナトリウム-タンニン分離重量法、ジルコニウムは JIS 磷酸塩法をそれぞれ使用した。錫の定量は十分な結果が得られなかつたため、配合量と蒸発量より計算によつて求めた。Fe-B、Fe-Ge、Fe-Ta、Fe-Zr 系では測定前後における合金元素の濃度に大きい変化は認められないが、Fe-Al、Fe-Sn 系では蒸発による合金元素の濃度変化が著しく、アルミニウムでは 10~15%、錫では測定条件により 30~70% の濃度低下が認められた。これらの系における化学組成は測定終了時の濃度をもつて合金元素の濃度とした。

2.4 実験操作

溶解試料 50 g を反応管内に設置し、まず 1~2 hr 水素気流中にて溶解する。この間 1~2 回反応管内を真空に排気して反応管内を十分置換する。次いでガスが出なくなるまで 15~20 min 真空に排気後(反応管内最終真空度 10⁻³~10⁻⁴ mmHg)ヘリウムを反応管内に導入して、各実験温度における反応管内実容積 (hot volume) を求める。つぎにヘリウムを排気後再び水素を導入して各温度における水素導入量を測定する。不活性ガスは溶融金属中に溶解しないので、水素導入量とヘリウム導入量の差より各温度における水素溶解量が求められる。反応管内にガスを導入した場合、10~15 min 後には安定した一定値が得られるから、最も低い実験温度より測定を開始し、30~40 min ごとに 50°C ずつ温度を上げて

各温度における水素吸収量を測定後、再び最低測定温度に下げて測定値の確認を行なう。大部分の測定では前後の値はよく一致するが、±0.5 ml 以上の差のあつた場合には、反応管内で副次反応がおきたものとして再実験を行なつた。

以上の方法により 1548°~1672°C の温度範囲で、合金元素については可能なかぎり広い濃度範囲で、水素 1 気圧下における水素溶解度を測定した。その測定値の再現性は前報において述べたように、ほぼ ±1 ml/100gFe である。

3. 実験結果

溶融金属中の水素が水化物を生成せず単純溶解する場合の反応式および平衡定数 K_{Fe} は、次の(1)、(2)および(3)式で示される。また純鉄については Sieverts の法則が成立するゆえ、純鉄側を基準にした溶鉄中水素の活量係数におよぼす合金元素 j の影響 f_H は次式の関係から求められる。

$$1/2H_2(g) = \underline{H} \text{ (in liquid iron)} \dots\dots\dots (1)$$

$$K_{Fe} = a_H / \sqrt{P_{H_2}} = [\%H] / \sqrt{P_{H_2}} \dots\dots\dots (2)$$

(純鉄の水素溶解)

$$K_{Fe-j} = [\%H] / \sqrt{P_{H_2}} \text{ (合金系の水素溶解)} \dots\dots\dots (3)$$

$$\log f_H = \log K_{Fe} - \log K_{Fe-j} \dots\dots\dots (4)$$

$$= \log [\%H] - \log [\%H'] \dots\dots\dots (4)$$

ただし

a_H : 溶鉄中水素の活量

K_{Fe-j} : 合金系における見掛けの平衡定数

P_{H_2} : ガス相中水素分圧 (atm)

$[\%H]$: 溶鉄の水素溶解度 (重量%)

$[\%H']$: 合金系の水素溶解度 (重量%)

3.1 Fe-Al 系溶融合合金の水素溶解度

Fe-Al 系溶融合合金についてアルミニウム濃度 17.3% まで測定した水素溶解度の結果を Fig. 1 および Table 1 に示す。Fe-Al 系溶融合合金の水素溶解度は、アルミニウムの濃度を原子分率 (atom fraction, X_j) で示せば 0.3 X_{Al} まで直線的に減少する。Fe-Al 系平衡状態図には固体状態で Fe₃Al (0.25 X_{Al} , 14% Al) の金属間化合物が存在するが、900°C 以上では消失し、溶融状態における水素溶解度は単調な変化を示す。本系についてはサンプリング法による前川・中川⁶⁾らの測定および Sieverts 法による WEINSTEIN and ELLIOTT³⁾、染野・長崎・門井⁴⁾、加藤・福田・梶山・古川⁵⁾らの測定があり、これらを Fig. 1 中に図示したが、著者らの測定結果は加藤ら⁵⁾の測定に近い傾向を示している。

これらの測定結果より、著者らの前報の純鉄水素溶解

Table 1. Solubility of hydrogen in iron-aluminium alloys under an atmospheric pressure.

Heat No	Concentration		Solubility of hydrogen (ml/100g)		
	% Al	X_{Al}	1548°C	1610°C	1672°C
A1 4-3	3.42	0.068	25.04	26.75	28.46
A1 5-3	6.76	0.130	22.20	23.92	25.63
A1 5-2	7.14	0.137	23.47	25.26	26.96
A1 5-1	7.73	0.148	22.14	23.65	25.32
A1 15-2	9.13	0.172	21.35	23.51	25.78
A1 10-4	10.1	0.189	22.57	24.34	26.12
A1 10-1	13.0	0.236	19.77	21.56	23.36
A1 10-3	13.2	0.239	20.30	22.02	23.83
A1 10-2	13.8	0.247	19.00	21.11	23.22
A1 15-3	14.4	0.258	19.16	21.56	23.65
A1 15-1	15.7	0.278	18.98	21.01	23.04
A1 20-1	17.3	0.302	17.86	19.74	21.53

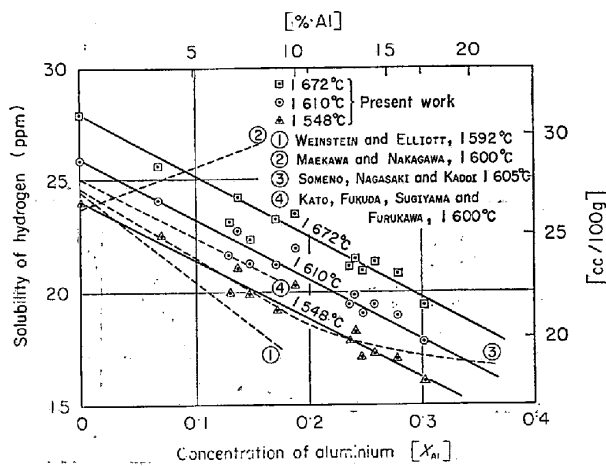


Fig. 1. Solubility of hydrogen in liquid iron-aluminium alloys.

