蒸気圧の高い成分を含む軽合金中のガス量測定法 について*

今 林 守** 富 田 耕平** 大 内 正博*** 岩 村 舜郎****

On a method for measuring gas content of light alloys, containing volatile constituents

(UDC 534.27:669.018)

IMABAYASHI Mamoru*, TOMITA Kohei**, OUCHI Masahiro***, IWAMURA Harero****.

Many studies have been made on the relationships between light alloys and gases.

But few papers have been reported on gas analysis of light alloys, containing volatile constituents (i. e. Mg, Zn etc.). These constituents evaporate under vacuum condition, and cause the contamination of apparatus and readsorption of gases due to sublimation. Accordingly, it is difficult to obtain the reliable gas content in these alloys.

The authors solved this problem by using a thin capsule of aluminium or steel in which the sample was enveloped.

The procedure of this method are described in detail, and a few experimental results on magnesium, zinc, Mg-Zn alloy and Al-Mg alloy are also referred.

(Received July 10, 1965)

1. 緒 言

金属中に含まれたガスは、金属の物理的、機械的性質に影響を及ぼすことが知られている¹⁾。たとえば軽合金におけるピンホール、プリスターなどの欠陥は、溶解過程あるいは焼なまし過程に吸収された水素ガスにより生ずるものであるとされている^{2)~6)}。これらの欠陥の発生条件を明らかにし、また有効な脱ガス法を確立するには、金属中に含まれるガス量を定量的に測定することが必要である。

軽合金中のガス量測定法としては、従来多くの方法が発表されているが、これらは真空（あるいは減圧）抽出法によるものが多い。真空抽出法はさらに、試料を熔融温度以上に加熱して熔融状態でガスを抽出する熔融抽出法と、熔融温度以下の温度で、固相のまま拡散を利用してガスを抽出する固相抽出法に大別される。固相抽出法は熔融抽出法にくらべ、抽出時間が長いという欠点はあるが、装置および測定操作が簡単であり、測定精度も高いという利点がある。この方法については、Ransley らによつて、詳細な報告がなされている^{8)~11)}。

しかしながら真空抽出法は、蒸気圧の高い成分（たとえば Mg, Zn など）を含む軽合金においては、これらの

成分からなる蒸着膜による抽出ガスの吸着あるいは装置の汚損のため、正確な測定値を得ることは困難である。この点に関して、従来発表されている方法には、試料を急速に加熱し短時間で抽出を終り蒸発を少なくする方法³⁾、蒸着膜を繰りかえし加熱して完全に吸着ガスを除く方法¹²⁾、試料を錫浴に浸漬溶解することによつて、比較的低温（500℃以下）短時間で抽出を終り蒸発を少なくする方法¹³⁾、不活性ガス（たとえば He）を熔融試料中に吹込んで試料中の溶解ガスを抽出する方法¹²⁾などがある。これらの方法は、蒸発性成分の蒸発を押える点において不完全であるため、測定精度が劣っているか、あるいは測定値に対する蒸着膜の影響をなくするには複雑な機構の装置を必要とし、ガス抽出および測定操作の手順が面倒になるという欠点があった。

J. Koeneman らは、Sieverts の装置により 640℃から 775℃の範囲で、水素雰囲気中の圧力を変えた場合のマグネシウムの平衡水素溶解度を測定するに当つて、マグネシウム試料を肉厚 0.004in の軟鋼 (AISI 1010) のカプセルに封入することによつて、マグネシウムの蒸発およびマグネシウムによる抽出管の侵食を防止できたと報告している⁷⁾。

著者らは、試料を軟鋼あるいは純アルミニウムのカプ

* 軽金属研究会第21, 22, 24, 27回大会で発表

** 茨城大学工学部 Faculty of Engineering, University of Ibaraki.

*** 日本原子力研究所 Japan Atomic Energy Research Institute.

**** 金属材料技術研究所 工博 National Research Institute for Metals, Dr. Eng.

Table 1 size of capsules (mm)

Material	Inner dia	Thickness	Length
Steel	10.0	0.10~0.15	65
Aluminium	10.0	0.22~0.25	55

Photo.1 Appearance of sample and capsule.

セルに封入することによつて蒸発性成分の蒸発を抑え、通常の真空抽出装置による正確なガス量測定を可能にした。以下に測定方法ならびに純マグネシウム、純亜鉛、およびこれらの成分を含む二、三の軽合金のガス量測定結果について報告する。

2. 測定方法

2.1 カプセル

カプセルの材質は、ガス抽出温度において、水素の拡散係数は大であるが、試料中の蒸発性成分の拡散係数は小さく、またそれ自体のガス量およびガス量のばらつきの少ないものであることが望ましい。このような条件を実際の測定過程において支障のない程度に満足し、入手が容易であるという理由で、鉄およびアルミニウムをカプセル材として選んだ。

本実験に使用したカプセルは、市販の軟鋼棒(14mmφ)あるいは14φ×90mmの金型に鍛造したアルミニウム棒(99.99%)から、それぞれ **Table 1** に示す寸法に旋盤加工した。

カプセルはすべて、 10^{-5} mmHg の真空中で脱ガス焼鈍後、ガス吸着および汚損を避けるため、使用するまで真空中に保存した。焼鈍条件は、鉄カプセルについては900°C×2.5 hr、アルミニウムカプセルについては620°C×2.5 hrとした。

2.2 試料

試料は、“dry turning”により、9φ×25mmの円柱形に切削加工したものをを用い、洗滌その他の処理を施さなく、直ちにカプセルに封入して装置に装入した。溶解状態にあるものから試料を採取する場合は、凝固過程における溶解ガスの放出あるいは試料内での気泡の発生

Fig. 1 Copper mould for sampling liquid metal (after Ransley and Talbot) **Fig. 2** General layout of the apparatus.

