マグネシウム中の水素溶解度*

渡辺 哲男**・黄 燕清***・小松 龍造****

Solubility of hydrogen in magnesium*

UDC 669.721 : 546.11 : 532.73

WATANABE Tetsuo**, HUANG Yen C*** and KOMATSU Ryuzo****

The solubility of hydrogen in magnesium has been studied by using a modified Sievert's apparatus over a fairly wide temperature range from 200 to 750°C under the atmospheric pressure of hydrogen. The modified Sievert's apparatus was constructed with the caution to eliminate the change in the volume of the measuring system due to the room temperature change during the experiment.

Caution was also paid to minimize the loss of hydrogen introduced into the system by using the reaction tube made of quartz; 8 mm in thickness and 14 mm in inside diameter. There is no hydrogen loss due to permeation during the experiment at temperatures up to 750°C.

A difficulty associated with the determination of the solubility of hydrogen in magnesium arises from the high vapor pressure of magnesium. This was solved by sealing a magnesium sample in a thin-walled tube of stainless steel into which hydrogen is permeable. In the present experiments, a stainless tube (0.15 mm in thickness and 10 mm in diameter, 65 mm in length) was used, and it could contain about 8 grams of magnesium.

The solubility of hydrogen at a temperature, T , will be given by the following equations;

$$\log S (\text{solid}) \text{ cc/100 gr Mg} = -1.10 \times 10^3/T + 2.69 + 0.5 \log P_{H_2}$$

$$\log S (\text{liquid}) \text{ cc/100 gr Mg} = -1.36 \times 10^3/T + 3.21 + 0.5 \log P_{H_2}$$

The heat of solution for hydrogen in magnesium was obtained by plotting the solubility of hydrogen against $1/T$ as follows; 5 Kcal/g atom hydrogen to the solid phase and 6.2 Kcal/g atom hydrogen to the liquid phase.

(Received October 27, 1975)

1. 緒 言

金属中の水素溶解度は、金属の製錬、鋳造および加工時に際して必要となる重要な基礎資料である。したがって主要金属については既に多くの測定が行なわれている^{1), 2), 3)}。

しかしながらマグネシウムの場合では、その蒸気圧が高いという測定上の困難さから、水素溶解度の測定は、1959年の J. Koenen⁴⁾の研究を除いてなされていない。

一般に金属中の水素溶解度を測定する方法としては、1) 水素吸収量を直接測定する Sieverts 法と、2) 水素を飽和吸収させて急冷し、ついでガス分析によつて吸収量を求める二方法がある。後者の場合、急冷中に溶解度が減少するため、吸収水素を放出し、測定値の再現性および

信頼性に問題がある。したがって一般には金属中の水素溶解度測定は前者の Sieverts 法が採用されているが、この測定法にも下記のごときいくつかの欠点が指摘されている⁵⁾。

- 水素の反応管透過に関する問題。
- 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容積 (hot volume) を小さくすることに限界がある。
- 高温における熔融金属の蒸発およびその蒸着金属によるガス吸着と副次反応の関与する問題。
- 水素と反応管内耐火物との反応やその他の副次反応のもたらす誤差。
- 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の容積測定上の誤差。

さらに、Sieverts 装置は後述するように排気系、ガス

* 軽金属学会第45回秋期大会 (48-11) にて発表した。

** 東海大学教養学部 (平塚市)。Faculty of Humanity and Culture, Tokai University (Hiratsuka)。

*** 東海大学工学部 (平塚市)。Faculty of Engineering, Tokai University (Hiratsuka)。

**** 古河マグネシウム㈱ (小山市)。Furukawa Magnesium Co. (Oyama)。

供給系, ガス定量系および反応系より構成されているが, 実験においてガス定量系が室温の変化によって大きく影響を受け正確な測定ができないという欠点もある。

しかしながら Sieverts 法は試料急冷法に比べて測定誤差を系統的に捉えることができるという利点から, マグネシウム中の水素溶解度測定に前者を採用した。そうして, より正確な測定値が得られるべく Sieverts 測定法に伴う装置上の欠点を改良し, 実験精度の向上を計った。また試料はステンレスのカプセルに封入し, 水素圧 1 気圧におけるマグネシウム中の水素溶解度を 200~750℃ の温度範囲で測定した。