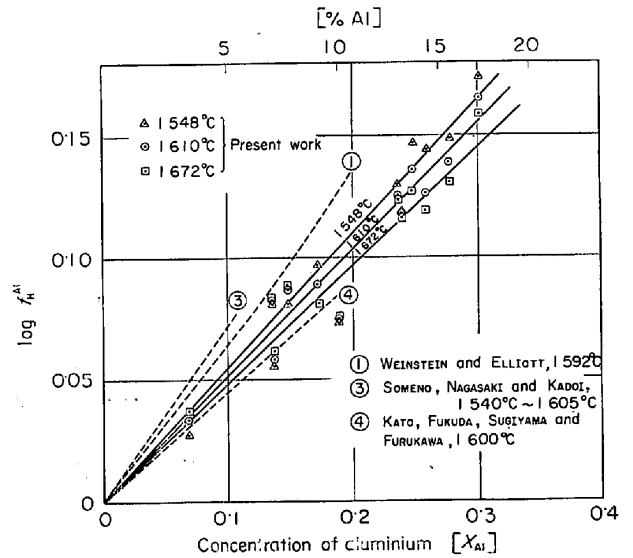


Fig. 2. Effect of aluminium on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

度¹⁾を基準にして、(4)式より溶鉄中水素の活量係数におよぼすアルミニウムの影響 f_H^{Al} を求め、その結果をアルミニウムの原子分率 X_{Al} について図示すれば Fig. 2 のようになる。同図中には比較のため上述研究者の値を換算して図示した。 $\log f_H^{Al}$ の温度による変化は、あまり大きくないが、溶解温度の上昇により $\log f_H^{Al}$ の値は低下する傾向があり、次の近似式で示される。

$$\log f_H^{Al} = (1850/T - 0.469) X_{Al} \quad \dots \dots X_{Al} < 0.3 \quad \dots \dots (5)$$

上式より LUPIS and ELLIOTT¹²⁾の提出した換算式に従って相互作用助係数 e_H^{Al} 、相互作用母係数 ϵ_H^{Al} を求めれば次式を得る。

$$e_H^{Al} = \partial \log f_H / \partial [\%Al] = 38.3/T - 0.0097 \quad \dots \dots \%Al < 10 \quad \dots \dots (6)$$

$$\epsilon_H^{Al} = \partial \ln \gamma_H / \partial X_{Al} = 4260/T - 0.563 \quad \dots \dots X_{Al} < 0.3 \quad \dots \dots (7)$$

1600°C における著者らの相互作用助係数は $e_H^{Al} = 0.0107$ であり、これに対して WEINSTEIN and ELLIOTT³⁾

は 1592°C で $e_H^{Al} = 0.013$ 、染野ら⁴⁾は $e_H^{Al} = 0.015$ 、加藤ら⁵⁾は $e_H^{Al} = 0.0092$ 、前川ら⁶⁾は $e_H^{Al} = -0.006$ が提出されており、前川らの値を除けば比較的一致した結果が得られている。

3.2 Fe-B 系溶融合金の水素溶解度

Fe-B 系溶融合金の水素溶解度測定結果を Table 2 および Fig. 3 に示す。これより硼素は溶鉄の水素溶解度を著しく低下せしめ、約 20% 硼素で 2 ml/100 g 程度まで低下することがわかる。鉄硼素系状態図では固体状態で $Fe_2B(0.33X_B, 9\%B)$ および $FeB(0.5X_B, 16\%B)$ の金属間化合物が存在するが、その組成付近でとくに大きい水素溶解度の変化は認められなかつた。本系に関しては WEINSTEIN and ELLIOTT³⁾の 1592°C、硼素 6% (0.25 X_B) までの測定があり、Fig. 3 に見られるように本研究結果とほぼ一致した結果が得られている。

前述と同様に純鉄側を基準にして水素の活量係数にお

Table 2. Solubility of hydrogen in iron-boron alloys under an atmospheric pressure.

Heat No	Concentration		Solubility of hydrogen (ml/100g)		
	% B	X_B	1548°C	1610°C	1672°C
B 1-1	1.33	0.065	23.72	25.55	27.27
B 1-2	0.98	0.049	22.83	24.35	25.86
B 2-2	2.29	0.108	20.19	22.15	23.70
B 2-3	2.37	0.111	19.84	20.83	23.03
B 4-1	4.20	0.185	14.08	15.14	16.39
B 4-2	4.58	0.199	12.84	14.12	15.39
B 4-3	4.59	0.199	14.79	16.06	17.49
B 6-1	6.50	0.264	11.03	11.75	12.47
B 6-2	6.60	0.267	9.97	10.82	11.58
B 6-3	6.77	0.273	11.31	11.83	12.43
B 8-1	8.66	0.329	7.80	8.21	8.73
B 8-3	8.81	0.333	9.21	9.69	10.27
B 12-1	12.5	0.425	4.40	4.53	4.89
B 12-2	12.8	0.431	3.34	3.85	4.05
B 16-2	17.7	0.526	2.26	2.69	3.12
B 16-3	17.5	0.523	2.50	2.63	2.88
B 20-3	21.1	0.580	1.88	1.88	1.99

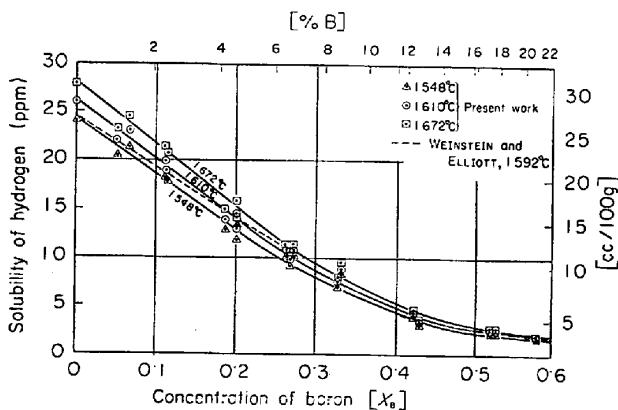


Fig. 3. Solubility of hydrogen in liquid iron-boron alloys.