- C₁~C₁₆ : Cock
- E : Extraction tube (Silica)
- G : Geisler
- P₁, P₂ : Rotary oil pump
- T₁, T₂ : Cold trap
- D₁, D₂ : Hg diffusion pump
- F : Resistance furnace
- M₁, M₂ : Macleode gauge
- Pd : Pd-tube

を防止するため、Ransley らにより報告されている、**Fig. 1**に示す銅製金型⁸⁾を使用し、得られた12φ×90mmの鍛造丸棒から“dry turning”により9φ×25mmの試料を削り出した。

2.3 試料の封入

規定の寸法に切削した試料をカプセル内に装入し、その両端を二回折り曲げて、金敷およびハンマーで注意深く折目を密封した。

試料およびカプセルの取扱いは、常にピンセットおよび清浄なガーゼを介して行ない、塵埃あるいは油脂などの附着による汚損の起こらないよう細心の注意を払った。なおピンセット、ハンマー、金敷などの工具はすべて使用前ベンジンで充分洗滌した。**Photo. 1**に試料(AC 7A)、アルミニウムカプセルおよび試料封入後のカプセルの外観を示す。

2.4 装置および測定方法

Ransley の装置⁸⁾を参考にして製作した **Fig. 2** に示す装置を使用した。

Fig. 3 Pressure increment during leak test.

Fig. 5 Relation between internal pressure of steel capsule and evacuation time during leak test

Fig. 2 において、破線より左側の部分は抽出ガス中の水素ガスを分離測定するための分析系であるが、本実験では使用しなかった。

試料を封入したカプセルを抽出管の a 部に装入し、抽出管 b 部を移動式抵抗炉により所定のガス抽出温度に加熱しながら、装置全体を水銀拡散ポンプおよび油回転ポンプにより、 10^{-5} mmHg まで排気する。装置内の真空度が 1×10^{-5} mmHg 以下に達した後、活栓(C₄)を閉じ、抽出系およびカプセル内からの漏洩ガスによる真空度の変化が、 20×10^{-5} mmHg/20 min 以下であることを確認した後、活栓(C₄)を開き、再び 1×10^{-5} mmHg 以下まで排気する。つぎにいったん炉を後退させて抽出管 b 部を炉外に出し、a 部のカプセルをマグネットブツシヤーにより b 部に送つたのち炉をもとの位置にもどす。直ちに活栓(C₄)を閉じ所定温度でガスを抽出しながら、20 min 毎にマクレオドゲージ(M₁)により圧力を測定する。ガスの抽出はマクレオドゲージの読みが一定値に落ちつくまで続ける必要があるが、所要抽出時間は試料の種類、寸法および抽出温度により異なる。抽出ガス量は抽出終了時のマクレオドゲージの読みから計算によって求められる。

3. 基礎実験

3.1 装置の漏洩試験

装置内の吸着ガスおよび活栓、摺合せ部からの空気の

Fig. 4 Apparatus for leakage measurement.

漏洩による装置内の圧力変化を Fig. 3 に示す。吸着ガスおよび装置の漏洩により、装置内の圧力は、90min の範囲内では、 9×10^{-5} mmHg/20min の割でほぼ直線的に増加し、かつばらつきは極く小さいことがわかる。

3.2 試料とともにカプセル内に封入された空気の挙動

前述の寸法の試料およびカプセルを使用するとき、カプセル内に試料とともに封入される空気量は約 1 cc である。封入された空気は装置の排気中、カプセル両端の折目から徐々に漏洩して圧力を減じてゆくが、ガス抽出開始時にどの程度の量が残存しているかを確かめておく必要がある。

閉じた容器内のガスが、細い孔を通して低圧側へ漏洩する場合、孔の大きさがガスの平均自由行程以下であれば、単位時間当りの漏洩量(Q)は(1)式で表わされる。

$$Q = \sqrt{\frac{KT}{2\pi m}} (P_1 - P_2) A \quad \dots\dots(1)$$

ここに

K: ボルツマン定数 P_1 : 容器内の圧力
 m : 気体分子の質量 $\left(\frac{M}{N_a}\right)$ P_2 : 容器外の圧力
 T : 絶対温度 A : 孔の断面積

単位時間内に漏洩する気体の体積は、小孔の漏洩コンダクタンス(C)を表わすと考えてよい。すなわち

$$C = \sqrt{\frac{KT}{2\pi m}} A$$

となる。Cは容器内外の圧力および孔の形には無関係である。20°Cの空気におけるCは、Aを(cm²)で表わせば、(2)式ようになる。

$$C = 6.96 \times 10^5 A \text{ cc/min} \quad \dots\dots(2)$$

つぎに、このような小孔を通して、カプセル内の空気が低圧の抽出管内へ漏洩する場合、時間とカプセル内圧の関係は、カプセルの容積をV、圧力をPとすれば、次式で表わされる。

$$PC = -V \frac{dP}{dt}$$

Fig. 6 Relation between evacuation time and internal pressure in capsule.