以下測定実験に関したことについて述べる。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験装置の概略図を **Fig. 1** に示す。実験装置は反応系, ガス供給系, ガス定量系および排気系の各系よりなり, 反応系およびガス定量系は内径 3 mm の毛细管で連結されている。ガス定量系は反応管内測定用マノメーター (J), 30 cc, 9 cc および 3 cc のガスビューレット G_1 , G_2 , G_3 よりなり, 9 cc および 3 cc のガスビューレットは主として吸収ガス量測定に用い, 30 cc ガスビューレットはガスの不足量を補うために使用する。

水素および hot volume 測定用ヘリウムはそれぞれ純水素精製装置およびチタニウム反応管, 液体窒素によつ

て充分精製し, それぞれ容量約 1 l のガス溜に貯蔵した。(ガス供給系の水素は, 水素化チタニウムを熱解離させ, パラジウム管を透過させたものを使用することもあつた。)

装置の排気は油回転ポンプおよび水銀拡散ポンプにより, 真空度を 1.0×10^{-5} Torr 以下にする。

先述のごとき Sieverts 装置の欠点⁵⁾ は次のように対処した。

1. 反応管はガスの透過を防ぐため内径 14 mm, 外径 30 mm, 長さ 250 mm の肉厚透明石英管を使用した。(a. に対して)
2. また反応管内定容積をできるだけ小さくするため透明石英棒を, 反応管の水冷部分には **Fig. 2** に示すようにガラス玉を装入し, 可能な限り hot volume を小さくした。(b. に対して)
3. マグネシウムは周知のごとくひじょうに蒸気圧が高い。1 の c 項で示したように蒸着金属の汚染によるガス吸収およびその副次反応は, 金属中の水素溶解度測定実験に際しては致命的な問題であり, できる限り蒸着金属の発生は防がなければならない。そこで本研究では, **Fig. 2** に示したようなステンレス鋼のカプセルを用い, マグネシウムを密閉してマグネシウムの蒸発を防いだ。(c. に対して)

本実験においては上述の(d)による誤差原因はないが, (e)による誤差を最小限にするために水素との熱伝導率の近いヘリウムを使用した。

またガス定量系は室温の変化による誤差原因を排除するために, ガス定量系を水槽に入れ, 水温を $17 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に設定して防止した。

- A : Hg diffusion pump
- B : Ionization gauge
- C : Liquid N_2
- D : Furnace for heating Ti
- E : He tank
- F : Reaction tube
- G : Gas buret
- H : Water bath
- I : Hg reservoir
- J : Hg manometer

Fig. 1 Sieverts' apparatus

- A : Cooling cap
- B : Glass
- C : Reaction tube (Silica)
- D : Silica rod
- E : Sample
- F : Thermocouple
- G : Stainless steel capsule ($t = 0.15 \text{ mm}$)

Fig. 2 Reaction tube and magnesium sample in stainless steel capsule.

Table 1 Chemical analysis for pure magnesium (Pidgeon process).

Impurity	Value (wt%)
Fe	0.003
Si	0.006
Zn	0.03
Mn	0.01
Al	0.005
Cu	0.001
Ni	Tr.
Mg	99.94

2.2 実験試料

実験に供したマグネシウムは Pidgeon 法によるものを使用し、その純度は **Table 1** のごときである。入手したマグネシウムは、これを溶解し、直径 15 mm の金型に铸込んだインゴットからカプセルの寸法に合わせて切削した。試料のサイズは直径~10 mm、長さ~50 mm、重量約 8 g である。

またステンレスカプセルの厚さは 0.15~0.25 mm、重量は 4 g 程度であり、使用に際しては酸洗いおよび化学研磨によって洗浄した。試料の装入にあたっては、上述のような注意を払って試料とカプセル両者の空間がほとんど生じないように工夫した。カプセルは **Fig. 2** に示したように電子ビームまたはプラズマ溶接を行なった。

