アルミニウム及びその合金の新ガス分析法とその応用

塩 田 信 雄*

ON THE NEW METHOD OF GAS ANALYSIS AND ITS APPLICATIONS ABOUT ALUMINIUM AND ITS ALLOYS

NOBUO SHIOTA*

The problem of occluded gas into aluminum occupies a main part of all the faults in aluminum casting materials.

Although a number of investigators have studied on the problems, it is considered that the gas analytical methods being the essential problem are not enough sufficient. Various methods having been carried out up to date depend on almost chemical analysis by absorption method such as Orsat or Hempel type. In quantitative analysis by the above methods a small amount of gas analysis (10^{-4} c. c) is impossible as well as the complicated operation. The extracted gas from aluminum and its alloys is almost hydrogen diatomic gas and the characteristics of semi-conductors by thermister gauge are applied in this experiment, and so the results obtained are very exact.

The principle of thermal conductivity by the difference of cooling velocity at various gas composition surrounding the heated thermister element are utilized to this method. Especially the sensitivity for hydrogen gas is very high.

The characteristics from the results obtained are summarized as follows ;

- The sensible gas analysis even in solid state are possible.
- By the direct reading of the microammeter, the volume of gas is obtained quickly.
- An average diameter of the pin hole in high purity aluminum by electron microscope is proportional to the gas content.
- The change of gas content has close relation to the condition of fluidity in the case of casting.
- The difference between shrinkage cavity and pin hole or blow hole is recognized clearly by the thermister gauge.
- The effective investigations about the relation between the soaking in slab and the blisters are detected from the author's experiment.
- It is recognized that the dissolved gas exists in solution in the atomic or ionic state.

(Received May, 4, 1954)

1. 結 論

アルミニウム鋳物の欠陥中、含有されるガスは特に主要な位置を占めている。従来からこの問題に対して多数の研究が発表せられているが、その防止対策に当つての根本問題であるガス量の分析が実際現場的に正確に行われていると云い難い現状にある如く想われる。又研究室

的にも測定されるガスの量的問題は才1表にも概略して示した如く今迄に可成りの隔だたりが認められている。

金属中に含まれるガスの絶対量を測定することは、勿論我々の理想とする所であるが、要は可及的に真実値に近い値を見出し、それによつてアルミニウム中に含まれるガス量の差を比較検討しなければなるまい。今迄一般に行われている分析法はオルザツト型、ヘンペル型或は

才1表 各測定者によるガス分析結果の代表例 △：吸収法 ○：抽出法

	Age	Investigators	Temp. °C	Gaspct. cc/100g		Age	Investigators	Temp. °C	Gaspct. cc/100g
△	1922	Cyochralski	900~1.500	2.5~3.5	○	1938	Röntgen & Winterhager		160
△	1926	Iwase	700~900	2~18	○	1939	Chretien		3.5~17
△	1929	Hessenbruck	1,200	4~17.2	○	1941	Takahashi	750	1~1.8
△	1932	Röntgen & Braun	700~1,000	0.2~4	○	1942	Takahashi & Iwamura	650~750	0.1~0.2
○	1934	Steinhäuser		0.5~1	○	1943	Iwamura	700~800	10~20
△	1935	Bircumshaw	700~1,000	0.2~4	○	1945	Eborall & Ransley		0.03
○	1936	Chaudron	500	200	○	1949	Dardel	635~740	<0.06

* 茨城大学工学部 Ibaragi University

その改良型による化学分析は依存している。特にアルミニウム中のガスの如く、その大半が水素ガスである場合上述の型では化学的吸収操作の後に水素を定量するために燃焼又は爆発法を採用している。燃焼法では白金フィラメントの断線による取換えの問題、又爆発法では爆発を完全に惹起せしめるための水素ガス補給の繁殖性がある。それにも増してアルミニウム中（固体状態も含めて）から放出される微量ガス（0.1c.c以下）を検出することは甚だ困難である。

著者はアルミニウム中から抽出されるガスが単分子水素ガスであることに着目し、半導体サーミスターの特性を利用して熱伝導法によって極めて簡易な、而も精度の高い（10⁻⁴c.cのガス抽出）測定結果が得られたので、その方法と応用して得られた結果について報告する。