すなわち

$$P = P_0 \exp \left(-\frac{ct}{V} \right) \quad \dots\dots\dots(3)$$

また時間と漏洩量の関係は

$$\frac{dQ}{dt} = C \exp \left(-\frac{ct}{V} \right)$$

より

$$Q = -P_0 C [\exp \left(-\frac{ct}{V} \right)]_{t_1}^{t_2} \quad \dots\dots\dots(4)$$

ここに、 t は時間、 P_0 は $t = 0$ のときのカプセル内圧を示す。

Fig. 4 は鉄カプセルの漏洩量を実測するのに使用した装置を示す。カプセルの一端をガス抽出に用いる場合と同じ要領で密封し、他端を圧力計に連結してある。この系の容積は34.1ccである。加熱炉およびカプセル内に挿入した熱電対は、高温での試験のために備えたものであるが、この場合は使用しなかった。

真空槽内を 10^{-5} mmHg に排気しながら、カプセル一端についての漏洩試験を行なった結果を Fig. 5 に示す。試験開始後20min から120minの間では、カプセル内の圧力は 0.8 mmHg/min の割合でほぼ直線的に減少している。

この結果から、(1)式および(2)式により、折目に分布する小孔の断面積の合計 (A)、カプセル両端についての漏洩コンダクタンス (C_{Fe}) を求めると、それぞれつぎのような値が得られる。

$$A = 5.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2, \quad C_{Fe} = 0.076 \text{ cc/min}$$

試料を封入したカプセル内の空気は約1ccであるから、(3)式に $V = 1$ 、 $C = 0.076$ を代入して、排気時間と

カプセル内圧の関係を求めると Fig. 6 のようになる。ただしアルミニウムカプセルの漏洩コンダクタンス (C_{Al}) は、ガス量測定装置により漏洩空気量 Q を測定した結果から(4)式により求めた。

実際にガス量を測定する場合は、前述のように、装置からの漏洩空気および放出される吸着ガスとカプセルからの漏洩空気との合計が、マクレオドゲージの読みで 20×10^{-5} mmHg/20min 以下であることを確認した上で抽出操作に移っている。これらの漏洩量のうち、装置の漏洩および吸着ガスの放出によるものは、Fig. 3 に示したように、約 9×10^{-5} mmHg/20min である。

したがって、カプセルからの漏洩量は 11×10^{-5} mmHg/20 min 以下となる。鉄カプセルについて、この漏洩量を与えるような内圧にまで減圧するに必要な時間を(4)式により求めると115minになる。このときの内圧は Fig. 6 より 12.5×10^{-2} mmHg (Fig. 6 の A_1 点) であり、20min の漏洩試験が終了したときのカプセル内圧は、 2.8×10^{-2} mmHg (Fig. 6 の A_2 点) である。

アルミニウムカプセルについての B_1 , B_2 点は、それぞれ鉄カプセルにおける A_1 , A_2 点に相当するものであり、鉄カプセルの場合と同様にして求めた。すなわち、 B_1 点までの所要排気時間は164minであり、 B_1 点および B_2 点におけるカプセル内圧は、それぞれ 15×10^{-2} mmHg, 5×10^{-2} mmHg である。

したがって全体の漏洩ガスおよび吸着ガスの放出による装置内の圧力変化が 20×10^{-5} mmHg/20min 以下であれば、実際にガス抽出を開始する時のカプセル内圧は、漏洩試験後の排気時間(一般に20min以上)を加えると、鉄カプセル、アルミニウムカプセルについて、それぞれ 6×10^{-3} mmHg, 1.7×10^{-2} mmHg (Fig. 6 の A_3 点および B_2 点) 以下となり、抽出系の容積が885ccであることから、これらのガスによるマクレオドゲージの読みの変化はそれぞれ 10^{-6} mmHg および 10^{-5} mmHg の範囲内である。したがってカプセル内に封入された空気の影響は、通常の真空抽出法における測定誤差の範囲をこえることはなく、無視してさしつかえない。

3.3 カプセルのガス量

試料をカプセルに封入してガス量を測定する場合、抽出される全ガス量を Q_t とすれば、 Q_t 中にはブランク値、すなわち装置の漏洩ガスと吸着ガス (Q_e) およびカプセルから放出されるガス (Q_c) を含んでいる。したがって、試料のみから抽出されたガス (Q_s) は、

$$Q_s = Q_t - (Q_e + Q_c)$$

となる。もしブランク値 ($Q_e + Q_c$) が各測定ごとに変わらないとすれば、試料のガス量は(5)式から求められる。

$$Q_s (\text{cc}/100 \text{ g S.T.P.}) = \frac{(P_1 - P_2)V \cdot 100}{760 T \cdot m} \quad \dots\dots\dots(5)$$

Table 2. Gas volume extracted from capsule.

Aluminium-capsule			Steel-capsule		
Inner dia., 10 ^φ	Length, 55 ^{mm}	Thickness 0.22~0.50 ^{mm}	Inner dia., 10 ^φ	Length, 65 ^{mm}	Thickness 0.10~0.15 ^{mm}
Extraction temp (°C)	Weight (g)	Gas volume (cc S.T.P.)	Extraction temp (°C)	Weight (g)	Gas volume (cc S.T.P.)
580	0.9910	0.0089	580	1.7166	0.023
"	1.0210	0.0091	"	1.7630	0.023
"	1.0610	0.0093	"	1.8225	0.035
"	1.1620	0.0094	average		0.027
"	2.3248	0.0088	400	1.5780	0.0015
average		0.0091	"	1.7061	0.0016
			"	1.8074	0.0015
			"	2.2494	0.0020
			average		0.0017

Fig. 7 Extraction curves at 580°C (Sample; AC7A)

ここに

 V : 装置の容積(cc) T : 室温(°K) m : 試料の重量(g) P_1 : 抽出完了時の装置内の圧力(mmHg) P_2 : 予め測定しておいたブランク値($Q_e + Q_c$)に対応する装置内の圧力変化量(mmHg)