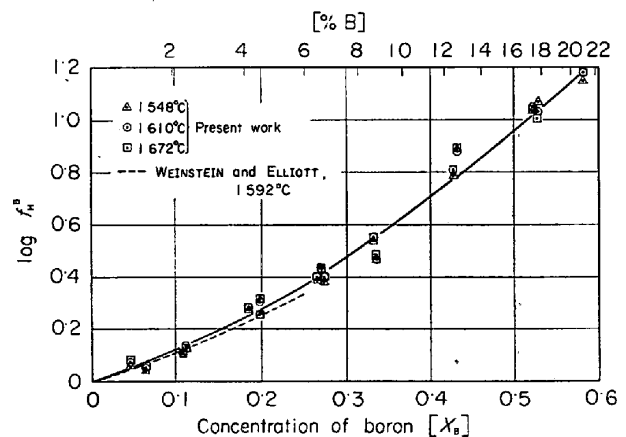


Fig. 4. Effect of boron on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

よばず硼素の影響 f_H^B を求め、硼素の原子分率 X_B について図示すれば Fig. 4 のようになり、明りような温度依存性は見出されず、測定温度範囲 1540°~1670°C の間で次の関係が得られた。

$$\log f_H^B = 1.13X_B + 1.58X_B^2 \dots X_B < 0.6 \dots (8)$$

$$e_H^B = \partial \log f_H / \partial [\%B] = 0.058 \dots \%B < 2.5 \dots (9)$$

$$\epsilon_H^B = \partial \ln \gamma_H / \partial X_B = 3.41 \dots X_B < 0.1 \dots (10)$$

WEINSTEIN and ELLIOTT³⁾は 1592°C にて $e_H^B = 0.050$ を得ており、本研究の結果とよく一致している。

3.3 Fe-Ge 系溶融合合金の水素溶解度

Fe-Ge 系溶融合合金の水素溶解度測定結果を Table 3 に、これを Fig. 5 に図示した。Fe-Ge 合金の水素溶解度はゲルマニウムの濃度 X_{Ge} に対してほぼ直線的に低下する。Fig. 5 中には WEINSTEIN and ELLIOTT³⁾ と染野・長崎・門井⁴⁾ らの測定を比較のため図示したが、本研究の結果は WEINSTEIN and ELLIOTT³⁾ の測定に近い

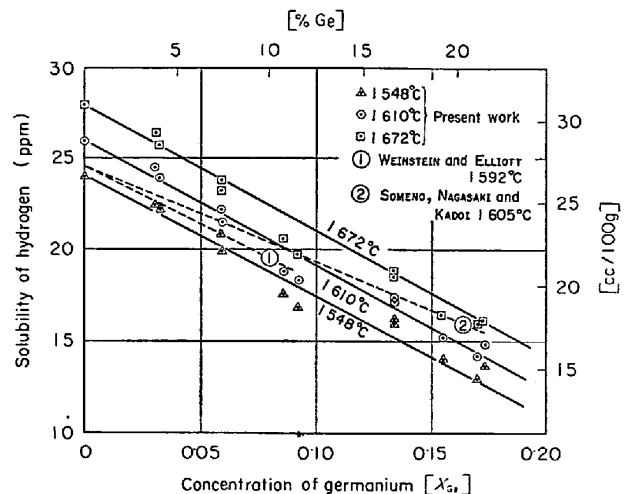


Fig. 5. Solubility of hydrogen in liquid iron-germanium alloys.

Table 3. Solubility of hydrogen in iron-germanium alloys under an atmospheric pressure.

Heat No	Concentration		Solubility of hydrogen (ml/100g)		
	% Ge	X_{Ge}	1548°C	1610°C	1672°C
Ge 4-1	4.14	0.032	24.63	26.47	28.55
Ge 4-2	3.87	0.030	24.91	27.28	29.29
Ge 8-1	7.47	0.058	23.18	24.59	26.39
Ge 8-3	7.54	0.059	22.10	23.88	25.75
Ge 12-1	11.6	0.092	18.68	20.32	21.95
Ge 12-3	10.9	0.086	19.58	20.85	22.85
Ge 16-1	16.7	0.134	17.97	19.28	20.59
Ge 16-2	16.7	0.134	17.87	19.36	20.85
Ge 20-1	21.0	0.170	14.46	15.73	17.76
Ge 20-2	19.3	0.155	15.64	16.84	18.21
Ge 20-3	21.4	0.173	15.21	16.47	17.81

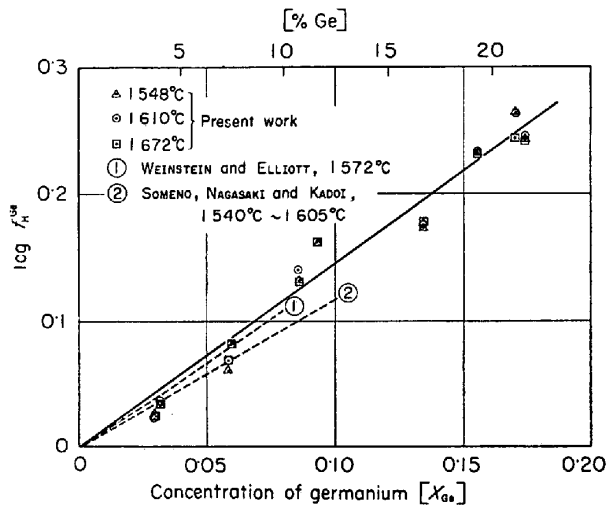


Fig. 6. Effect of germanium on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

結果を示している。

前述と同様に純鉄側を基準にして Fe-Ge 系における水素の相互作用係数を求めると Fig. 6 のようになり、その直線の勾配より次式を得た。

$$\log f_H^0 = 1.42 X_{Ge} \dots \dots X_{Ge} < 0.2 \dots \dots (11)$$

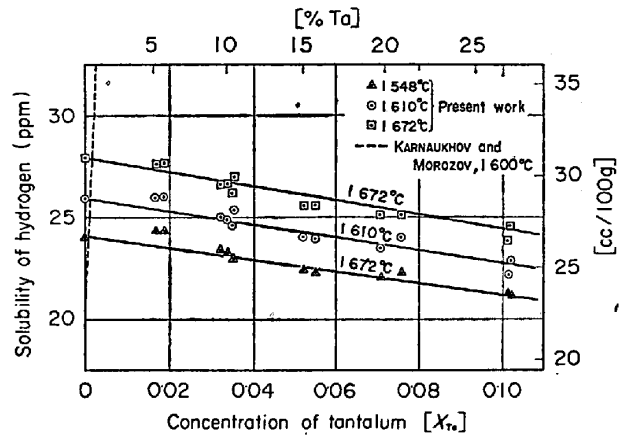


Fig. 7. Solubility of hydrogen in liquid iron-tantalum alloys.

$$e_H^0 = \partial \log f_H^0 / \partial [\%Ge] = 0.0109 \dots \%Ge < 10 \dots (12)$$

$$e_H^0 = \partial \ln \gamma_H / \partial X_{Ge} = 2.97 \dots \dots X_{Ge} < 0.2 \dots \dots (13)$$

WEINSTEIN and ELLIOTT³⁾は 1592°C にて $e_H^0 = 0.010$, 染野ら⁴⁾は 1605°C にて $e_H^0 = 0.009$ を提出しており、Ge=10% 以下の範囲では三者の測定結果は誤差の範囲でよく一致している。

Table 4. Solubility of hydrogen in iron-tantalum alloys under an atmospheric pressure.