2.3 実験操作

カプセルに封入したマグネシウム試料は 1.0×10^{-5} Torr 以下の真空中に保ちながら加熱を始める。試料の脱ガス条件は、融点以下の測定では 600°C で 2~3 時間行なった。脱ガス操作は全系の leak rate が 3×10^{-6} l Torr/min. 以下に下がった時点において終了とし、脱ガス終了後に水素吸収量の測定、その後に反応管の hot volume 測定を行なった。

(i) 水素吸収量の測定

水素圧は 1 気圧で実験を行なうので水素圧を常に 1 気圧にするため、**Fig. 1** に示したようにマノメーターの一端を排気系に接続させ、あらかじめマノメータの 760 mm の位置を測定しておき、常にその位置まで水素を導入するようにした。

反応系に 1 気圧の水素を導入すれば、試料は水素を逐次吸収するが、この時 3 cc および 9 cc のガスビュレットで、その吸収量を測定する。反応管内に水素を導入して、平衡値に到達するまでの時間は、**Fig. 3** に示すごとく測定温度によって異なるが、大体 2~4 時間であり、測定は 20 分毎に行なった。

(ii) Hot volume の測定

Fig. 3 Solubility vs time at various temperatures. **Fig. 4** Hot volume at various temperatures.

試料の水素吸収が終了したら試料の脱ガスを行ない、ガスビュレットよりヘリウムを反応系に導入して、測定温度における hot volume を測定する。得られた結果を **Fig. 4** に示した。ヘリウムは金属に溶解しないので、前述の溶解度測定の所で得られた値から hot volume の値を差引いて水素吸収量を求めた。

3. 予備実験およびその結果

前述の方法により測定を行なったが、測定を行なう前に以下のような予備実験を行なった。

3.1 石英反応管の水素透過について

石英反応管を 750°C に加熱、脱ガスした後反応系に 1 気圧の水素を導入し、圧力の変化を測定したが、ほとんど

Fig. 5 Effect of room temperature on reading of buret.

Fig. 6 Temperature dependence of hot volume at 400°C.

ど圧力の変化がみられないことから、本実験の温度範囲では反応管からの水素透過はないものと考えた。

3.2 室温変化によるガス定量系への影響

室温の変化によりガス定量部に入っているガスの体積が変化し、正確な溶解度測定結果が得られない。室温の変化によってガス定量部に入っているガスの体積変化を Fig. 5 に示した。よって Fig. 1 の Measuring system に示すごとく、ガス定量部分を全て水槽に入れ、水温を $17 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保つようにした。その結果、ガス定量部分は室温の変化を全く受けることなく、ほぼ一定の値を得ることができた。測定結果を Fig. 6 に示した。

4. 理 論

金属と水素との反応過程は、1) 水素ガスが金属表面に吸着し、2) 原子状水素に解離して、金属内部に拡散して溶解する。3) ついで過剰水素が金属と反応して水素化物を形成する。等々から構成される。このようなことから、これらの反応の物理化学的状態変化においては、平衡状態が成立する場合には、これを熱力学的に取り扱うことができる。金属-水素系の関与する物理化学的状態変化は上記のごとく3つのステップがあるが、この中より金属中への水素の溶解、すなわち金属-水素固溶体の

形成のみを取り上げて説明したい。

固相あるいは液相状態にある金属中への水素の溶解反応は(1)式のごとくであるが、

金属中への水素の溶解度は一定の試料に対しては、(i) 水素圧および(ii) 温度の二因子によって変化する。その関係について説明する。

(i) 水素溶解度に及ぼす圧力の因子

(1) 式の反応における平衡定数は

$$K_c = [\underline{a_H}] (\text{in solution in metal}) / [a_{\text{H}_2}(g)]^{1/2} \quad (2)$$