Fig. 7 は試料 (AC7A) を封入したアルミニウムカプセルおよびカプセルのみについての抽出曲線の一例である。

Table 2 に鉄カプセルおよびアルミニウムカプセルについてのブランク値($Q_e + Q_c$)を測定した結果を示す。抽出時間はいずれも90minである。アルミニウムカプセルの場合、ブランク値はカプセル重量が変わってもほとんど変化していないので、大部分が表面吸着ガスによると考えられる。またブランク値およびそのばらつきが小さいので、試料のガス量測定において十分な測定精度を期待し得る。鉄カプセルでは、抽出温度 580°Cの場合、アルミニウムカプセルの2倍以上のブランク値を示し、ばらつきも大きい。しかも90min以後も徐々にガスを放出する傾向が認められた。したがってこの温度以上で、ガス量の少ない試料に対して使用するときは、測定誤差が大

きくなる。しかし抽出温度 400°Cでは、ブランク値およびばらつきは極めて小さいので、抽出温度が低くてもよい場合には、ガス量の少ない試料に対しても十分使用できる。

3.4 試料の表面吸着ガス

一般に軽合金はガス吸着性が強く、多量のガスを吸着しているので、これらの表面ガスを内部ガスと区別して考えなければならない。表面ガス量は、試料の表面粗さおよび汚損状態、あるいは大気への暴露時間などにより著しく変動することが知られている。したがって試料の作製には細心の注意が必要である。

10⁻⁵ mmHgの真空中に620°Cで4hr保持して脱ガスした純アルミニウムの鑄造丸棒(14mmφ)から削り出した試料について、表面ガスを測定した結果は 5×10^{-4} cc/cm² S.T.P.であった。この値は、Eboral と Ransley が Al-7%Mg 合金について報告している値 (3.5×10^{-4} cc/cm² S.T.P.)¹⁰⁾の約1.4倍に相当する。これは、主として試料表面の切削条件の相違に起因すると考えられる。

内部ガスのみを知りたい場合には、(5)式より求めたガス量から試料作製条件に応じた表面ガス量を差引かなければならない。

3.5 純アルミニウムによる校正試験

試料をカプセルに封入してガス量を測定する場合、単に前記のブランク値($Q_e + Q_c$)を補正するだけで正確な測定値が得られるかどうかを確かめておく必要がある。**Table 3** は、同一鑄造丸棒から切り出した2個の試料のうち、一方をカプセルに封入し、一方はそのままでガス量を測定した結果を示す。測定値は同じ鑄造棒に関しては、測定誤差の範囲内でよく一致している。したがって、カプセルを使用することにより試料からの抽出ガス量には変化はないと考えてよい。

Table 3. Effect of capsule on gas extracted from pure aluminium.

Sample No.	Extracted gas (S.T.P.)			Extraction temp. (°C)	Remark
	Total gas† (cc/100g)	Surface gas (cc/100g)	Gas volume (cc/100g)		
1	0.229	0.099	0.130	580	Melted in resistance furnace at 750°C under the flux (NaF + NaCl) and cast in metal mould. ※ Sample was enveloped in aluminium-capsule.
	※0.230	0.097	0.130		
2	0.225	0.097	0.128		
	※0.223	0.097	0.126		

† Total gas volume extracted from sample.

Table 4. Gas content of pure magnesium.

Gas content (cc/100g S.T.P.)	Investigator	Extraction method	Extraction temp (°C)	Extraction time (min)	Remark
20.3	Authors	vac. extraction solid	550	180	commercial ingot
22.2 } ※		"	600	180	
21.5 }		"	630	180	
25.8	Bobalek and Shrader	vac. extraction liquid	650~750		
24.6 } △		He extraction liquid	750		
22.4 }		Electrical extraction			
17.9	Sokal'skaya	vac. extraction liquid			Bottom of casting } Melted in a gas furnace under a flux, cast in dry sand mould at 700°C Middle of casting } Top of casting }
19.5 } ×		"			
20.2 }		"			

※ These data contain surface gas.

△ These data were reported as hydrogen content and contain surface gas.

× These data not contain surface gas.

Photo. 2 Appearance of sample (pure magnesium) and capsule after extraction of gas.

4. 測定結果

4.1 マグネシウム

Table 4 に鉄カプセルを使用して市販マグネシウムインゴットのガス量を測定した結果を示す。参考のため、他の研究者による結果を付記した。抽出温度 550°C の場合、他の結果に較べて抽出ガス量がやや低目であり抽出時間不足の感があるが、概して抽出温度の影響は顕著で

なく、600°C 以上の抽出温度では抽出時間は 180min で十分であると考えられる。

Photo. 2 はガス抽出後の試料およびカプセル内面の状況を示したものである。

マグネシウムの蒸着は、比較的溫度が低かつたと考えられる一方の折目付近に多く、その量は溫度とともに増加していることがわかる。カプセル内面のマグネシウムの蒸着していない部分は、写真にも明らかなように青色

に酸化されている。これは試料表面の吸着水分によるものであり、カプセル内に残存していた空気によるものではない。このことは試料を封入しないカプセルにおいて酸化がまったく認められないことから明らかである。

4.2 マグネシウム合金

Mg-Al-Zn 系合金 (Az-31) の押出棒およびその溶接部について、鉄カプセルを使用してガス量を測定した。溶接は、MIL-W-4994 GRADE-C の溶接棒を使用し、TIG により行なつた。**Fig. 8** に溶接要領および溶接部試料の採取位置を示す。試料の切出しは、母材および溶接部-A については “dry turning” によつたが、溶接部-B については帯鋸によつて行なつた。

Table 5 に測定結果、および参考のため、他の研究者による同種あるいは類似合金についての測定結果を示す。溶接部Bを除いては、いずれも **Table 4** の純マグネシウムよりは低いガス量を示している。母材および溶接部-Aの場合、抽出温度の低下とともに抽出ガス量を減ずる傾向が認められる。したがつて、完全にガスを抽出

Fig. 8 Sketch of welding bead and position from which sample was taken.