Heat No	Concentration		Solubility of hydrogen (ml/100g)		
	% Ta	X_{Ta}	1548°C	1610°C	1672°C
Ta 5-1	5.80	0.019	27.05	28.89	30.74
Ta 5-2	5.20	0.017	27.11	28.89	30.69
Ta 10-1	10.1	0.033	25.84	27.67	29.59
Ta 10-2	10.5	0.035	25.54	27.34	29.06
Ta 10-4	10.6	0.035	26.14	28.09	29.87
Ta 10-5	9.74	0.032	26.03	27.78	29.53
Ta 15-1	15.9	0.055	24.88	26.65	28.38
Ta 15-2	15.1	0.052	24.97	26.68	28.39
Ta 20-1	19.8	0.071	24.59	26.12	27.83
Ta 20-2	27.0	0.076	24.81	26.63	28.45
Ta 25-1	26.9	0.102	23.65	24.61	26.54
Ta 25-2	26.9	0.102	23.62	25.43	27.24

3.4 Fe-Ta 系溶融合金の水素溶解度

Fe-Ta 系溶融合金の水素溶解度測定結果を Table 4 および Fig. 7 に示す. 本系の水素溶解度は測定範囲 0.1 X_{Ta} (約 27%Ta) まで直線的に減少する. また KARNAUKHOV and MOROZOV⁷⁾ は Fig. 7 中点線で示すように, タンタルは水素溶解度を著しく増加せしめると報告している. しかし, KARNAUKHOV and MOROZOV⁷⁾ の測定結果は Fe-Nb 系, Fe-Ti 系においても最近の測定結果と著しく異なつた値を提出しており, 本系についても疑問がもたれる.

前述と同様に, 純鉄側を基準にして Fe-Ta 系における水素の相互作用係数を求めて図示すれば Fig. 8 のようになる. 鉄中水素の活量係数におよぼすタンタルの影響は, 他の元素に比較して小さく, それゆえ Fig. 8 の縦軸の目盛が大きくとられているため測定値は多少分散しているが, これらより次の結果を得た.

$$\log f_H^a = 0.56X_{Ta} \dots\dots\dots X_{Ta} < 0.1 \dots (14)$$

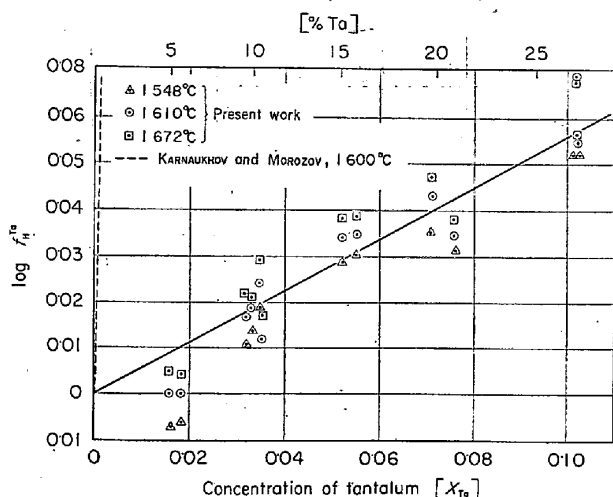


Fig. 8. Effect of tantalum on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

$$e_H^a = \partial \log f_H / \partial [\%Ta] = 0.0017 \dots \%Ta < 25 \dots (15)$$

$$e_H^a = \partial \ln \gamma_H / \partial X_{Ta} = -0.96 \dots\dots\dots X_{Ta} < 0.1 \dots (16)$$

KARNAUKHOV and MOROZOV⁷⁾ らの 1600°C における相互作用助係数は $e_H^a = -0.26$ ⁸⁾ であり. 測定上の誤りではないかと思われる.

3.5 Fe-Sn 系溶融合金の水素溶解度

Fe-Sn 系溶融合金の水素溶解度測定結果を Table 5 および Fig. 9 に示す. 高温において錫は蒸気圧が高く, 溶解前後における錫の蒸発損失量は測定条件により 30~70% におよぶ. また化学分析の結果もあまり再現性はよくなかつた. それゆえ合金中錫の組成は配合量と蒸発損失減量より計算によつて求めた. したがつて, 錫の組成には最大 10% 程度の誤差があると考えられ, 十分精度の高い結果とはいえないが, 測定範囲 0.1 X_{Sn} (18%Sn) までほぼ直線的に水素溶解度は減少する. Fig. 9 よりわかるように, 約 6% 錫まで測定した染野・長崎・門井⁴⁾ と, WEINSTEIN and ELLIOTT²⁾ の測定結果も同様の傾向を示している.

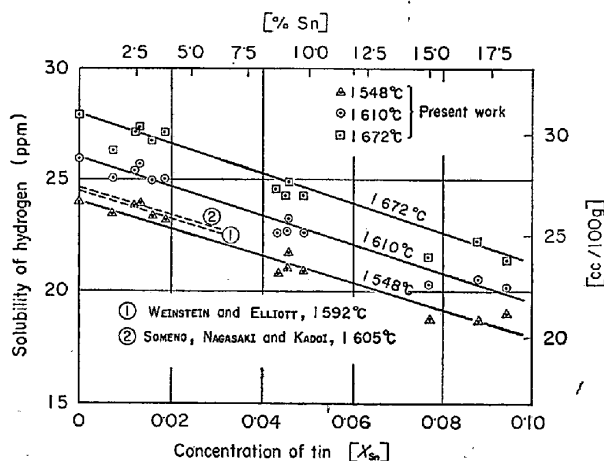


Fig. 9. Solubility of hydrogen in liquid iron-tin alloys.