2. サーミスターの電圧、電流特性及び予備的実験

酸化コバルト、酸化マンガン等の金属酸化物を適量に混合して焼結した物質は半導体の特性を有しサーミスター（Thermal sensitive resistor）、即ち温度に敏感に作用して抵抗の変化する感温抵抗体として 10⁻²°C 前後の温度変化を精密に測定することが出来、温度計としての用途が拓かれてきている。これと同時にサーミスターが真空計として測定範囲の広汎な（10⁻¹⁰~10⁻⁵ mmHg）、しかも感度の高い性能を有することが知られている。これは一種の熱伝導法を応用して加熱されたサーミスターエレメントを真空中に置いた時の冷却割合が真空中で異なる現象を利用したものである。ここに記述する微量ガスの分析もこれと同一原理によっている。才1図にサーミスタ

才1図 サーミスターエレメントの電圧、電流特性と、その測定回路

ーエレメントの電圧、電流特性とその測定回路を示す。電圧を測次高めてゆくと加熱されたサーミスターの抵抗は温度係数が負であるために減少して電流が増してゆくが、或る極大点を境として急激に電流が増加し電圧が降下する部分が存在する。即ち図示した BC の部分が真の感温抵抗体として作動する箇所に対応している。予めこの特性曲線（両対数）を得た後に、才2図に示す如くホイートストンプリツジの一部分に真空容器（ガス抽出装置）に連結したサーミスターの一端を接続し真空計として不平衡電流とマクレオドゲージの関係曲線を表わしたものが才2図（a）である。この場合、サーミスターの温度変化を無くすためにエレメント部分は魔法瓶中に挿入してある。次に乾燥水素をキップの装置から三方コッ

才2図 不平衡電流とマクレオドゲージの関係曲線

クを通して 2 mmφ の U 字管に送り、更に少量宛真空容器（2 × 10⁻² mmHg）内に送入した時の不平衡電流とマクレオドゲージの関係曲線を才2図（b）に示す。図から判明する如く空気量（O₂ + N₂）に比して水素による変化は極めて顕著である。これは各種気体の熱伝導度の変化に基くものであり、今代表的気体の比熱伝導度を示すと略表2の如くである。

才2表 代表的気体の比熱伝導度

実際にガス分析を行う場合に必要なのは不平衡電流とガス量の関係曲線を得ておくことである。才3図は両対数目盛でその関係を表わしたものであり、直線的に変化していることが認められる。

即ちアルミニウム中のガスの如く吸蔵されるガスの殆どが水素である様な場合に

種類	比熱伝導度(0°C)
air	1.00
N ₂	1.00
O ₂	1.01
CO	0.96
CO ₂	0.61
H ₂	7.12

才3図 不平衡電流とガス量の関係曲線

はメーターを直結して直ちに放出ガス量を定量することが出来る。特に水素ガスに対する感度は表2からも判る如く極めて敏感であるために甚だ効果的である。

3. 実験結果

3.1 純アルミニウムについて

高純度アルミニウム (99.99%) についての測定結果の一例を才4図に示す。才4図は $5^\circ/\text{min}$ の速度で温度を 600°C から 720°C 迄上昇せしめ、しかる後 720°C に約 20 min 保持した場合に於ける不平衡電流と温度の関係曲線である。図に示される如く固体状態でも漸次放出されるガスが溶融点直上で急速に放出されて以後は略一定になる。この際の電流の読みと才3図の関係からガス量 (但し 600°C から 720°C 迄の Total gas) が算出される。この場合、放出されるガスに水素以外のものが含まれているか否かを判定するために才2図の関係、即ち不平衡電流とマクレオドゲージの関係を検討すればよい。

才4図 不平衡電流と温度による放出ガス曲線

例えば才3図から $155\mu\text{A} \rightarrow 3.6 \times 10^{-2}\text{C} \cdot \text{H}_2$ が求まれば、その時のマクレオドの読みが $36 \times 10^{-2}\% \text{Hg}$ 前後であればガスの殆どが水素であることになる。実際アルミニウムの場合にはこれが殆ど一致していることから90数パーセントは水素であることに間違いはない。尙才4図に於て保持時間 (720°C) の初期に水素量にしては微量であるが電流にして数 μA の減少を示し、以後一定することが認められる。これは水素が高温で容器中の微量空気と反応して燃焼し H_2O となつて後に微量の N_2 ガスを残存せしめる結果と考えられる。即ち試料を真空容器中に入れずに試料から放出されるガスと略同量の水素を 720°C の高温容器中に送入して空試験を行つた結果も多少の減少が認められる。これを更に 800°C 以上に昇温しても既に何らの変化も認められない。このことは 720°C で容器内の微量酸素が使いはたされてい、 800°C では反応は起らぬことを示している。