水素ガスは低圧では理想ガスとして取り扱うので、水素ガスの活量は、 $a_{\text{H}_2}(g) = P_{\text{H}_2}$ である。よって、

$$K_p = [\underline{a_H}] (\text{in solution in metal}) / [P_{\text{H}_2}]^{1/2} \quad (3)$$

$\underline{a_H}$ は溶媒中の活量で固相での水素濃度 X_H (%) は、

$$\underline{a_H} = X_H r \quad (4)$$

で表わされる。活量係数 r が水素濃度によって変化しない範囲、つまり Henry の法則が適用されるとき、 $\underline{a_H} \propto X_H$ であるので、

$$K_p = X_H / [P_{\text{H}_2}]^{1/2} \text{ または } X_H = K_p \sqrt{P_{\text{H}_2}} \quad (5)$$

つまり、 $P_{\text{H}_2} \propto X_H^2$ であり、金属中の水素溶解度は水素分圧の $1/2$ 乗に比例するとする Sieverts 法則が成立する。(5) 式は(6)式のごとく変形できる。

$$[\partial \ln P_{\text{H}_2} / \partial \ln X_H]_T = 2 \quad (6)$$

(ii) 水素溶解度に及ぼす温度の因子

金属中への水素の溶解時における自由エネルギーの関係は、

$$\frac{1}{2} F_{\text{H}_2}(g) = F_H (\text{in metal}) \quad (7)$$

$$\frac{1}{2} F_{\text{H}_2}(g) = \frac{1}{2} F_{\text{H}_2}^0(g) + \frac{1}{2} RT \ln P_{\text{H}_2} \quad (8)$$

$F^0_{\text{H}_2}$: 水素の標準モル自由エネルギー、(7) 式と(8) 式より

$$\begin{aligned} \Delta F_{(1)}^0 &= F_H (\text{in metal}) - \frac{1}{2} F^0_{\text{H}_2}(g) \\ &= \frac{1}{2} RT \ln P_{\text{H}_2} \end{aligned} \quad (9)$$

しかるに、 $\Delta F_{H(1)}^0 = \Delta F_{(1)}^0 - RT \ln \underline{a_H}$, $\Delta F_H = \Delta H_H - T \Delta S_H$ の関係より

$$\Delta F_H = -RT \ln (\underline{a_H} / \sqrt{P}) \quad (10)$$

また、 $\underline{a_H} = X_H$ であるゆえに、

$$-RT \ln (X_H / \sqrt{P}) = \Delta H_H - T \Delta S_H \quad (11)$$

$-RT$ を右辺に移項すれば、(12) ~ (14) 式が得られる。

$$\ln (X_H / \sqrt{P}) = -\Delta H_H / RT + \Delta S_H / R \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \log (X_H / \sqrt{P}) &= -\Delta H_H / 4.575 T \\ &\quad + \Delta S_H / 4.575 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} X_H &= \sqrt{P} \exp (-\Delta H_H / 4.575 T) \exp \\ &\quad \times (\Delta S_H / 4.575) \end{aligned} \quad (14)$$

ただし、 ΔH_H は溶解エンタルピー、 ΔS_H は溶解エンタルピーで、共に (cal/g atomH) である。

一般に水素溶解度 (S) は (cc H_2 /100g Metal STP) で表示されているので、測定した水素溶解度から溶解熱を

求めるには、Fig. 9 のごとく水素溶解度対 $1/T$ 図から van't Hoff の反応式により、

$$\Delta H (\text{cal/g} \cdot \text{atomH}) = \left\{ \frac{2.303 T_1 T_2}{T_2 - T_1} (\log S_2 - \log S_1) \right\} R \quad (15)$$

で算出できる。

水素溶解度 (S) の実験式は (14) 式から $S_0 = \exp (\Delta S_H / 4.575)$ と置けば

$$\begin{aligned} S &= S_0 P^{1/2} \exp -\Delta H^* / 2RT \\ \log S &= \log S_0 + 0.5 \log P_{H_2} - \Delta H^* / 9.148 T \\ &= -A/T + B + 0.5 \log P_{H_2} \end{aligned} \quad (16)$$

