Sieverts 法による溶銅および溶融銅合金の水素溶解度の測定

加藤 栄一* 折茂尚夫**

Eiichi Kato and Takao Orimo : Solubility of Hydrogen in Liquid Copper and Certain Copper Alloys Measured by Sieverts' Method. The solubility of hydrogen in liquid pure copper and binary copper alloys have been measured by Sieverts' method under an atmospheric pressure of hydrogen. Among the alloying elements, nickel, cobalt and iron increase the solubility of hydrogen in the alloys, while tin and silicon decrease it. The results obtained are summarized as follows :

(1) Solubility of hydrogen in liquid pure copper in the temperature range of 1096°~1288°C.

$$\log K = \log ([\%H]/P_{H_2}^{1/2}) = -2370/T - 1.563$$

(2) Interaction parameter $\epsilon_H^{(j)}$ in liquid copper alloys :

$$\partial \log f_H^{(Ni)} / \partial [\% Ni] = -0.026 \quad \% Ni < 4.0$$

$$\partial \log f_H^{(Co)} / \partial [\% Co] = -0.015 \quad \% Co < 4.5$$

$$\partial \log f_H^{(Fe)} / \partial [\% Fe] = -0.015 \quad \% Fe < 2.5$$

$$\partial \log f_H^{(Sn)} / \partial [\% Sn] = +0.016 \quad \% Sn < 30$$

$$\partial \log f_H^{(Si)} / \partial [\% Si] = +0.042 \quad \% Si < 2.0$$

(3) There is a regular periodic relation between the interaction parameter, $\epsilon_H^{(j)}$, and atomic number of the alloying element.

(4) There is a correlation between the interaction parameter, $\epsilon_H^{(j)}$, and effective free electron concentration of the alloying element. Therefore, it seems that the free electron of the alloying element mainly influences the hydrogen solubility in liquid copper, while other factors such as the coulombic interaction between proton and the solute atoms and the strain caused by the difference in the size factor of solute atoms slightly influence the solubility.

(5) A linear relation between the interaction parameters, $\epsilon_H^{(j)}$, in liquid copper and liquid iron is observed.

(Received May 14, 1969)

I. 緒 言

純銅や銅合金の製錬、溶解、凝固などにおいてこれらに溶解している水素は非常に問題となる場合が多い。しかしこれらの問題を解析する上に、重要な基礎資料となる溶融純銅および銅合金の水素溶解度については、Sieverts ら⁽¹⁾の研究をはじめとして、二、三の研究^{(2)~(4)}が行なわれているに過ぎず、一方、溶融鉄合金の水素溶解度の測定は、十数種の合金系について、最近多くの研究者によって報告されている。

本研究はいわゆる Sieverts 法によって、水素 1 atm の下における溶融純銅および銅合金の水素溶解度を測定し、溶融銅合金の水素溶解度におよぼす合金元素の影響を求めた。今回行なった研究は溶融純銅、銅-すず、銅-ニッケル、銅-コバルト、銅-鉄、銅-けい素系溶融合金についてであり、また溶銅の水素溶解度におよぼす合金元素の影響について若干の考察を行なった。

II. 実 験 方 法

1. 実験装置

本研究に用いた測定法はいわゆる Sieverts 法で、測定装置の概略を Fig. 1 に示した。装置の排気は水銀拡散ポンプと油回転真空ポンプを用い、装置内の圧力はピラニーゲージと水銀マノメーターにより測定した。

反応管の概略を Fig. 2 に示した。反応管は外径 50 mm ϕ の透明石英製で、測定精度を上げるために高周波のロードコイルとともに水槽の中で冷却し、冷却水の水温の差は出入口で 5°C 以下になるように調節した。高周波のコイルには絶縁のためにテフロンテープを巻き、その上からシリコンニス塗った。

試料の加熱には出力 5 kW の真空管式高周波発振装置を使用した。測温は上部小孔から光高温計により行なった。光高温計の補正は純銅の融点を測定したのち、Wien の幅

* 早稲田大学理工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

** 早稲田大学大学院、現在：古河電気工業株式会社 (Graduate School, Waseda University, Tokyo. Present address : Furukawa Electric Co., Ltd., Nikko)

(1) A. Sieverts and W. Krumbhaar : Ber. Deutsch. Chem. Ges., **43** (1910), 893.

(2) P. Rontgen and W. Moller : Metall wirtshaft, **13** (1934) 81, 97.

