(3) $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CoO}$ 系および $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CoO}$ 系融体の両物性値は、それぞれ $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NiO}$ 系および $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{NiO}$ 系の両物性値と非常に類似したものになった。そこで、珪酸塩中で CoO は NiO と類似した挙動をとると推察された。

(4) 両系の物性値変化には CoO の遷移金属酸化物としての特異性が現われたものと思われ、熔融アルカリ塩化物法により Co^{3+} の存在を確認した。これらの結果を総合して、珪酸塩中での $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{3+}$ の Redox 平衡を考察した結果、 Ni イオンと同様、 Co イオンの Redox 平衡は R 型が支配的であると推察された。

文 献

- (1) 大内義昭, 加藤栄一: 日本金属学会誌, **41** (1977), 855.
- (2) 大内義昭, 加藤栄一: 日本金属学会誌, **43** (1979), 625.
- (3) A. Paul and R.W. Douglas: Phys. Chem. of Glass, **19** (1968), 21.
- (4) C.R. Bamford: Phys. Chem. of Glass, **3** (1962), 189.
- (5) R.E. Tischer and H.G. Drickamer: J. Chem. Phys., **37** (1962), 1554.
- (6) 河原正泰, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **43** (1979), 55.
- (7) 河原正泰, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **43** (1979), 309.
- (8) 河原正泰, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **44** (1980), 30.
- (9) 河原正泰, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **41** (1977), 1047.
- (10) 荻野和巳, 橋本英弘, 原 茂太: 鉄と鋼, **64** (1978), 225.
- (11) 児島弘直, 長田昇三, 金子吉一: 溶融塩, **21** (1978), 227.

日本金属学会誌 第 46 巻 第 3 号 (1982) 280-285

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$ 系および $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$ 系 融体の粘度と導電率

角 田 成 夫* 高 野 博 範**
森 永 健 次* 柳ヶ瀬 勉*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 3 (1982), pp. 280-285

Viscosity and Electrical Conductivity of $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$ and $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$ Melts

Shigeo Sumita*, Hironori Takano**
Ken-ji Morinaga*** and Tsutomu Yanagase***

Viscosity (η) and electrical conductivity (κ) have been measured to find out the behavior of ZnO in $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ melts. Since ZnO is an amphoteric oxide like Fe_2O_3 and MgO , the oxygen co-ordination number of Zn^{2+} may be assumed to be 4 ($\text{Zn}^{2+}(4)$) and 6 ($\text{Zn}^{2+}(6)$).

The distribution of $\text{Zn}^{2+}(4)$ and $\text{Zn}^{2+}(6)$ in these systems are estimated, and the parameter of K_p is calculated for these systems from the following eq.

$K_p = [\text{at}\% \text{Na}^+ \text{ or } \text{Ca}^{2+}] + \alpha [\text{at}\% \text{Zn}^{2+}(6)]$, where α = an equivalent value of $\text{Zn}^{2+}(6)$ for Na^+ or Ca^{2+} .

The dependence of K_p upon the composition is in agreement with that of κ . The distribution of $\text{Zn}^{2+}(4)$ and $\text{Zn}^{2+}(6)$ is closely correlated with the ZnO-content and basicity of melts.

(Received October 27, 1981)

I. 緒 言

著者らは、熔融珪酸塩において、 Fe_2O_3 , MgO などは両性酸化物として挙動し、 Fe^{3+} , Mg^{2+} は、それぞれ酸素 4 配位 4 面体と酸素 6 配位 8 面体の双方の中心に位置する

ことができると推定した^{(1)~(5)}。 Zn^{2+} のイオン半径⁽⁶⁾は Fe^{3+} , Mg^{2+} のそれと類似しており、熔融珪酸塩において ZnO は両性酸化物として挙動することが推定される。

ZnO は ISF 法製錬スラグ、鉛溶鋳炉スラグ中に含まれており、これらのスラグからの Zn の回収は重要な問題で

* 九州大学総合理工学研究科材料開発工学専攻 (Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Fukuoka)

** 九州大学総合理工学研究科材料開発工学専攻, 現在: 新日本製鉄株式会社光製鉄所 (Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Fukuoka. Present address: Hikari Works, Nippon Steel Co., Hikari)