Table 5. Solubility of hydrogen in iron-tin alloys under an atmospheric pressure.

Heat No	Concentration		Solubility of hydrogen (ml/100g)		
	% Sn	X_{Sn}	1548°C	1610°C	1672°C
Sn 5-1	1.5	0.007	26.06	27.87	29.22
Sn 5-2	2.5	0.012	26.48	28.19	30.07
Sn 5-3	2.1	0.013	26.59	28.53	30.30
Sn 10-2	3.3	0.016	25.95	27.77	29.70
Sn 10-3	3.9	0.019	25.77	27.81	30.21
Sn 15-1	9.3	0.046	24.17	25.81	27.64
Sn 15-2	8.8	0.043	23.19	25.13	27.31
Sn 15-3	9.2	0.046	23.35	25.24	26.99
Sn 15-4	9.9	0.049	23.23	25.11	26.99
Sn 20-3	15.0	0.077	20.85	22.49	23.90
Sn 25-1	17.0	0.088	20.82	22.80	24.78
Sn 25-3	18.0	0.094	21.19	22.41	23.73

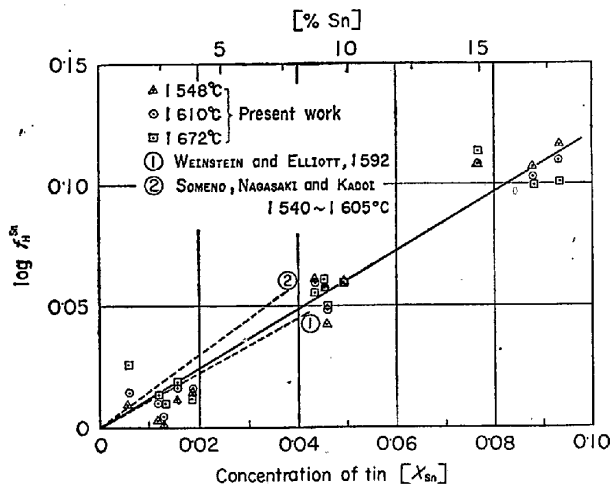


Fig. 10. Effect of tin on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

これらの結果より相互作用係数を求めれば Fig. 10 のようになり、次式が得られた。

$$\log f_H^{Sn} = 1.2 X_{Sn} \dots\dots\dots X_{Sn} < 0.1 \dots\dots (17)$$

$$e_H^{Sn} = \partial \log f_H / \partial [\%Sn] = 0.0057 \dots \%Sn < 7 \dots (18)$$

$$\epsilon_H^{Sn} = \partial \ln \gamma_H / \partial X_{Sn} = 1.7 \dots\dots\dots X_{Sn} < 0.1 \dots (19)$$

なお相互作用助係数として WEINSTEIN and ELLIOTT³⁾ は 1592°C で $e_H^{Sn} = 0.0053$ 、染野ら⁴⁾ は 1605°C にて $e_H^{Sn} = 0.007$ を提出している。

3.6 Fe-Zr 系溶融合金の水素溶解度

Fe-Zr 系溶融合金の水素溶解度測定結果を Table 6 および Fig. 11 に示す。本系の測定では溶鉄表面に酸化物と思われる scum が生成し、とくにジルコニウム濃度が高くなると著しく、温度測定に困難があつた。したがつて、測定範囲は 7%Zr までに止めた。ジルコニウムはチタンと並んで化学的に活性な元素であり、Fig. 11 に見られるように水素溶解度を著しく上昇せしめる。

これらの結果より相互作用係数を求めて図示すれば Fig. 12 のようになり、 $\log f_H^{Zr}$ には溶解温度による相違が認められ、次式によつて示される。

$$\log f_H^{Zr} = (-12500/T + 5.24) X_{Zr} \dots X_{Zr} < 0.1 \dots (20)$$

$$e_H^{Zr} = \partial \log f_H / \partial [\%Zr] = -76.5/T + 0.0321$$

$$\dots\dots\dots \%Zr < 2 \dots\dots\dots (21)$$

$$\epsilon_H^{Zr} = \partial \ln \gamma_H / \partial X_{Zr} = -28800/T + 11.43$$

$$\dots\dots\dots X_{Zr} < 0.1 \dots\dots\dots (22)$$

これより本測定結果における 1600°C の相互作用助係数は $e_H^{Zr} = -0.0088$ 、 $\epsilon_H^{Zr} = -3.94$ であり、ジルコニウムは非常に大きく溶鉄の水素溶解度を増加せしめることがわかる。

4. 考 察

以上 6 種の 2 元系鉄合金について、可能なかぎり広い濃度範囲にわたり、水素 1 気圧下における水素溶解度を測定して、これより溶鉄中水素の活量係数におよぼす合金元素の影響を求めた。1600°C におけるこれらの結果を総括し、他の研究者との比較を Table 7 に示す。これより、著者らの結果も含め、最近の測定結果はほぼ一致していることがわかる。

以上の結果および著者らがこれまで測定してきた 18

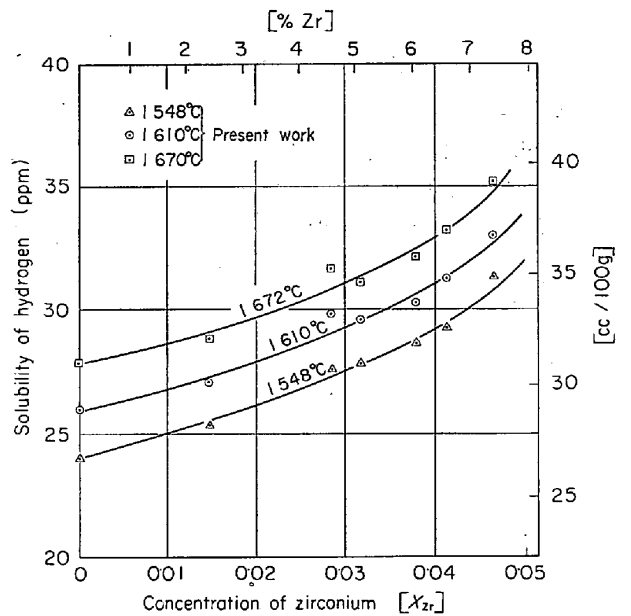


Fig. 11. Solubility of hydrogen in liquid iron-zirconium alloys.