(3) M. Bever and C.F. Floe : Trans. TMS-AIME, **156** (1944), 149,

(4) 加藤, 上野 : 金属学会誌, **33** (1969), 1161.

射式によって行なった⁽⁵⁾。試料の連続添加と化学分析試料の採取はヘリウムを放流しながら上部小孔より行なった。

は、市販の純金属を使用した。Table 1 はそれらの組成である。各実験における試料重量は約 100 g とした。

坩堝は内径 32 mm、高さ 35 mm の肉厚のアルミナ製で、蓋、あるいは坩堝の下に敷く円板も、同じ材質のアルミナ製にした。

3. 実験操作

試料を反応管内に挿入し、十分に排気後、融点直下まで加熱して約 1 時間、真空脱ガスを行なったのち、水素を導入し、0.7~1.0 L/min の流量で水素を流しながら溶融して、試料の水素還元を 1200°C で 4 時間行なった。つぎに反応管内を十分に排気後、ガスビュレットからヘリウムを導入して、熱容積を測定した。

つぎに再びヘリウムを排気し、水素を導入して、熱容積との差から水素吸収量を求めた。測定終了後、1.5~2.0 L/min の流量でヘリウムを流しながら、上部小孔から石英管で化学分析用試料を採取し、合金元素を添加した。つぎに再び水素を流しながら、2 時間水素還元を行ない、つぎの測定を行なった。熱容積は試料重量や冷却水の温度によって異なるが、1150°C で平均約 48 cc であった。

溶解度の測定は純銅については 1096°C から 1288°C の温度範囲で行ない、これから溶解度の温度変化、溶解の標準自由エネルギーを表わす式を求め、また溶解の標準エンタルピー変化を求めた。溶融合金の水素溶解度からは一般に行なわれている方法⁽⁴⁾⁽⁶⁾にしたがって、相互作用係数 $e_H^{(j)}$ を求め、これから相互作用母係数 $\epsilon_H^{(j)}$ を下式によって求めた。

$$\epsilon_H^{(j)} = 230 \frac{M_j}{M_{Cu}} e_H^{(j)} + \frac{M_{Cu} - M_j}{M_{Cu}}$$

式中の M_{Cu} , M_j はそれぞれ Cu あるいは合金元素の原子量である。

III. 実験結果

溶融純銅の測定結果を従来の研究と比較して Fig. 3 に、また Table 2 に 1150°C における値と、水素の溶解反応の標準エンタルピー変化 ΔH_{Cu-H}° を示した。本研究の測定値は Bever and Floe, Röntgen and Möller, 加藤, 上野らの値とよく一致している。

実験結果より求めた平衡定数と標準自由エネルギー変化は 1096~1288°C の温度範囲において下のようになった。

$$\log K = \log \left(\frac{[\% H]}{P_{H_2}^{1/2}} \right) = -2370/T - 1.563$$

$$\Delta G^\circ (\%) = 10800 + 7.51 T$$

(5) D.B.Smith and J. Chipman : Trans. TMS-AIME, 227 (1963), 382.

(6) M.Weinstein and J.F.Elliott : Trans. TMS-AIME, 227 (1963), 382.

Fig. 1 Schematic diagram of Sieverts' apparatus

Fig. 2 Reaction chamber

2. 試料および耐火物

溶解試料として純銅は OFHC の 28 mm φ の丸棒を 20 mm の長さに切断したものを使用した。合金元素として

Table 1 Materials

Pure material	Source and character	Composition (wt%)
Cu	OFHC (AMAX Co., Ltd.)	Cu-99.99
Sn	Shot	Sn-99.9
Ni	Mond. Shot	Ni-99.9
Co	Shot	Co-99.63
Fe	Electrolytic	Fe-99.95
Si	Zone Melted	Si-99.9999
H ₂ (gas)	Bottled (Maruyosi Kozai Co., Ltd.)	H ₂ -99.98 Dew Point -61°C
He (gas)	Bottled (Canadian Helium Co., Ltd.)	He-99.98

Cu-Sn 系合金の 1100°C における測定結果を Fig. 4 に示した。他の合金系はすべて 1150°C で測定を行なったのに対し、この合金系のみは 1100°C で測定を行なった理由はこの系については Bever and Floe⁽³⁾ の 1100°C における測定値があり、しかも Fig. 4 に示したように Sn の量と水素溶解度との間に興味深い関係のあることが示されているので、この結果と比較検討を行ないたいと考えたからである。今回の測定では水素溶解度は Sn の濃度が増加するにしたがって、ほぼ直線的に減少したが、25 at% (38 wt%) 付近からは減少の割合が小さくなった。この系については前述の Bever らのほか、Sieverts and Krumbhaar⁽¹⁾ の測定がある。Sieverts らの測定は 1225°C で行なわれている