ある。スラグ中の ZnO の挙動についての研究は、ZnO を含む珪酸塩の液相線⁽⁷⁾⁽⁸⁾、珪酸塩中の ZnO の活量の測定⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾などが行われているが、ZnO を含む熔融珪酸塩の物性値の測定例はない。そこで本研究においては、Na₂O-SiO₂-ZnO 系、CaO-SiO₂-ZnO 系の広範囲な組成で融体の導電率、粘度を測定し、熔融珪酸塩中での ZnO の挙動について考察した。

II. 試料および実験方法

試料作成用試薬としては、アルカリ、アルカリ土類金属酸化物は特級炭酸塩を、SiO₂ は 1 級石英砂を、ZnO は特級試薬をそれぞれ用いた。これらの試薬を所定の組成に精秤し、乳鉢で混合した後、白金ルツボを用いて空气中で熔融攪拌後、水冷された白金皿に流し出したものを測定試料とした。

粘度測定は、ルツボ回転法により行った。装置の詳細については前報⁽⁴⁾に示した。導電率の測定は、交流四端子法を用いた。電極構造、測定方法は荻野ら⁽¹¹⁾のものとほぼ同様である。予備実験の結果、電極浸漬深さは 5 mm 以上で補正係数の値が一定となった。また交流周波数は 4000～14000 Hz の間で測定値が一定値を示した。したがって、本研究において、電極浸漬深さは 6 mm、交流周波数は 7000 Hz とした。いずれの測定も大気中で行った。

III. 測定結果

1. Na₂O-SiO₂-ZnO 系

融体の組成に対する粘度、導電率の依存性を見るために、Na₂O-SiO₂-ZnO 系の測定結果より近似的に求めた等粘度曲線、等導電率曲線をそれぞれ Fig. 1, Fig. 2 に示した。

Fig. 1 は 1723 K における Na₂O-SiO₂-ZnO 系の等粘度曲線である。本系の等粘度曲線は、3Na₂O·2SiO₂ と ZnO を結んだ線 (Fig. 1 中の破線で示した線) とほぼ平行になっているが、SiO₂ 量が多いほど、また ZnO 量が多いほどこの線より SiO₂ 組成線に近づく傾向を示した。

Fig. 2 は 1723 K における等導電率曲線である。この図からわかるように、等導電率曲線は Na₂O rich 側へ凸となり、ほぼ Na₂O/ZnO=9/11 の組成比より ZnO 量が少ない領域では曲線は Na₂O 組成線と平行で、これより ZnO 量が多くなると曲線は SiO₂ 組成線に近づく傾向を示した。これらの傾向は Na₂O-SiO₂-Fe₂O₃ 系の等粘度曲線、等導電率曲線にもみられ、ZnO が熔融珪酸塩中で Fe₂O₃ と同様の挙動をとることが推定される。

次に、粘度、導電率に対する ZnO 添加の影響を見るために、Na₂O/SiO₂ 比一定の系の結果を Fig. 3, Fig. 4 に示した。Fig. 3 は Na₂O/SiO₂ 比を一定としたときの 1723 K における ZnO 量と粘度の関係である。ZnO 量が増加するとき、Na₂O/SiO₂ 比が 3/2 のときは粘度は上昇した。これらの傾向は、同系列に MgO を添加したときの粘度変化⁽⁴⁾に

Fig. 1 Iso-viscosity coefficient curves of Na₂O-SiO₂-ZnO melts at 1723 K (1 Pa·s=10 Poise).

Fig. 2 Iso-electrical conductivity curves of Na₂O-SiO₂-ZnO melts at 1723 K (1 S/m=1×10⁻²(Ω·cm)⁻¹).