Table 6. Solubility of hydrogen in iron-zirconium alloys under an atmospheric pressure.

Heat No	Concentration		Solubility of hydrogen (ml/100g)		
	% Zr	X _{Zr}	1548°C	1610°C	1672°C
Zr 8-4	2.39	0.015	28.18	30.11	32.04
Zr 10-5	4.57	0.028	30.67	33.14	35.14
Zr 10-3	5.07	0.032	30.99	32.85	34.62
Zr 10-2	6.05	0.038	31.87	33.61	35.73
Zr 10-4	6.56	0.041	32.59	34.78	36.98
Zr 10-1	7.40	0.047	34.50	36.84	39.18

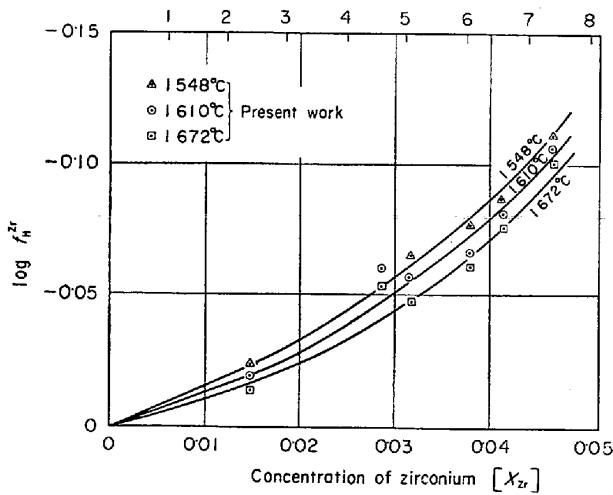


Fig. 12. Effect of zirconium on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

元素について、溶鉄への水素溶解度におよぼす各種合金元素の影響をまとめて図示すれば Fig. 13 のようになる。図中には、著者らの測定しなかつた Mn, S³⁾ および Be⁴⁾の結果についても他の研究者の値を換算して点線で示した。同様の関係を相互作用助係数と合金元素の重量百分率で示せば Fig. 14 のようになる。これより一般に化学的に活性で水素との化学親和力の強い元素ほど水素溶解度をより大きく増加せしめる傾向があり、後述するように、水素溶解度の増減と合金元素の物理化学的性質との間には密接な関連性のあることが推測される。

最近溶鉄中硫黄、炭素、窒素などの活量係数におよぼす合金元素の影響について多くの研究報告が提出され、

これらの測定値より未測定元素の値を推測する方法として、相互作用母係数と元素周期律表との関連性、effective free electron との関連性、類似元素との比較などが活発に行なわれている。Fe-H-j 3 元系における相互作用母係数と元素周期律表との関連については OHTANI and

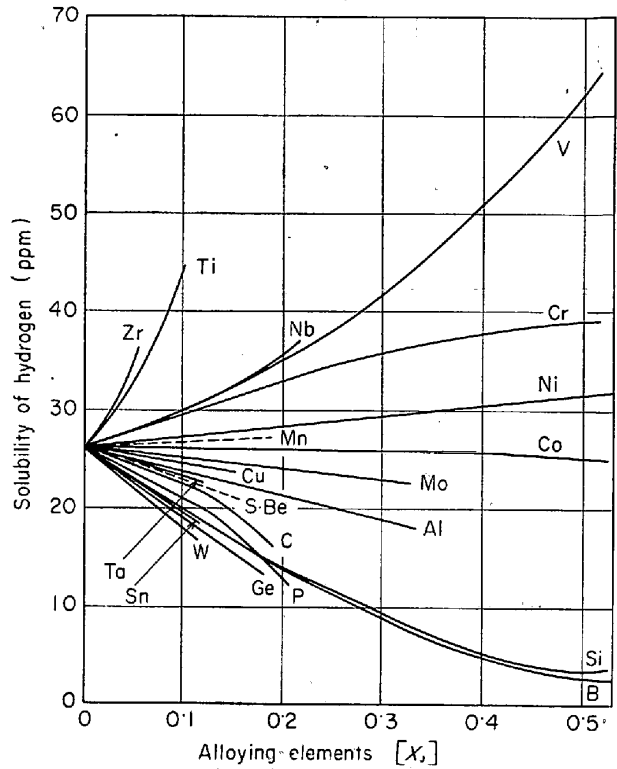


Fig. 13. Effect of alloying elements on the solubility of hydrogen in liquid iron at 1610°C.

Table 7. Interaction parameter of hydrogen in liquid iron at 1600°C.

Element	Investigators	Ref	ϵ_H^i	Range	ϵ_H^i
Al	WEINSTEIN, ELLIOTT	3	0.013	<11% Al	1.96
	MAEKAWA, NAKAGAWA	6	-0.006	<6% Al	0.15
	SOMENO, Nagasaki, KADOI	4	0.015	<6% Al	2.19
	KATO, FUKUDA, SUGIYAMA, FURUKAWA	5	0.0093		1.54
	Present work		0.0107	<10% Al	1.71
B	WEINSTEIN, ELLIOTT	3	0.050	<2.2% B	3.04
	Present work		0.058	<2.5% B	3.41
Ge	WEINSTEIN, ELLIOTT	3	0.010	<11% Ge	2.69
	SOMENO, NAGASAKI, KADOI	4	0.009	<15% Ge	2.40
	Present work		0.0109	<10% Ge	2.97
Ta	KARNAUKHOV, MOROZOV	7	-0.26		-196
	Present work		0.0017	<25% Ta	-0.96
Sn	WEINSTEIN, ELLIOTT	3	0.0053	<6% Sn	1.48
	SOMENO, NAGASAKI, KADOI	4	0.007	<6.5% Sn	2.31
	Present work		0.0057	<7% Sn	1.7
Zr	Present work		-0.0088	<2% Zr	-3.94