するには、630°C以下の温度では3hrの抽出では十分でないことが推察される。しかし溶接部-B(ビードのみ)の場合は、570~640°Cの範囲内で抽出温度の影響は認められない。この原因は、溶接部-Bにおいては、試料断面積が母材あるいは溶接部-Aの場合より小であること、および材質の相違にあると考えられる。たとえば、使用した溶接棒の材質は、AZ61に類似しているが、AZ61はAZ31より液相線において17°C、固相線において55°C低い。また、母材と溶接部のガス量を比較すると、溶接部のガス量は母材より多いことがわかる。**Photo. 3**は溶接部断面の顕微鏡写真であるが、溶接ビード部には多数のピンホールが認められる。

Photo. 4はガス抽出後の試料およびカプセル内面を示したものである。溶接部-Bは570°Cにおいてすでに半溶

Photo. 3 Pin holes in bead.

Table 5. Gas content of Mg-Al-Zn alloy.

Material	Total gas (cc/100g S.T.P.)	Extraction temp(°C)	Extraction time(min)	Investigator	Remark
Mg-3%Al-1% Zn-0.3%Mn (AZ-31)	12.8	550	180	Authors	Rod:extruded
	14.1	610	"	"	"
	15.9	630	"	"	"
	13.6	570	180	Authors	welded part-A(cf. Fig. 8)
	15.2	600	"	"	"
	16.9	640	"	"	"
	22.8	570	180	Authors	welded part-B(cf. Fig. 8)
	22.4	600	"	"	"
	21.9	640	"	"	"
Mg-8.3%Al-0.6% Zn-0.3%Mn (ML-5)	12~16*	700(liquid extraction		Sokol'skaya	Melted in electric resistance furnace
	16~20*	"			Melted in gas reverberatory furnace
Mg-3%Al-1% Zn-0.4%Mn	21.1	Vac. extraction, liquid		Bobalek, shrader	Dow metal FS-1
	28.0	He extraction, liquid		"	"
	29.1	Electrical extraction		"	"

* These data not contain surface gas and other contain surface gas.

Photo. 4 Appearance of sample and capsule after extraction of gas.

Table 6 Results of spectral analysis of sublimates, condensed in capsule during extraction of gas.

Element	As	Te	Se	Hg	Sb	Pt	Au	Tl	Mn	Pb	Sn	Mg	Si	Fe	Cr	Co	Ni	Bi	Al	Ir	Ca	Pd	Cu	Ti	Cd	Zn	Ag	Rh
Sample No.																												
AZ-31 No. 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	5	2	3	0	0	0	0	1	0	0	0	3	0	1	4	0	0
AZ-31 No. 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	5	2	3	0	0	9	0	0	0	0	3	0	1	4	0	0	
Carbon B.T.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	

0: non 1: very weak, 2: weak, 3: slightly strong 4: strong, 5: very strong

融状であり、640°Cにおいては完全に溶解している。またすべての試料について、カプセル内面の蒸着量は純マグネシウムの場合より明らかに多いことがわかる。

Table. 6はこれら蒸着物をスペクトル分析した結果を示す。蒸着物の主成分はマグネシウムおよび亜鉛であることがわかる。

4.3 アルミニウム合金

AC7A および AC8A についてガス量を測定した。最初鉄カプセルを使用した、これらのアルミニウム合金はマグネシウム合金に較べて含有ガス量が少なく、一方、鉄カプセル自体のガス量が比較的多いうえにばらつきも大きいので、信頼できる測定値は得られなかった。また鉄カプセルは 600°C以上の温度では急速にアルミニウムと金属間化合物を作るので、試料中に Fe-Al 金属間化合物の生成速度を抑制するような成分（たとえば Si, Cu など）を多量に含まない AC7A においては、肉厚

Extraction temp., 610°C Extraction temp., 650°C
Extraction time, 120min Extraction time, 90min
Sample AC7A Sample AC7A

Photo. 5 Appearance of burst Fe capsule.
(The burst result from reaction between Fe capsule and Al in sample during extraction of gas.)

Table 7. Gas content of some Al-alloys.

Material	Volume of gas (cc/100g S.T.P.)	Extraction temp(°C)	Extraction time(min)	Investigator	Remark
Al-4.9%Mg-0.4% Mn-0.1%Fe (AC7A)	0.23 0.25 0.30	580 " "	90 " "	Authors " "	Melted at 700~750°C under a flux (NaF + NaCl) and cast in metal mould (cf. Fig. 1)
Al-12%Si-1.0% Mg-1.1%Cu-1.7 %Ni (AC8A)	0.21 0.22 0.23	580 " "	120 " "	Authors " "	Commercial ingot
Al-7%Mg	0.33 0.32			Eborall and Ransley	Directionally solidified ingot
Al-5%Mg (56S)	0.4	500		Griffith and Mallett	3/4 inch-thick plate Sn bath-fusion method

Table 8 Gas content of commercial zinc
ingot. (cc/100g S.T.P.)