才3表 固体アルミニウムの放出ガス量と温度の関係(一試料)

温度($^\circ\text{C}$)	ガス量(c.c./100g)
常 温	1.3×10^{-2}
100	1.04×10^{-1}
200	3.25×10^{-2}
300	2.2×10^{-2}
470	1.56×10^{-2}
600	1.95×10^{-1}

この際、燃焼して生じた H_2O の蒸気は、 700° 前後では莫大な蒸気圧となるが、真空溶解 ($2 \times 10^{-2}\% \text{Hg}$) ではその一割も燃焼せず、且つ高温部は容器の大きさ ($500\text{c.c.} \sim 1\text{l}$) に比して小さく一部に発生した高温蒸気は急速に

真空容器全体に拡散してマクレオドゲージでは無視しうる圧力になるものと想われる。

表3は固体状態に於けるアルミニウムの放出ガス量と才5図 アルミニウムの比重とガス量の関係

温度の関係を示し500°C前後迄の加熱では100°C~150°C近辺に放出量の山があり辺り550°Cから再び活発に溶融点迄ガスの放出することが示される。100°C前後に於ける放出量の山は固体表面に吸着したガスによるものと想われ、且つ常温でも極微量のガスが真空中で抽出されることが認められる。

アルミニウム中に含有されるガス量の多寡を判定するために屢々比重の変化を測定することが行われている。才5図はアルミニウム(99.6%)の比重とガス量の関係を前述の如くして求めたものであり、その間には略々直線的な関係が認められる。

又溶湯アルミニウムは水素分子との反応よりも寧ろ水蒸気との反応によってより多くガスの吸収されることが知られているが、反応水蒸気量と吸収ガス量の関係については今迄の所、甚だ漠然として定性的な記述又は実験

に終始した憾がなくもない。才6図に溶湯アルミニウム50gの温度を760°Cとした時の反応水蒸気量と吸収ガス量の関係(a)及び飽和水蒸気量を1.2l一定として反応温度を変化せしめた場合(b)の関係曲線を示す。(a)曲線から判ることはガス吸収の著しく行われる反応水蒸気量には或る限量があり、更に多量の水蒸気によって放出ガス量に飽和量の存在することである。尚反応する溶湯の温度が上昇すればガス吸収が著しくなることが(b)の曲線から認められる。

才6図の横軸に水素量と同時に記入した $10^{-5}\text{cm}\phi$ (0.1μ)、 $10^{-4}\text{cm}\phi$ (1μ)等はこの実験において凝固試料の湯面模様(ピンホール又はブローホール)を電子顕微鏡で観察した際の平均直径を示し、約1ミクロン前後から純アルミニウムではガスの吸収が著しくなる模様を示している。

写真(1)は反応水蒸気量の変化に伴う各場合の電子顕微鏡写真である。

即ち写真(a)、(b)の程度で未だ吸収ガス量の著しい増加は認められないが、(c)、(d)の前後($>1\mu$)から概してガス吸収は甚しくなる模様である。写真(e)及び(f)の如くなると、最早ピンホール等は認められずに“フクレ”がアルミニウム蝕像たるモザイク、ブロックの如くなり、その稜線が明瞭に現れてくる。又この場合、時にはデンドライト状の様相を認めることもある。(g)

要するに吸収ガス量が増加してくれば平均直径等からガス量を判定することは不可能になるが、ガス吸収の著しい材料であることは認められる。

尚写真(1)から湯面に凝固時放出される気孔の直径が $10^{-5}\text{cm}\phi$ (0.1μ)又はそれ以下であることは溶湯内部から凝固時に吐き出されるガスがそれよりも小さいこと

才6図 反応水蒸気量と吸収ガス量の関係

(写真 1)

(写真 2)

才7図 連続鋳造試料のガス量と位置の関係

を意味している。換言すればアルミニウムの格子常数に近い水素ガスの存在、引いてはアルミニウムに固溶又は化学的結合様式に採る可能性も指摘される。

シルミン、ラウタルの如き多元系合金となれば、湯面模様も著しく様相を異にし、判定の基準とするに足りない。その一例を写真(2)に示して置く。

3.2 連続鋳造試料の分析

才7図に 10cm 角の連続鋳造ワイヤーバーの断面に於ける各箇所とガス量の関係曲線の一例を示す。横軸に示した距離は断面の中心線を通るものであり、試料重量は約 5g である。図から判ることは試料の中心部及び外周部(図の右側 sub-surface)にガス量の山が認められる。尤も或る隅角(corner)ではガス含有量の著しく大なる箇所が存在している。鋳造装置、或は溶湯の状態で一概には云えない迄も或る傾向を示しているものと考えられる。