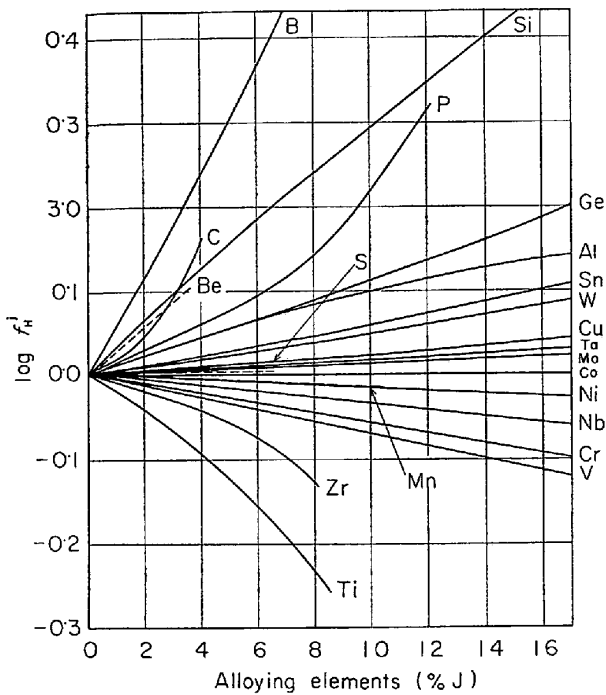


Fig. 14. Effect of alloying elements on activity coefficient of hydrogen in iron at 1600°C.

GOKCEN⁹⁾により試みられているが、著者らの測定結果

をまとめて示すと Fig. 15 のようになる。図中黒丸は著者らの測定値を、各元素の範囲はこれまでの他の測定結果を示している。Fe-H-j 系の場合には、これまで報告されている Fe-C-j 系や Fe-N-j 系のようなきれいな関連性はないが、全体として相互作用母係数と元素周期律表との間にはかなりの関連性のあることがわかる。各元素の物理化学的性質は元素の周期律表と密接な関係があり相互作用母係数もまた規則的変化を示していることがうかがわれる

Effective free electron との関連性については、C. WAGNER の合金中における electronic structure を考慮した考え方を利用した WEINSTEIN and ELLIOTT³⁾ の報告がある。これによれば effective free electron と相互作用母係数との間には一定の関係があり、同一 effective free electron 数をもつ元素は近似的に同程度の相互作用母係数を示すとしている。したがって、元素周期律表上同族の元素は近似の相互作用母係数を示すことになる。しかし、Fig. 15 より明らかなように、第Ⅶa族の Cr, Mo, W, 第Ⅲb族B, Al, 第Ⅳb族C, Si, Ge, Snなどは必ずしも一定の値を示していない。WEINSTEIN and

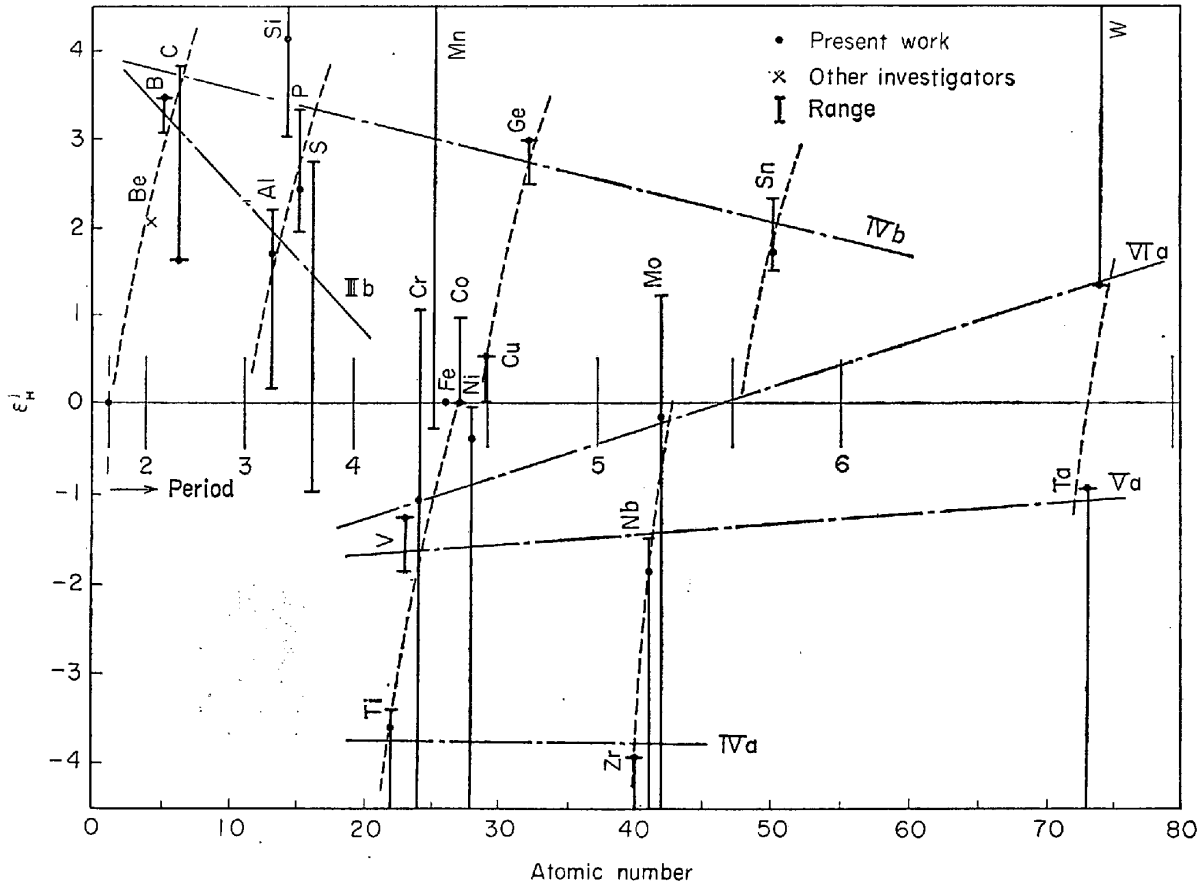


Fig. 15. Relation between atomic number and interaction parameter of hydrogen in liquid alloys at 1600°C.