Electrolytic zinc	Distilled zinc
0.592	0.041
0.312	0.022
0.214	0.020
0.036	0.017
0.023※	0.011

Samples were cut from commercial ingot.

Surface gas was not measured, but these data included surface gas.

*Sample was cut from cast bar, remelted and poured in metal mould.

0.10~0.15mm のカプセルは比較的短時間(90~120min)で **Photo. 5** に示すように破損する。AC8A は Si を多量に含むのでこのようなことはなかった。

アルミニウムカプセルは前述のように、それ自体のガス量が少なく、かつばらつきも小さいので、ガス量の少ないアルミニウム合金に対しても十分な測定精度が得られた。ただし AC7A に対しては、規定寸法(肉厚 0.2~0.25mm)のカプセルは、580°C において抽出時間が 120min を越える場合は、Mg の拡散透過により、抽出管にわずかであるが Mg の蒸着が認められた。

AC7A および AC8A について、アルミニウムカプセルを使用して、ガス量を測定した結果を **Table. 7** に示す。参考のため、他の研究者による同種あるいは類似合金についての測定結果を付記した。

AC7A の測定結果は、溶解番号の異なる溶湯から採取した金型鋳造丸棒について各 2 回の測定を行なった結果の平均値を示したものである。AC8A の測定結果

は、市販のインゴットについて測定したものである。

4.4 純 亜 鉛

参考のため、市販電解亜鉛および蒸溜亜鉛のインゴットから切り出した試料について、鉄カプセルを使用し、ガス量を測定した結果を **Table. 8** に示す。

これらの測定値は表面ガスを差引いていない。ガス抽出条件は 400°C×90min である。抽出は 60min でほぼ完了するが、400°C×90min の抽出後、抽出温度を 480°C に上げて試料を溶融させても、新たなガスの放出は認められなかった。**Table. 8** から、蒸溜亜鉛と電解亜鉛ではガス量に明らかな差があり、蒸溜亜鉛のガス量は他のアルミニウム合金などと較べても格段と少ないことがわかる。また電解亜鉛の場合は測定値のばらつきが非常に大きい、これは恐らくガスの偏析によるものであろう。400°C の抽出温度では、**Table. 2** に示したように鉄カプセルのブランク値およびそのばらつきは極めて小さいことから、測定誤差であるとは考えられない。なお、すべての試料について、400°C×90min の抽出後、580°C×60min の溶融抽出を行なったが、カプセル内面の全面にわたって Fe-Zn の金属間化合物の層は生じて、カプセルが破損することなく亜鉛蒸気の漏洩も認められなかった。

5. 考 察

5.1 測定法について

軽合金から抽出されるガスは、合金の主成分である Al または Mg の酸化物およびチツ化物の分解温度が極めて高いため、O₂、N₂ などは少なく、80~90% が H₂ である。H₂ 以外のガスとしては、Co、Co₂、H₂O などが含まれるが、これら H₂ はに較べて非常に少なく、ほとんど表面ガスに由来するものと考えられる。

Eborall と Ransley は、Mg の蒸着膜は抽出されたガ

Table 9. Weight change of sample and capsule after extraction of gas.

Total weight		Sample weight			Capsule weight		
before extraction(g)	after extraction(g)	before extraction(g)	after extraction(g)	difference (mg)	before extraction(g)	after extraction(g)	difference(mg)
5.0016	5.0017	3.9861	3.9823	− 3.8	1.0155	1.0194	+ 3.9
5.0400	5.0401	3.9260	3.9225	− 3.5	1.1140	1.1176	+ 3.6
5.3802	5.3804	4.2531	4.2494	− 3.7	1.1271	1.1310	+ 3.9
5.2185	5.2185	4.1320	4.1284	− 3.6	1.0865	1.0901	+ 3.6
5.1152	5.1152	4.2314	4.2272	− 4.2	0.8838	0.8880	+ 4.2

スをほとんど吸着しないので測定値に影響を与えないといっている¹⁰⁾。しかし蒸着膜のガス吸着性の強いことはよく知られており、抽出ガスの大部分をしめる水素ガスの吸着はおこらないにしてもその他の CO, CO₂, H₂O, N₂などの吸着は多少とも起るものと考えなくてはならない。Winterhager や Bobalek らは蒸着膜の吸着ガスを完全に抽出するために、蒸着膜を繰返し加熱できるような構造の抽出系を使用している。また Eborall らのいうように蒸着膜が測定値に影響を与えないにしても、蒸着膜による装置の汚損は、つぎの試料を装入する際に装置内を大気圧にした場合、多量のガスを吸着する原因となるので、以後の測定に著しく支障をきたす。このため、彼らは測定終了後、装置内を排気しながら装置全体を加熱して蒸着膜を除去するという面倒な方法を採用している。

いずれにしても、蒸気圧の高い成分を含む軽合金のガスを真空抽出法により測定する場合、これらの成分の蒸発を抑制すれば上記の問題は解決される。著者らは、鉄あるいはアルミニウムのカプセルに試料を封入することによつて、これらの成分の蒸発を抑制することができた。

アルミニウムカプセルを使用して Al-Mg 合金(AC7A)のガス量を測定した場合について、ガス抽出前後における試料およびカプセルの重量変化を測定した結果を **Table 9** に示す。ガス抽出後、試料は約 4 mg 減少し、カプセルは約 4 mg 増加している。これは、ガス抽出中に蒸発した Mg がカプセル中に拡散した結果である。また両者の合計重量に変化がないことから、カプセル外への Mg 蒸気の漏洩は事実上なかったものと考えてよい。鉄カプセルによる純マグネシウム、マグネシウム合金(AZ 31) および純亜鉛のガス量測定においても、カプセルからの金属蒸気の漏洩による重量変化は認められなかった。