がえられる。主要な金属については A, B の定数は整理されている⁶⁾。 ΔH^* は 1g mole 水素の溶解熱 ($\Delta H^* = 2\Delta H$) である。

5. 実験結果および考察

実験結果を Fig. 7 に示した。

マグネシウムの水素溶解度を Sieverts 法で測定した例としては、J. Koeneman⁴⁾ の報告があり、これを本実験結果と共に Fig. 7 に示した。J. Koeneman⁴⁾ の場合、使用したカプセルは厚さ 0.4 mm の鋼であり、これは本実験において用いたものとほとんど同じである。しかし平衡に達するまでの時間がひじょうに長く、550°C の温度では100時間になると報告している。本実験では前述したごとく 500°C の温度では大体 4 時間で平衡値に到達している。この原因として考えられる点は、(a)カプセルの材質の相異、(b)カプセルの表面状態、(c)封入の仕方の相違によるカプセル内部の空間、(d)試料重量の相違の 4 点である。

当然カプセルの材質の相違による水素の拡散速度の違いは考えられるが、ステンレスに対する水素の拡散速度が不明であることから、これを直接的には比較できないが、鉄とニッケルの活性化エネルギーが大体等しいことから、拡散速度も大体等しいものと考えられる。

Fig. 7 Solubility of hydrogen in Mg ($P_{H_2} = 1$ atm).

本実験では前述したようにカプセルは酸洗いおよび化学研磨を行なっており、表面が相当活性化されているものと思われる。J. Koeneman⁴⁾ の実験において、カプセルの処理については不明であるが、鉄の場合の稀硝酸で表面を腐食したものは単に機械的に研磨したものよりも拡散速度が10倍も早くなることが報告されている⁸⁾。

また、カプセルの封じ方においても、本実験の場合は一方だけを溶接しているため、両方を溶接している J. Koeneman⁴⁾ のカプセルに比較して表面酸化が少ないと思われる。以上のことから、カプセルの表面状態の差が前述した平衡時間に相当影響を与えるものと思われる。

つぎに試料重量であるが、J. Koeneman⁴⁾ の場合には 100 g のマグネシウムを使用しており、本実験では 8 ~ 9 g と約 1/10 になっている。このように試料重量が 10 倍も異なっていることから、平衡時間にも大きな差が生じることは当然である。この平衡時間の差は液相におけるよりも固相の方で当然大きくなる。J. Koeneman⁴⁾ の実験では 540°C 以下の温度における溶解度の測定は行なわれておらず、これは前述したような理由によるものと思われる。また実験方法は、ほとんど本実験の場合と同様のものと思われるが、室温の変化による溶解度測定への影響については全く考察されていない。

水素溶解度の測定としては、Sieverts 法の他に急冷試料のガス分析による方法があることを述べたが、マグネシウムに対して、H. Winterhager⁷⁾ がこの急冷試料のガス分析によつて水素溶解度の測定を行なっている。その結果は Fig. 7 に示した通りであり、本実験の値よりも低い値を示している。これは既に指摘した通り、冷却中に溶解度が小さくなってしまふということを示している。

本実験では、試料はすべて Fig. 2 に示すごとく一端をプラズマ溶接したものを使用した。当然溶接時におけるマグネシウムの酸化が考えられる。そこで試料の酸化がほとんどないと考えられる電子ビームでカプセルを溶接した試料を作製し、両者の溶解度の比較を試みた。この結果によれば、プラズマ溶接時に生じると考えられるマグネシウムの酸化は溶解度にほとんど影響を及ぼさない程度のものであると考えられる。

またカプセル中に残っている空間の問題であるが、本実験では Fig. 2 に示すごとくほとんど空間部分がないように試料を切削した。しかしながら J. Koeneman⁴⁾ の場合には管の中に試料を入れ、その両端を溶かして封じたものと思われ空間部分が相当残っている可能性がある。これらのことが両者の溶解度の測定値に差が生じる原因になっているものと思われる。

J. Koeneman⁴⁾ の実験では種々の水素圧における溶解度を測定しているが、本実験では水素圧 1 気圧の場合だ

Fig. 8 Solubility of hydrogen in Mg vs $1/T^{\circ}\text{K}$.