も現われており、本系の粘度に及ぼす ZnO の影響が MgO のそれと類似したものであることが考えられる。

Fig. 4 は同じ系列の導電率の ZnO 量による変化である。Na₂O/SiO₂のいずれの比においても導電率は ZnO 量の増加に伴い減少し、極小値を示し、ZnO 量が多くなると導電率は増加する傾向を示した。Fig. 3, 4 から本系の ZnO 量が少ない組成では、ZnO 添加により粘度と導電率の両者が低下する領域が存在することがわかり、これは同系への MgO 添加の場合と類似したものである。一方 ZnO 添加量が多い組成での ZnO 添加による導電率の増加の割合は Na₂O/SiO₂ 比が小さな酸性スラグ領域のものほど大きくなった。また、ZnO 添加に伴い導電率が減少から増加へ転じる組成は Na₂O/SiO₂=1/4, 3/7 および、2/3 の各系列で ZnO 量それぞれ約 25, 30 および 35 mol% となった。これらの点を Na₂O-SiO₂-ZnO 3 元組成図上にプロットすると、いずれも Na₂O/ZnO=9/11 の組成線上にのり、Fig. 2 における等導電率曲線の変化と対応している。

Fig.3 Viscosity coefficient as a function of ZnO content ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1/4, 3/7, 2/3, 1, 3/2$).

Fig.4 Electrical conductivity as a function of ZnO content ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1/1, 2/3, 3/7, 1/4$).

SiO_2 量を一定として Na_2O を ZnO で置換した系列の ZnO 量と粘度および導電率の関係を Fig.1, Fig.2 の図から見てみると, Na_2O を ZnO で置換すると ZnO 量の増加により粘度は増加し, 導電率は減少している。これらの結果から本系では ZnO は Na_2O に比べて network modifier としての効果が小さく, また Na^+ の方が Zn^{2+} より電導に大きく寄与していることが考えられる。また, Na_2O 量を一定として SiO_2 を ZnO で置換した組成線上では, ZnO 量と導電率の関係は, ZnO 量 10~15 mol% までは導電率は一定値を示し, さらに ZnO が増加すると導電率は増加する傾向を示している。これらの組成で ZnO 量 10~15 mol% までの領域においては, ZnO は SiO_2 と同様に電導にはほとんど寄与せず, 導電率は Na_2O 量のみによって規定される。 ZnO 量が 20 mol% 以上になると, ZnO の電導への寄与が次第に大きくなる。これらの結果は ZnO が両性酸化物的挙動をすることを暗示している。

2. $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$ 系

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$ 系における測定結果より近似的に求めた等粘度曲線, 等導電率曲線を Fig.5, Fig.6 に示す。Fig.5 は 1773 K における等粘度曲線である。この系の等粘度曲線は, SiO_2 組成線とはほぼ平行の傾向を示した。Fig.6 は 1823 K における本系の等導電率曲線である。曲線は ZnO 量が 10~15 mol% と少ない領域では SiO_2 組成線とはほぼ平行で, これより, ZnO 量が多くなると曲線はやや ZnO 組成線に近くなる傾向がある。これは ZnO 量の増加により, Zn^{2+} の電導への寄与が Ca^{2+} の寄与より大きくなるためと推定される。

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$ 系における ZnO の粘度, 導電率に対する影響を CaO/SiO_2 比一定に ZnO を添加した系について示したのが, Fig.7, Fig.8 である。

Fig.7 は CaO/SiO_2 比を一定としたときの ZnO 量と粘度の関係である。温度は 1773 K である。いずれの比においても ZnO 量の増加により粘度は急激に低下し, CaO/SiO_2

Fig.5 Iso-viscosity coefficient curves of $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$ melts at 1773 K.

Fig.6 Iso-electrical conductivity curves of $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$ melts at 1823 K.

Fig.7 Viscosity coefficient as a function of ZnO content (CaO/SiO₂=2/3, 1/1).

Fig.8 Electrical conductivity as a function of ZnO content (CaO/SiO₂=1/1, 2/3, 3/7).