この方法の欠点としては、カプセルの製作および試料の封入に手間がかかること、および装置の排気時間が幾

分長くなることなどがあげられるが、えられた測定値に関しては基礎実験の結果が示すように、カプセルのプランク値に変動がない限り、通常の真空固相抽出法に匹敵する精度がえられる。また、鉄カプセルを使用する場合、マグネシウム、マグネシウム合金、亜鉛および AC8 A のように Fe と Al との反応が急速に行なわれられないようなアルミニウム合金に対しては、溶融抽出も可能である。

カプセルは、試料の材質あるいは含有ガス量に応じて、適当な材質のものを使用する必要がある。たとえばアルミニウムカプセルは、ガス量の少ない試料に対しても十分な測定精度を与えるが、マグネシウムおよびマグネシウム合金のように蒸発性元素が主成分であるような試料に対しては不適当である。すなわちカプセル内のこれら金属の蒸気圧が高くなるため、多量の Mg あるいは Zn がカプセル中に拡散して、比較的短時間でカプセル外へ出て来るからである。このような場合、鉄カプセルを使用すれば、Mg あるいは Zn の Fe 中への拡散速度が Al におけるよりもおそいので、かなり長時間の抽出を行なつてもこれらの成分が拡散によりカプセル外へ出て来ることはない。一方、鉄カプセルは、抽出温度が高くなると、それ自体から放出されるガス量が多く、しかも同一条件で調整したものでもガス量にかなりのばらつきがあるので、比較的ガス量の少ないアルミニウム合金に対しては測定誤差が大きくなり、不適当である。

ただし、鉄カプセルにおけるこのような欠点は使用した軟鋼素材の材質によっても考えられるので、不純物の少ない電解鉄などについてさらに実験してみる必要がある。また Fe は 600°C 以上の温度では急速に Al と金属間化合物を作り脆くなる。したがって AC7A のように、Al と Fe の反応を抑制する Si, Cu, などの含有量の少ない合金の場合、カプセルの厚さが 0.1 mm 程度であれば 90 ~ 120 min の抽出時間で破損することが多い。このような場合にはアルミニウムカプセルが効果的である。

5.2 純マグネシウムの測定結果について

Bobalek と Shrader は、4 種類の異なる測定法により、マグネシウムのガス量を測定して、Table 4 に示した結果を報告している¹²⁾。これらの測定法のうち、真空抽出法とヘリウム抽出法の平均偏差は 2～6 回の測定に対して 0.0002% (2.2cc S.T.P.) であり他の 2 方法は 0.0005% (5.6 cc S.T.P.) であるといっている。彼らの行なつた真空抽出法は溶融法であり、抽出系に黒鉛ルツボおよび磁製管を内蔵するため、ブランク値が著者らの方法による 0.023～0.035cc S.T.P の 30～100 倍の 1.12～2.24cc S.T.P という高い値で、しかも大きいばらつきを示している。このようなブランク値の変動から前述の 2.2cc S.T.P という大きい平均偏差を生じたのであろう。著者らの結果について Bobalek らと同じ方法により平均偏差を求めると 0.7cc S.T.P となる。Bobalek らの測定結果と著者らの測定結果を比較すると、上記の平均偏差を考慮しても著者らの測定値の方がやや低いとみななければならない。この原因としては、試料の溶解履歴が異なるためもともとガス量の差があつたこと、および表面仕上げ条件が異なるため表面ガス差を生じたことなどが考えられる。

Sokol'skaya は、フラックスを用いてガス炉により溶解した溶湯を、700℃において乾燥砂型に鑄込んでえられた純マグネシウムの鑄物(90φ×250mm)の上部の中部下部から切出した試料についてガス量を測定し、Table 4 に示した結果を報告している³⁾。これらの測定結果は、著者らによる結果よりやや低目である。この原因は主としてガス量の測定方法および試料の鑄造方法の相違に関係があると考えられる。すなわち、Sokol'skaya の測定方法は、試料を溶解したのち、雰囲気圧力を漸次減少してゆき、試料溶湯から気泡が発生し始めるときの雰囲気圧力を測定し、これからガス量を計算により求める方法である。したがって測定値は表面ガスを含まない。著者らの方法は、抽出したガスの圧力からガス量を求めるのであるから、測定値は表面ガスを含んでいる。また Sokol'skaya は試料を採取すべき鑄物を砂型に鑄造しているので、凝固時に多少のガスが放出されたと考えられる。このことは、鑄物の上部より下部のガス量が少ない値を示していることから、Sokol'skaya 自身も認めている。著者らの場合、金型に鑄造された市販インゴットから試料を採取しているので、凝固時のガス放出は比較的小なかつたと考えられる。

5.3 マグネシウム合金の測定結果について

Mg-Al-Zn 合金(AZ31)の場合、Table 5 に示したように、180min の抽出では温度が低くなると抽出ガス量が減少する傾向が認められることから、純マグネシウムよりもガスの抽出が困難であると考えられる。このことは Bobalek らも認めている。したがってこの場合は、抽出温度 630℃における測定結果がもつとも信頼できる値で

あると考えねばならない。

Bobalek らは AZ31 合金について Table 5 に付記したような結果を報告している¹²⁾。これらの結果のうち、真空抽出法によるものを著者らの結果と比較すると、著者らの結果の方が約 5 cc/100g S.T.P だけ低くなっているが、この原因についてはマグネシウムの場合と同様のことが考えられる。