Fig. 3 Solubility of hydrogen in liquid copper

ので、直接比較はできないが、傾向は一致している。また Bever らの測定結果は Fig. 4 に見られるように約 40 wt% Sn で折れ曲る二つの直線で示されているが、今回の測定においては Bever らの示したような鋭い屈曲は見られなかった。しかし両者の測定値はきわめて接近しており、固体における Cu₃Sn という金属間化合物の組成に対応する液体組成においても、固体と同様に Cu と Sn との間に特殊な結合状態があることを示唆しているように思える。なお今回の測定点の数は Bever らのその約 2 倍であった。

Fig. 5 に Cu-Ni 系合金についての測定結果を示した。水素溶解度は測定を行なった、Ni が約 4% までの範囲で、Ni 含有量とともに直線的に増加した。本系については 1225°C における Sieverts ら⁽¹⁾ の測定値があるが、増加する傾向は同じである。

Fig. 6 に Cu-Co 系合金についての測定結果を示した。この系においても測定を行なった Co 4.5% まで水素溶解度

Fig. 5 Solubility of hydrogen in liquid Cu-Ni alloys

Table 2 Solubility of hydrogen at 1 atm pressure and 1150°C in liquid pure copper and heat of solution for hydrogen $\frac{1}{2} \text{H}_2 = \text{H}$

Investigators	Method	Solubility of hydrogen cc/100 g	$\Delta H_{\text{Cu-H}}^\circ$
Sieverts and Krumbhaar ⁽¹⁾ (1910)	Sieverts' method	7.21	20000
Röntgen and Möller ⁽²⁾ (1934)	"	6.45	23400
Bever and Floe ⁽³⁾ (1944)	"	6.54	21200
Kato and Ueno ⁽⁴⁾ (1967)	Sampled method	6.35	20400
This research	Sieverts' method	6.58	21600

Fig. 4 Solubility of hydrogen in liquid Cu-Sn alloys

は Co 含有量とともに直線的に増加した。

Fig. 7 に Cu-Fe 系合金についての測定結果を示した。水素溶解度は測定を行なった Fe 2.5% まで Fe 含有量とともに直線的に増加した。

Fig. 8 に Cu-Si 系合金についての測定結果を示した。Si 約 7% までの範囲で測定を行なったが、この範囲内では Si 量の増加とともに水素溶解度は直線的に減少した。

今回行なった水素溶解度の測定値を総括し、また今回測定を行なわなかった系については他の測定者による測定値を加えて示したのが Fig. 9 である。ただし Cu-Al 系については Sieverts らと Röntgen らの測定値があるが図中には Röntgen らの測定値を示した。

Fig. 10 に今回測定を行なった各種合金について得られた水素溶解度から算出された、溶銅中のHの活量係数におよぼす合金元素の影響を示した。またFig. 10 の各曲線の直線部分から相互作用助係数 $e_H^{(j)}$ および相互作用母係数 $\epsilon_H^{(j)}$ を求めた結果を他の研究者の測定結果と合わせて Table 3 に示した。今回測定を行なった合金系において、他の研究者によっても測定が行なわれているのはCu-Sn系およびCu-Ni系であるが、今回の測定値はCu-Sn系においてはBever and Floeの測定値に近く、Sieverts and Krumbhaarの測定値とは測定温度も異なっているが、やや相異が見られた。Cu-Ni系についてはSieverts and Krumbhaar⁽¹⁾に近い値が得られた。

Fig. 6 Solubility of hydrogen in liquid Cu-Co alloys

Fig. 7 Solubility of hydrogen in liquid Cu-Fe alloys

Fig. 8 Solubility of hydrogen in liquid Cu-Si alloys

Fig. 9 Solubility of hydrogen in liquid copper alloys

Fig. 10 Effect of alloying element on activity coefficient in liquid copper, 1150°C