3.3 傾斜式スラブの分析

比較的鋳込条件の不良と想われる 20kg 鋳塊(35×36 cm)につき各箇所(図の斜線で示した部分)を分析した結果は才8図に示す如くである。即ち厚さ 6cm のスラブ面を各 3cm おきに切斷したものの中から A, B, C … G の符号を附した箇所の一部(スラブの中心部)を切取つて分析試料に供したものである。図示せる如く鋳塊の底面は最もガス量が少く中央部より稍々下方にガス量の最大箇所が存在する如く想われる。尚鋳塊の上方も可成りガス量の多いことが認められる。又図面中に画かれたループは森永博士等により¹⁾、超音波を使用して多重反射法による繰返回数の分布からループ内が比較的ガス量の多い部分であることを示されたものである。ガス分析の結果とも可成り一致していることが認められる。一方スラブ表面近傍の分析値には可成りの不同が認められ各箇所における分析結果を比較するに困難であつた。要するにガス量の変化は鋳込時における湯流れの状況とも密接な関係のあることが認められる。

才8図 鋳塊内の位置とガス量の関係

3.4 実用合金の一例

実用合金の一例として流動性の良好なシルミンについて実験を行つた。ZnCl₂による脱ガス後、金属ナトリウムを用いて精製したシルミンも仮令 鋳込 温度が適当しても、精製から鋳込迄の時間を短縮した場合には著しくガス含有量を増加せしめ、時として一般シルミンの倍以上のガスを残存せしめる場合がある。表4は精製直後に鋳込める試料(L)、現場作業中鋳造条件が適当と想われるに拘わらず引け巣等を惹起したもの(LO2)、これに

才4表 実用合金の溶湯処理とガス量の関係

種 類	成 分							ガ ス 量 (c. c/100g)
	Si	Fe	Mn	Zn	Mg	Al	Cu	
L								3.2
LO2	12.50	0.18	0.06	0.09	0.04	残		1.87
LM2	10.45	0.23	0.12	tr	0.12	〃		1.68
LMO2	13.75	0.20	0.12	tr	0.12	〃		1.62
Lautal	4.6					〃	3.7	1.72

Al-Mn を微量添加して引け巣等が改良されたもの(LM2)、及び LM2 が更に時間を経過して再び引け巣等を起す様になつたもの(LMO2)、並びに比較のために一般溶解方法にて鋳造したラウタルの化学分析結果及びガス量の関係を示したものである。表からも判る如く Al-Mn 合金の微量添加は脱ガスにも有効であることが認められる。尚再び時間の経過と共に引け巣の発生を認め乍らガス量に変化のないことはこれが水素ガス等によるものではなくて単なる収縮孔があることを示すものと考えられる。

3.5 アルミ板に発生する“フクレ”の問題について

鋳塊から薄板を作成するに当つて屢々最後の仕上前の

焼鈍時に“膨れ (Blisters)”の現象を起すことがある。これを仕上迄の行程から考えて見ると現在、次の如き2方法が採用されている。即ち(1)鋳塊を一旦 $450^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱して (soaking) 後に熱間圧延を行つて或る板厚となし、更に仕上げ寸法迄冷間圧延を行つて最後に焼鈍する方法と、(2)鋳塊から soaking の過程を経ずに直接熱間圧延して、(1)と同行程を辿るものとである。実際、中小企業を除いては(1)の方法が採用されているが、(2)の方法では仕上げ板に屢々肌荒れ、或は皮傷の発生することが認められるが“膨れ”の問題は比較的渺い。所が(1)の場合に於て屢々“膨れ”現象が惹起されるのであるが行程から考えて、スラブの加熱過程に主として問題がある様に想われる。

即ち soaking の温度及び時間が膨れと密接な関連がある如く考えられる。前述の才3表にも示した如く、同一試料の固体状態に於けるガス放出状況は 550°C 近辺から著しくなることを暗示している。同様に No. 30 試料 (99.6%) 4個を採つて (尤も試料箇所で多少そのガス量は相違するが)、 450° 、 500° 、 550° 及び 600° の各温度迄加熱真空抽出した時のガス量の変化を才9図に示す。即ち所定温度迄急速に加熱して15~20min間の温度に保持すればガス放出量は一定となり、才3表と同様に 550° 前後からガス放出量の増加する傾向が認められる。