=2/3 と 1/1 の場合を比べると酸性が強いと考えられる CaO/SiO₂=2/3 の方が ZnO 添加による粘度低下の効果は大きくなった。Fig.8 は同じ系列の ZnO 量と導電率の関係である。温度は 1823 K である。Fig.4 に示した Na₂O 系の場合と異なり本系では ZnO 量増加と共に、導電率は急激に増加した。CaO-SiO₂ 系では ZnO 量増加により粘度は減少し、導電率は増加する。Fig.4 と Fig.8 の比較から、本系における ZnO の挙動は、Na₂O-SiO₂ 系における ZnO より塩基的であるとえられる。

Fig.5 から SiO₂ 量を一定にして CaO を ZnO で置換した組成線上の ZnO 量と粘度の関係は、CaO を ZnO で置換すると、粘度はほぼ一定か、やや減少する傾向を示した。このことから、本系における ZnO の network modifier としての効果は CaO とほぼ同程度か、若干強いものと推定される。また、同組成線上の導電率の変化は、Fig.6 から CaO を ZnO で置換すると導電率は増加する傾向を示している。導電率の増加の割合は、SiO₂=60 mol% の酸性の強

い領域および ZnO>10 mol% の ZnO 量の多い領域で大きくなっている。ここで SiO₂=40 mol%, ZnO>30 mol% の組成で導電率の増加の割合が小さいのは、試料の融点の上昇、化合物相 (Ca₂ZnSi₂O₇) の存在、および解離性の悪い ZnO の共存などが考えられるが、詳細な理由は明らかではない。いずれにしても、本系における Zn²⁺ の電導への寄与は Ca²⁺ とほぼ同程度か、やや強いものと推察される。

IV. 考 察

測定結果から Na₂O 系においては、ZnO 添加により粘度が増加し、導電率が減少する領域が存在し、これらの領域においては、ZnO は酸性酸化物の挙動を示していた。また、CaO 系においては、ZnO は CaO とほぼ同程度か CaO よりやや強い塩基性酸化物として挙動していた。これら Na₂O, CaO 系による挙動の変化の他に、両系において酸性の強い領域および ZnO 量の多い組成で、ZnO の塩基としての作用は大きくなっていた。これら挙動の変化は、熔融珪酸塩中における MgO の示す傾向^{(3)~(5)}と類似し、ZnO も珪酸塩融体中で MgO に似た両性酸化物として挙動すると思われる。つまり、Zn²⁺ の酸素配位数の変化により ZnO の挙動を考察することができると考えられる。測定した導電率から電導度パラメータを算出した。電導度パラメータ (K_p) の考え方や算出方法については、先に詳細に報告^{(12) (13)}しているの、ここでは詳しい説明は省略する。

珪酸塩融体中に酸素を 4 配位し酸素 4 面体の中心に位置する Zn²⁺, (Zn²⁺ (4)), と、酸素を 6 配位し酸素 8 面体の中心に位置する Zn²⁺, (Zn²⁺ (6)), の両者が存在するとき、Na⁺ や Ca²⁺ ならびに Zn²⁺ (6) などの陽イオンとして作用するものに比べて、酸素を 4 配位し、酸素錯陰イオンの形態で存在する Zn²⁺ (4) の電気伝導への寄与は非常に小さく、無視できるものと仮定する。

このとき、Na₂O 系における電導度パラメータ (K_p) は、次式で表わされる。

$$K_p = [\text{at}\% \text{Na}^+] + \alpha [\text{at}\% \text{Zn}^{2+} (6)] \quad (1)$$

ここで α は、電気伝導に関する Zn²⁺ (6) の Na⁺ 当量である。本考察では、イオンの電荷、イオン半径および mobility を総括した実験のパラメータ α を近似的に $\alpha = 0.6$ とした。また、式 (1) から K_p を算出するためには、Zn²⁺ (6) の at% を知らなければならない。Na₂O 系の導電率測定結果から、Na₂O/ZnO=9/11 の組成を中性点^{(12) (13)}と仮定し、Na₂O-SiO₂-ZnO 系における酸素 6 配位した Zn²⁺ と酸素 4 配位した Zn²⁺ の比、Zn²⁺ (6)/Zn²⁺ (4) の分布を Fig.9 のように見積った。すなわち、Na₂O/ZnO=9/11 の組成線上で、Zn²⁺ (6) の割合が 0.5 で、Na₂O 100% で Zn²⁺ (6) の割合が 0, ZnO 100% で Zn²⁺ (6) の割合が 1 とし、Na₂O/ZnO=9/11 の組成線と平行に、それぞれ等間隔に等比線を描いた。

Fig.10 は、 $\alpha=0.6$ と、Fig.9 に示した分布図から得た

$$K_p = [\text{at}\% \text{Na}] + 0.6 [\text{at}\% \text{Zn}^{2+}(6)]$$

Fig.9 Proportion of 6 co-ordinated Zn^{2+} in the Na_2O - SiO_2 - ZnO system.