IV. 考 察

熔融金属合金中のS, C, N, Hなどの活量におよぼす合金元素の影響についての理論的、経験的解析は古くから多くの研究者によって行なわれている。

Himmler⁽¹⁵⁾あるいはWagner⁽¹⁶⁾は銅合金中の水素溶解度を合金元素による自由電子の増減によって定性的に説明したが、Weinstein and Elliott⁽⁶⁾はこの両者の考え方を拡張して、熔融鉄合金の水素溶解度に適用した。すなわち溶質金属イオンの電子構造と水素溶解度との関連性を考

- (7) 長崎, 染野, 門井: 金属学会誌, **31**(1967), 729.
- (8) 郡司, 小野, 青木: 金属学会誌, **28**(1964), 59.
- (9) 万谷, 不破, 小野: 鉄と鋼, **53**(1967), 101.
- (10) H. Liang, M. B. Bever and C. F. Floe: Trans. TMS-AIME, **167**(1946), 395.
- (11) 野崎, 万谷, 不破, 的場, 小野: 鉄と鋼, **52**(1966) 1823.
- (12) 加藤, 福田, 西: 鉄と鋼, **51**(1965), 1830.
- (13) 加藤, 相山, 古山: 日本鉄鋼協会第75回講演大会概要集, (1968), s. 125.

- (14) 加藤, 福田: 鉄と鋼, **52**(1966), 523.
- (15) W. Himmler: Z. Phys. Chem., **195**(1950), 244, 253.
- (16) C. Wagner: *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley, (1952).
- (17) G. V. Raynor: *Progress in Metal Physics*, Vol I. Pergamon Press, (1954).
- (18) N. F. Mott and H. Jones: *The Theory of The Properties of Metals and Alloys*, Dover Publications, (1958).

Table 3 Interaction parameter for hydrogen in liquid copper and in liquid iron

Element	Cu					Fe	
	Investigators	$\epsilon_H^{(j)}$	$\epsilon_H^{(i)}$	Temp. °C	Range	$\epsilon_H^{(j)}$	References
Sn	This research	0.016	6.0	1100	30% Sn	1.9	(6), (7)
	Bever and Floe	0.013	4.6	"	25% Sn		
	Sieverts and Krumbhaar	0.0048	1.5	1225	20% Sn		
Ni	This research	-0.026	-5.5	1150	4.0% Ni	-0.41	(6), (8)
	Sieverts and Krumbhaar	-0.021	-4.4	1225	20% Ni		
Co	This research	-0.015	-3.1	1150	4.5% Co	0.10	(6), (7), (8), (9)
Si	"	0.042	4.8	"	2.0% Si	3.7	(7), (10), (11), (12)
Fe	"	-0.015	-2.9	"	2.5% Fe	0	
Al	Sieverts and Kumbhaar	0.033	3.8	1225	10% Al	1.9	(6), (7), (13)
	Röntgen and Moller	0.031	3.6	1100	4% Al		
Zn	Kato and Ueno	0.029	6.8	1150	1.32% Zn		
P	"	0.088	10	"	1.77% P	2.5	(6), (7), (11)
S	"	0.073	9.0	"	2.0% S	2.1	(6), (14)
Mn	"	-0.006	-1.1	"	8.0% Mn	-0.52	(6), (13)
Te	"	-0.012	-6.6	"	1.82% Te		
Sb	"	0.031	13	"	2.75% Sb		
Ag	Sieverts and Krumbhaar	0.0006	-0.47	1225	10% Ag	0.26	(6), (9)
Au		0.0003	-1.9		10% Au		
Pt	"	-0.0084	-8.0	"	10% Pt		
Cu	"		0	"			

え、溶鉄中の合金元素による相互作用母係数 $\epsilon_H^{(j)}$ と Raynor⁽¹⁷⁾ と Mott and Jones⁽¹⁸⁾ の考えにもとづいた合金元素の有効自由電子数との間に一定の関係が存在することを見出した。その後 Woolley and Pehlke⁽¹⁹⁾ は熔融コバルト合金の水素溶解度に関して Weinstein らと同様の取扱いをしたが、はっきりした相関関係を得ていない。また中西と斎藤⁽²⁰⁾ は熔融鉄合金の水素吸収について統計熱力学的考察を行ない、最も大きく寄与するものは自由電子によるもので、これは溶鉄中水素イオンを拘束する効果をもつものと考えられると結論している。