ELLIOTT³⁾の研究は主として第3および第4周期の元素を測定したものであり、Fig. 15 中 Ti より Ge にいたる関係と Al より S にいたる関係を同一曲線で結んだもので、多くの元素についてはあてはまらないものと思われる。一般に溶液中の元素の活量は、溶液中の各成分間の相互作用、溶液の構造、原子半径などによつて左右され、単に effective free electron 数のみから多くの元素に共通な関係を律することは十分とは考えられない。

つぎに相互作用母係数の温度依存性について、2, 3 の計算を示す。今、無限希薄溶液を基準にすれば、溶鉄への水素溶解の自由エネルギー変化は次式により求められる。

$$1/2H_2(g) = H(\text{in liquid alloys}) \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta G_H = RT \ln a_H = RT \ln X_H + \Delta G_H^{EX} \dots\dots\dots (23)$$

ここで ΔG_H^{EX} は過剰部分モル自由エネルギーであり、相互作用母係数より次式によつて求められる。

$$\Delta G_H^{EX} = RT \ln \gamma_H = RT \epsilon_H X_j \dots\dots\dots (24)$$

したがつて過剰部分モルエンタルピー ΔH_H^{EX} および過剰部分モルエントロピー ΔS_H^{EX} は次式のようなになる。

$$\Delta H_H^{EX} = \frac{\partial(\Delta G_H^{EX}/T)}{\partial(1/T)} = \frac{\partial(RT \ln \gamma_H/T)}{\partial(1/T)} = RX_j \frac{\partial \epsilon_H}{\partial(1/T)} \dots\dots\dots (25)$$

$$-\Delta S_H^{EX} = \frac{\partial \Delta G_H^{EX}}{\partial T} = \frac{\partial(RT \ln \gamma_H)}{\partial T} = RX_j \frac{\partial(T \epsilon_H)}{\partial T} \dots\dots\dots (26)$$

それゆえ相互作用母係数 ϵ_H が合金元素の濃度 X_j に無関係に一定の範囲、すなわち希薄溶液では次の関係が成立する。

$$\left(\frac{\partial \Delta H_H^{EX}}{\partial X_j}\right)_{X_{Fe} \rightarrow 1} = \eta_H, \left(\frac{\partial \Delta S_H^{EX}}{\partial X_j}\right)_{X_{Fe} \rightarrow 1} = \sigma_H \dots\dots\dots (27)$$

CHIPMAN and CORRIGAN¹⁰⁾は上述 η_H および σ_H と相互作用母係数との間には一定の関係があることを指摘した。著者らの測定は 1548°~1672°C の間で行なわれ、合金元素により測定の正確度も異なり、相互作用母係数の温度依存性の明らかな系と、不明りような系があるが明りような温度依存性を示した C, Al, Ni, V, Nb, Ti および Zr について上記の計算を行なつた。このようにして得られた η_H および σ_H と ϵ_H の関係を図示すると Fig. 16 のようになる。すなわち CHIPMAN ら¹⁰⁾¹¹⁾が指摘したように両者の間には大体直線関係が成立し、水素溶解度を大きく変化せしめる元素ほど、溶解熱を大きく変化せしめることがわかる。Fig. 16 の直線関係は

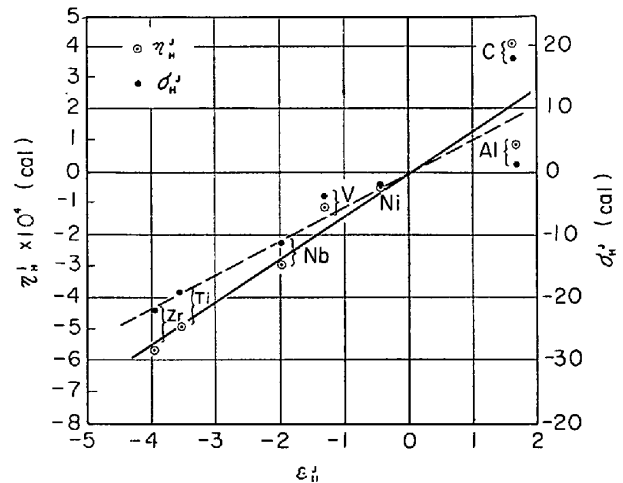


Fig. 16. Relation between enthalpy, entropy and interaction parameter of hydrogen in liquid iron alloys at 1600°C.

次式によつて示される。

$$\eta_H = 1.38 \times 10^4 \epsilon_H \text{ (cal)} \dots\dots\dots (28)$$

$$\sigma_H = 5.5 \epsilon_H \text{ (cal/°K)} \dots\dots\dots (29)$$

しかし上記の値は比較的少数の元素より求めたものであり、Fe-H-j 3 元素のすべてに適合するかどうかは、今後さらに広い温度範囲にわたつて、より精度の高い測定が必要である。

5. 結 言

以上 Al, B, Ge, Ta, Sn および Zr の各元素を含む 2 元系溶融合金の水素溶解度を 1548°~1672°C の範囲で、また合金組成については可能な範囲で広い濃度範囲について測定し、これより溶鉄中水素の活量係数におよぼす合金元素の影響を求めた。これらの結果は Table 7 のようになる。またこれまで著者らが行なつてきた Fe-H-j 3 元系のすべての結果¹⁾²⁾を総括し、各元素間の比較、元素周期律表との関連性、溶解熱などにつき若干の考察を試みた。

終わりに当たり、学生時代に本研究遂行に協力した日本鋼管(株)橋克彦工学士、川崎製鉄(株)芹沢保文工学士および東北大学工学部石井不二夫工学士および菅原邦男氏、有益な助言を賜りました日立金属(株)小野健二博士の諸氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 野崎洋彦, 萬谷志郎, 不破祐, 的場幸雄, 小野健二: 鉄と鋼, 52 (1966), p.1823
- 2) 萬谷志郎, 不破祐, 小野健二: 鉄と鋼, 53 (1967), p.101
- 3) M. WEINSTEIN and J. F. ELLIOTT: Trans. Met.

- Soc., AIME., 227 (1963), p. 382
- 4) 染野檀, 長崎久弥, 門井邦夫: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 729
 - 5) 加藤米一, 福田重美, 相山隆安, 古川武: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 521
 - 6) 前川静弥, 中川義隆: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 573, p. 577
 - 7) M. M. KARNAUKHOV and A. N. MOROZEV: Izvest. Akad. Nauk SSSR Oted. Nauk, (1948) p. 1845
 - 8) R. G. WARD: An Introduction to the Physical Chemistry of Iron and Steel Making, (1962), Edward Arnold Ltd. (London)
 - 9) M. OHTANI and N. A. GOKCEN: Trans. Met. Soc., AIME., 218 (1963), p. 533
 - 10) J. CHIPMAN and D. A. CORRIGAN: Application of Fundamental Thermodynamics to Metallurgical Process, (1967), p. 23
 - 11) J. CHIPMAN: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1477
 - 12) C. H. P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., AIME., 233 (1965), p. 257
-