Fig.10 Relation between electrical conductivity and K_p (electrical conductivity parameter) (Na_2O - SiO_2 - ZnO system).

$\text{Zn}^{2+}(6)$ at% を用いて式 (1) から算出した電導度パラメータ (K_p) と導電率実測値の関係を示したものである。図中黒点 (●) は、 Na_2O - SiO_2 2 元系、白丸 (○) が ZnO を含む 3 元系の計算結果である。図から明らかなように、全測定点はなめらかな曲線上にのり、 K_p によって本系の導電率が整理されることが示された。またこの結果は、 $\alpha=0.6$ と仮定したこと、および Fig.9 の $\text{Zn}^{2+}(6)/\text{Zn}^{2+}(4)$ の分布の見積りの妥当性を示すものと考えられる。

一方、 CaO - SiO_2 - ZnO 系における電導度パラメータ (K_p) では、 α (電気伝導に関する $\text{Zn}^{2+}(6)$ の Ca^{2+} 当量) = 1.5 とし、中性点を $\text{CaO}/\text{ZnO}=1/4$ と仮定して Na_2O 系と同様に $\text{Zn}^{2+}(6)/\text{Zn}^{2+}(4)$ を見積って計算すると、 K_p と実測値の関係は、Fig.11 のようになった。黒丸 (●) は、 CaO - SiO_2 2 元系、白丸 (○) は ZnO を含む 3 元系であるが、よい相関が示されている。

以上のように ZnO は Na_2O 系、 CaO 系のように添加された系の違い、すなわち塩基度の違いによって、その挙動が支配されている。これらと同様のことは、珪酸塩融体中

Fig.11 Relation between electrical conductivity and K_p (electrical conductivity parameter) (CaO - SiO_2 - ZnO system).

の Fe_2O_3 ⁽¹⁾⁽²⁾、 TiO_2 ⁽¹²⁾⁽¹³⁾、 MgO ^{(3)~(5)} の挙動においても観察されている。添加された系が塩基であれば、 Zn^{2+} は $\text{Zn}^{2+}(4)$ の存在割合が多くなり、 ZnO は酸性酸化物として挙動し、粘度を上昇させ導電率を低下させている。一方添加された系が酸性であれば、 Zn^{2+} は $\text{Zn}^{2+}(6)$ の存在割合が多くなり、 ZnO は塩基性酸化物として挙動し、粘度を低下させ導電率を上昇させる。 CaO - SiO_2 系よりも Na_2O - SiO_2 系の方が塩基性が強いいため、添加された Zn^{2+} は、 $\text{Zn}^{2+}(4)$ としての存在割合が多く、 ZnO は酸性酸化物として挙動し、粘度を上昇させ、導電率を低下させるが、 CaO 系では、 ZnO は CaO と同等かそれより、やや強い塩基性酸化物として挙動しているものと推定される。

また、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 、 CaO/ZnO の比により、 $\text{Zn}^{2+}(6)/\text{Zn}^{2+}(4)$ の存在割合を仮定して、電導度パラメータ (K_p) を算出した結果、導電率の実測値とよく一致した。このことは、珪酸塩融体中の Fe_2O_3 の挙動を考察したときと同様に (塩基性酸化物)/ ZnO の比が Zn^{2+} イオンの挙動を支配する因子であると考えられる。

以上のように、珪酸塩融体中の ZnO の挙動は、 Fe_2O_3 ⁽¹⁾⁽²⁾ の挙動と同様に、 ZnO は添加された系の塩基度および、(塩基性酸化物)/ ZnO の比によって支配される両性酸化物であると考えられる。