Fig. 11 は本研究および加藤、上野の研究結果と、これにないデータは他の研究者の研究結果から算出した $\epsilon_H^{(j)}$ (ただし $\epsilon_H^{(Al)}$ は Röntgen and Moller の測定値を用いた) と有効自由電子数 n_{eff} との関係を示したもので、二、三の例外はあるが、この二つの数値の間には相関関係があるといえよう。この図に示されたように Cu より大きい n_{eff} を持つ元素は正の $\epsilon_H^{(j)}$ を示し、Cu より小さい n_{eff} を持つ元素は負の $\epsilon_H^{(j)}$ を示している。自由電子の影響だけ考えた場合は同族元素は同程度の相互作用母係数を持つと思われるが、実際は Fig. 11 に見られるように多少異なっている。これは水素溶解度の増減は主に自由電子の影響によるものと思われるが、その他にも中西と斎藤⁽²⁰⁾ が指摘しているように、各成分間のクーロン力による相互作用、原子半径の相異による歪の作用などが存在しているためと考えられる。いまこの後者の作用について考えてみると、Cu 原子に比べて合金元素の原子半径が大きいほど、歪の作用は大となり、溶銅中から H を追い出す傾向を持つと思われる。Fig. 11 においても原子半径は $Sb > P$, $Sn > Si$, $Ag > Au$ となり、いずれの場合も原子半径の大きい元素の方が大きい相互作用母係数を有している。

つぎに 3 元素における相互作用母係数と元素周期律との

(19) F. E. Woolley and R. D. Pehlke : Trans. TME-AIME, **233** (1965), 1454.

(20) 中西、斎藤：東北大選研報告, **21** (1965), 1.

関係は、多くの系について規則的変化が認められているが、本研究においても Fig. 12 に示したように $\epsilon_H^{(j)}$ と合金元素の原子番号との間には Te を除いて規則的な相関性が見られた。

Fig. 12 に示されたような関係が熔融鉄合金においても存在することがすでに指摘されており、したがって溶銅中の $\epsilon_H^{(j)}$ と溶鉄中の $\epsilon_H^{(j)}$ の間に相関関係のあることが予想される。Sieverts 法によって最近測定が行なわれた熔融鉄合金の水素溶解度から求められた溶鉄中の水素に対する合金元素の相互作用母係数の平均値を Table 3 中に示したが、これらの値と今回の実験結果および加藤、上野の実験結果から求めた溶銅中の水素に対する合金元素の相互作用母係数(ただし $\epsilon_H^{(Al)}$ は Röntgen and Moller の測定値から求め

Fig. 11 Relation between effective free electrons N_{eff} of element and interaction parameter $\epsilon_H^{(j)}$ in liquid copper alloys

た)との関係を Fig. 13 に示した。Fig. 13 を見ると Si の場合を除いては溶鉄中の $\epsilon_H^{(j)}$ と溶銅中の $\epsilon_H^{(j)}$ との間に相関関係が存在するといつてよいように思える。またこの図に見られるように合金元素の添加による溶銅中の $\epsilon_H^{(j)}$ の変化は溶鉄中の $\epsilon_H^{(j)}$ の変化よりも非常に大きい。Fig. 13 にこれら両者間の関係を粗い近似とも思えるが直線で示した、この直線を式で示すと (1) 式となる。

$$\epsilon_H^{(j)} \text{ in Cu} = 5.3 \epsilon_H^{(j)} \text{ in Fe} - 3.3 \quad (1)$$

さて、中西、斎藤⁽²⁰⁾は溶鉄中の $\epsilon_H^{(j)}$ と相互作用エネルギー間の関係式として下のような式を導出した。

$$\begin{aligned} \epsilon_H^{(j)} \text{ in Fe} &= z'/kT \cdot (U_{jH} \text{ in Fe} - U_{FeH}) \\ &= (\bar{U}_{jH} \text{ in Fe} - \bar{U}_{FeH})/RT \end{aligned} \quad (2)$$

式中の z' は面心稠密立方構造において置換型格子点(または侵入型格子点)に最近隣接する侵入型格子点(または置換型格子点)の数で、 k はボルツマン常数、 T は温度(°K)、 $U_{jH} \text{ in Fe}$ は溶鉄中にける H 原子と合金元素原子 j との相互作用エネルギー、 R は気体常数、また $z'N_0 U_{jH} = \bar{U}_{jH}$ 、 $z'N_0 U_{FeH} = \bar{U}_{FeH}$ (ただし N_0 はアボガドロ数)である。いま同じような関係が溶銅中の H についても成立ち、また近似的に $U_{jH} \text{ in Cu}$ は $U_{jH} \text{ in Fe}$ の K 倍であるとする。すな