けである。そこで得られた溶解度の値を Sieverts の式に代入し、水素圧 76, 7.6 Torr の水素圧の場合の溶解度を計算で求めてみると Fig. 8 のようになり、水素圧の低下により溶解度も大きく減少していることがわかる。また、この計算で得た値と J. Koeneman⁴⁾の測定値を比較してみると、Fig. 8 に示すごとく大体一致している。

Fig. 9 に Van't Hoff の反応等圧式に基づいて水素溶解度の対数と絶対温度の逆数の関係を示す。これを最小二乗法で処理することにより、水素溶解度 (S) と絶対温度 (T) との関係式が求まり、さらにこのグラフの勾配から溶解熱が計算される。

固相における水素溶解度は、

$$\log S = -1.10 \times 10^3/T + 2.69 + 0.5 \log PH_2 \quad (15)$$

で表わされ、その溶解熱は

$$\Delta H = 5030 \text{ cal/g} \cdot \text{atom H} \text{ で表わされる。}$$

一方液相における水素溶解度は、

$$\log S = -1.36 \times 10^3/T + 3.21 + 0.5 \log PH_2 \quad (16)$$

Fig. 9 Van't Hoff Plots for solubility of hydrogen in Mg.

で表わされ、その溶解熱は

$$\Delta H = 6220 \text{ cal/g} \cdot \text{atom H} \text{ で表わされる。}$$

(15)式から温度150, 50および20°Cにおける溶解度を計算で求めてみると、それぞれ 5.5×10^{-1} , 1.9×10^{-1} および 8.7×10^{-2} cc/100g Mg のごとく、きわめて微量となる。一般にマグネシウムの水素分析を行なった場合、分析結果は大体 20 ± 2 cc/100g Mg という値が得られており、この値を上述の値と比較してみると約 2×10^3 倍程度の過剰の水素をマグネシウムが含んでいることになる。この過剰の水素がマグネシウムの機械的性質および化学的性質に悪影響を及ぼすということは充分考えられることである。

6. 結 語

改良した Sieverts 装置を用いて純マグネシウムの水素溶解度を水素1気圧のもとで、温度範囲200~750°Cにおいて測定し、次のような結果を得た。

- (1) 従来の Sieverts 法の問題点を検討し装置を改良した結果、十分な精度で水素溶解度の測定が可能となつた。またステンレスカプセルの使用によりマグネシウムなどの高蒸気圧金属の水素溶解度の測定が可能となつた。
- (2) マグネシウムの水素溶解度の測定結果から、固相および液相中の水素溶解度の実験式を求め、各相の水素溶解熱を求めた。

謝辞

本論文をまとめるに際し、有益なご討論をいただいた岩村舜郎博士および東海大学工学部多田政義助教授に深く感謝致します。また実験試料作成など、さまざまな御配慮をいただいた古河マグネシウム㈱伊藤茂氏に深く感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) A. Sieverts, H. Hagen: Z. physik. Chem., A **155** (1931), 314.
- 2) L. L. Bircumshaw: Trans. Faraday Soc., **31** (1935), 1439.
- 3) A. Sieverts, A. Gotta: Z. anorg. Chem., **187** (1930), 155.
- 4) J. Koeneman, A. G. Metcalfe: Trans. of ASM., **51** (1959), 1072.
- 5) 野崎, 萬谷, 不破, 的場, 小野: 鉄と鋼, **52** (1966), 1823.
- 6) C. J. Smithells: Metals Reference Book (vol. II) Butterworths, London, 1955.
- 7) H. Winterhager: Aluminium Archiv., **12** (1938), 7.
- 8) 岩瀬: 金属とガス, 誠文堂新光社, 1941.