V. 結 言

Na_2O - SiO_2 - ZnO 系、 CaO - SiO_2 - ZnO 系融体の粘度、導電率の測定を行い、これらの融体中での ZnO の挙動について考察した。その結果、 Zn^{2+} は $\text{Zn}^{2+}(6)$ 、 $\text{Zn}^{2+}(4)$ の双方をとり、これらの存在割合を支配する因子としては、 ZnO が添加された系の塩基度と (塩基性酸化物)/ ZnO の比であると考えられた。これらの考え方をもとに Na_2O - SiO_2 系、 CaO - SiO_2 系における $\text{Zn}^{2+}(4)$ 、 $\text{Zn}^{2+}(6)$ の分布を仮定し、両系の導電率の変化を計算で求めた結果、実測値とよく一致した。

文 献

- (1) 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **39**(1975), 1312.
- (2) 角田成夫, 三森 隆, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **44**(1980), 94.
- (3) 河原正泰, 尾島康夫, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **42**(1978), 618.
- (4) 河原正泰, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **41**(1977), 1047.
- (5) 河原正泰, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **43**(1979), 309.
- (6) 新版物理定数表, 朝倉書店, (1978), 210.
- (7) Y. Umetsu, T. Nishimura, K. Tozawa and K. Sasaki: Australia Japan Extractive Metallurgy Symposium, Sydney, Australia, (1980), 95.
- (8) E. R. Segnit: J. Amer. Ceram. Soc., **37**(1954), 273; **45**(1962), 600; **48**(1965), 409.
- (9) N. J. Filipovska and H. B. Bell: Trans. Inst. Min. Met., **87**(1978), C94.
- (10) 吾妻 潔, 後藤佐吉, 小川 修: 日本鉱業会誌, **85**(1969), 875.
- (11) 荻野和巳, 橋本英弘, 原 茂太: 鉄と鋼, **64**(1978), 225.
- (12) 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **38**(1974), 658.
- (13) 中村 崇, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **39**(1975), 48.

日本金属学会誌 第 46 巻, 第 3 号 (1982) 285-290

室温付近における銅中の水素の拡散および溶解

坂 本 芳 一* 高 尾 慶 蔵*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 3 (1982), pp. 285-290

The Electrochemical Determination of Diffusivity and Solubility of Hydrogen in Copper

Yoshiichi Sakamoto* and Keizo Takao*

The diffusivity and solubility of hydrogen in both annealed and as-cold-rolled copper were determined at room temperature by means of the electrochemical permeation method under the galvanostatic charging condition. Results obtained were as follows:

(1) The observed build-up transient of hydrogen permeation through Cu foil specimens coincided with the theoretical transient which is the boundary condition of constant hydrogen concentration directly beneath the cathodic surface. Furthermore, the specimen thickness dependence of the steady state permeation current density was examined and consequently, the diffusion of hydrogen through the Cu foil in the permeation process was the rate determining step.

(2) The diffusivity in the annealed Cu did not depend on the cathodic current densities in the range of $i_c = 2.5$ to $250 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, i.e., the hydrogen concentration in the cathodic surface, but in the case of as-cold-rolled Cu, it was slightly low, when the hydrogen was introduced at low i_c values. While the solubility of hydrogen beneath the cathodic surface for each specimen increased with an increase of i_c value, the difference of solubility between the annealed Cu specimen and the as-cold-rolled one was not remarkable at $315 \pm 1 \text{ K}$.

(3) The temperature dependences of the diffusivity (D) and solubility (C) of hydrogen in the annealed Cu determined at the temperature range of 292 to 339 K under $i_c = 10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ can be described as follows:

$$D (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = (3.69 \pm 0.64) \times 10^{-7} \exp[-36820 \pm 460 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) / RT]$$

$$\text{and } C (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) = (2.24 \pm 0.93) \times 10^2 \exp[-11130 \pm 1000 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) / RT].$$

On the other hand, compared with annealed Cu, the as-cold-rolled Cu had a lower diffusivity and slightly higher activation energy for diffusion, and the hydrogen absorption occurred by the exothermic reaction.

(Received June 16, 1981)

* 長崎大学工学部材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagasaki University, Nagasaki)