Fig. 12 Relation between atomic number and interaction parameter of hydrogen in liquid copper alloys

Fig. 13 Relation between the interaction parameter $\epsilon_H^{(j)}$ in liquid copper alloys and $\epsilon_H^{(j)}$ in liquid iron alloys

わち溶銅について次式が成立つとする。

$$\begin{aligned} \epsilon_H^{(j)} \text{ in Cu} &= (\bar{U}_{jH} \text{ in Cu} - \bar{U}_{CuH})/RT \\ &= (K\bar{U}_{jH} \text{ in Fe} - \bar{U}_{CuH})/RT \end{aligned} \quad (3)$$

上に示した (1) および (2) の式から $\bar{U}_{jH} \text{ in Fe}$ を消去すると

$$\begin{aligned} \epsilon_H^{(j)} \text{ in Cu} &= T_{(Fe)} \cdot K / T_{(Cu)} \cdot \epsilon_H^{(j)} \text{ in Fe} \\ &\quad + (K\bar{U}_{FeH} - \bar{U}_{CuH})/RT_{(Cu)} \end{aligned} \quad (4)$$

が得られる。(1) および (2) 式における温度 T はそれぞれ水素溶解度を測定したときの系の温度であるから (3) 式では $T_{(Fe)}$ あるいは $T_{(Cu)}$ と表示した。いま $T_{(Fe)} = 1650^\circ\text{C} = 1923^\circ\text{K}$ 、 $T_{(Cu)} = 1150^\circ\text{C} = 1423^\circ\text{K}$ として (1) 式と (4) 式から K を求めると $K = 3.9$ となる。すなわち溶銅中における水素と合金元素との相互作用エネルギーは溶鉄中のその約 4 倍ということになる。

V. 結 言

Sieverts 法によって熔融純銅およびいくつかの銅合金の水素溶解度を測定し、つぎのような結果を得た。

(1) 熔融純銅の水素吸収に関する平衡定数と標準自由エネルギー変化は

$$\log K = \log ([\%H]/P_{H_2}^{1/2}) = -2370/T - 1.563$$

$$\Delta G^\circ (\%) = 10800 + 7.51 T$$

となり、Bever and Floe, Röntgen and Möller, 加藤, 上野の測定結果とよく一致した。

(2) 溶銅の水素溶解度におよぼすいくつかの合金元素の影響について測定を行なった結果、Ni, Co, Fe は水素溶解度を増加させ、Sn, Si は減少させることが示された。この結果から求めた相互作用母係数は下のようになった。

$$\partial \log f_H^{(Ni)} / \partial [\%Ni] = -0.026 \quad \%Ni < 4.0 \quad 1150^\circ\text{C}$$

$$\partial \log f_H^{(Co)} / \partial [\%Co] = -0.015 \quad \%Co < 4.5 \quad 1150^\circ\text{C}$$

$$\partial \log f_H^{(Fe)} / \partial [\%Fe] = -0.015 \quad \%Fe < 2.5 \quad 1150^\circ\text{C}$$

$$\partial \log f_H^{(Sn)} / \partial [\%Sn] = +0.016 \quad \%Sn < 30 \quad 1100^\circ\text{C}$$

$$\partial \log f_H^{(Si)} / \partial [\%Si] = +0.042 \quad \%Si < 2.0 \quad 1150^\circ\text{C}$$

(3) 溶銅中の水素に対する合金元素の相互作用母係数と合金元素の原子番号との間には規則的な関係が見出された。これは主に合金元素原子の電子構造にもとづくものと思われる。

(4) 相互作用母係数と合金元素原子の有効自由電子数との間には一定の相関関係が見られた。したがって溶銅中の水素に対する合金元素の影響は主として自由電子の作用によるものと思われる。また有効自由電子数が同一でも原子半径の大きい合金元素は大きな相互作用母係数を与えた。

(5) 溶鉄中の水素の活量係数を増大させるような合金元素は、溶銅中においても水素の活量係数を増大させた。また溶鉄中に比べて溶銅中においては合金元素の相異による相互作用母係数の変化が大きい。このことから溶銅中における合金元素と水素との相互作用エネルギーは、溶鉄中のそれよりも大きいと考えられる。

終りに臨みこの研究を遂行するにあたって試料の提供をいただいた古河電工株式会社ならびに助力を受けた山本正道君と細田清彦君に深い感謝の意を表します。