Sokol'skaya は ML-5 合金について、マグネシウムの場合と同じ測定法によりガス量を測定して、Table 5 に付記したような結果を報告している³⁾。これらの結果は著者らによる結果とほぼ一致しているが、材質および試料素材の加工履歴が異なるので、厳密な意味での比較にはならない。

4.2 アルミニウム合金の測定結果について

アルミニウムカプセルを使用して AC7A のガス量を測定する場合、580℃の抽出温度では抽出時間が 120min をこえると Mg が拡散透過して来る場合がある。したがって抽出時間は、明らかにガスの抽出が完了していないと認められる場合を除いては 90min としたが、Fig. 7 の抽出曲線からわかるように、90min でもガスはほぼ完全に抽出されていると考えてよい。

Table 7 に付記したように、Eborall と Ransley は真空固相抽出法により Al-7% Mg 鑄造棒のガス量を測定している¹⁰⁾。また Griffith と Mallett は錫湯浴を使用する真空抽出法により Al-5% Mg 板材のガス量を測定している¹³⁾。

著者らの測定結果は、同じ溶解法によっても各溶解毎にガス量にかなりの差を生ずることを示しているが、このほか、材質の相違あるいは溶解、加工履歴の相違によるガス量の変動を考慮するならば、著者らの結果と Eborall らおよび Griffith らによる結果とはほぼ一致すると見てよい。

5. 結 論

従来、蒸気圧の高い成分を含む軽合金のガス量測定は困難とされていたが、試料を鉄あるいはアルミニウムのカプセルに封入することによつて、装置を汚損することなく、かつ正確にガス量を測定しうることがわかつた。本研究の結果を要約するとつぎのようになる。

(1) 試料とともにカプセル内に封入された空気は、装置の排気中ほとんど除去され、ガス量の測定値に影響を与えない。

(2) カプセルを使用することによつて、ガスの抽出速度および抽出率は変化しない。

(3) 規定寸法のアルミニウムカプセルのブランク値は 0.0091 ± 0.0002 cc S.T.P. であり、ばらつきが小さいのでガス含有量の少ない試料についても十分な測定精度を

期待できる。ただし、Al 中での拡散係数の大きい蒸発性成分（たとえば Mg, Zn など）を多量に含む合金に対しては、長時間にわたる蒸発防止は期待できない。

(4) 規定寸法の鉄カプセルのブランク値は、抽出温度 580°Cにおいて、 $0.027 \pm 0.004^* \text{ cc S.T.P.}$ であり、アルミニウムカプセルのブランク値の約 3 倍に相当し、しかも、ばらつきが大きいので、ガス含有量の少ない試料については十分な測定精度は期待できない。ただし抽出温度 400°Cにおいては $0.0017 \pm 0.0002^* \text{ cc S.T.P.}$ であり、亜鉛のように低い抽出温度でガス抽出が可能な試料に対しては十分な測定精度がえられる。また Fe は、600°C以上の温度では、Al と急速に金属間化合物を作り破損しやすいので、Al と Fe との反応を抑制するような Si, Cu などの成分をある程度以上含まないアルミニウム合金については高温、長時間の抽出を行なうことはできない。反面、金属間化合物の生成がおそいような軽合金に対しては溶融抽出も可能である。

(5) 純マグネシウムのガス量は約 21cc/100g S.T.P. であり、Sokol'skaya および Bobalek らによる測定結果とほぼ一致している。

(6) Mg-Al-Zn 合金 (AZ-31) のガス量は約 16cc/100g S.T.P. であり、Sokol'skaya による類似合金 (ML-5) についての結果とほぼ一致するが、Bobalek らの結果よりは低目である。

(7) アルミニウム合金 (AC7A, AC8A) のガス量は、マグネシウムおよびマグネシウム合金に較べて少なく、0.2~0.3cc/100g S.T.P. である。これらの結果は Eborall らおよび Griffith らによる結果とほぼ一致している。

(8) 蒸溜亜鉛のガス量は 0.01~0.04cc/100g S.T.P. で非常に少ないが、電解亜鉛のガス量は一般に多く、かつばらつきが大きい。これはガスの偏析によると考えられ

る。

* これらの偏差はいずれも平均偏差である。

最後に本研究を行なうにあたって、試料の作製その他について御援助いただいた東京大学宇宙航空研究所麻田宏教授に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) B. Chalmers: Progress in Metal Physics, Vol. **4** (Pergamon Press. 1953) 105
- 2) D. Hanson, I. G. Slater: J. Inst. Metals, **46** (1931) 187
- 3) L. I. Sokol'skaya: Gases in Light Metals, (Pergamon Press. 1961)
- 4) J. H. O'pette: Journal of Metals, **9** (1957) 924
- 5) 川島, 山田, 横手, 上野: 軽金属, **14** (1964) 11
- 6) D. E. J. Talbot, D. A. Granger: J. Inst. Metals **92** (1964) 290
- 7) J. Koeneman, A. G. Metcalfe: Transaction of the ASM, **51** (1959) 1072
- 8) C. E. Ransley, D. E. J. Tabbot: J. Inst. Metals, **84** (1955~56) 445
- 9) C. E. Ransley: Analyst, **72** (1947) 504
- 10) R. Eboral, C. E. Ransley: J. Inst. Metals **71** (1945) 525
- 11) J. L. Brandt, C. N. Cochran: Journal of Metals **8** (1956) 1672
- 12) E. Bobalek, S. Shrader: Industrial and Engineering Chemistry, **17**, 9 (1945) 544
- 13) C. B. Griffith, M. W. Mallett: Analytical Chemistry, **25** (1953) 1085