次に実際問題と類似した実験を行うために、一旦常圧下で上述の温度に加熱 (soaking) した後でアルミニウム (No. 1 試料 Total gas 0.6c.c./100g) 中に残存する総ガス量の変化を測定することとした。常圧下の加熱時間は各温度に対して 10min 及び 20min の2種類を選んでガス量と各温度の関係曲線を示したものが才10図である。

才9図 固体アルミニウムの放出ガス量と温度の関係

才10図 予熱温度と残存ガス量の関係

才10図から加熱時間が長びくと一般に抽出されるガス量が増加することが認められ、特に 450° 、 500° の如く比較的低温加熱ではこの傾向が著しい。

これは銅及び真鍮板等の膨れと加熱時間の関係³⁾といささか趣を異にする所かとも考えられる。然し勿れ注意すべき点として比較的低温加熱の際に加熱時間の増加と共に固体状態では放出されるガス量の減少する事実が認められる。才11図は一例として 510° 加熱の場合につき図示したものである。

才10図からガス放出量に及ぼす加熱時間の影響も考えられるが、特に加熱温度の選択に留意する必要が認められる。即ち適温加熱さえ行えば多少加熱時間が延長されても (grain growth 等を余り行わぬ程度) ガス放出量には殆んど変化は現われない。尤も分析試料の重量は5g程度の微量なものであるだけに実際の鋳塊の soaking を行うに当つて、加熱時間等をどの程度に整えてゆくかは更に今後の問題であらう。

銅及び真鍮板等に発生する Blisters の分析結果から、その殆んどが水素ガスによるものであることが既に認められているが³⁾、以上の実験からも膨れの主因がアルミニウム中に残存するガスによることは略確かしい。即

才11図 予熱時間と残存ガス量の関係

才12図 熱処理と硬度の関係

ち膨れの発生は高温加工前の予熱の間に水素ガスの一部が収縮孔、気孔等に拡散集合してそこでガス圧が大となる為に惹起せしめられる。勿論予熱温度の如何によつてはガスが外部に逃散せしめられる可能性は充分考えられる。膨れの発生せしめられる場合には如何に熱間圧延でこれを圧着せしめても圧縮された水素ガスがそれを妨げるものと考えられる。又膨れの原因となる水素は Guertler の説の如く⁴⁾ 仕上焼鈍を行うアルミニウム中の過剰な金属 Si が析出して溶存ガスと化合し(SiH_4)等の化合物を作りその際に容積を増して膨れるものと信ぜられ、遊離状の金属珪素を珪化物に変えるために欝量を増やすことも考えられるが、要は根本問題たる残存水素量を減少せしめることに帰一する。一方鋳塊中に溶解したガスは原子状又はイオン化した状態でアルミニウムに固溶又は化学的結合様式をとつて存在している可能性は他誌又は本誌でも著者が屢々指摘してきた所である⁵⁾。これらが大気圧下で高温に加熱された際、溶解度の変化から溶質水素原子は充分な可動性を附与されて金属表面又は気孔内等に拡散し水素分子を形成するものと考えられる。実際に固体状態に於て水素の溶解度変化が存在するものであるか否かを確める一例として水素を飽和に近く吸収

せしめた試料。或は脱ガス試料等を 600°C から水焼入したもの、これを 200°C 、20min. 焼戻した試料についてブリネル硬度の変化を比較検討して見た結果が才12図である。試料の厚みは7mm、巾40mm及び高さ80mmの金型に鋳込んだものであり、ガスの影響を可及的再現せしめるため硬度は鋳込試料の上面1/3箇所の平均値を示したものである。脱ガス試料では熱処理で硬度に殆んど変化は認められない(a)。未飽和試料(c)の焼入硬度が極端に低下する傾向は試料中にてピンホール、ブローホールとしてガスが強く作用する結果と考えられる。水素吸収の飽和に近い試料(d)及び微量水素を吸収した試料(b)は焼入によって幾分硬化する現象が認められる。即ち水素がアルミニウムと反応する過程は大凡次の如く書き表わされる。

- 1) Al 中に固溶 (又は化学的結合)
- 2) (1)+Al 中に機械的混合 (ピンホール、ブローホール)

溶解度の変化が存在すれば、焼入によつても硬化する(格子歪の発生)と共に適当に焼戻操作を行えば過飽和に固溶した水素の析出に伴う歪力が発生して更に硬化する。才12図の変化はこの現象の存在しうる可能性、換言すれば水素の溶解度が存在し、アルミニウム中に水素が固溶する可能性を例示したものである。

尚、脱ガス試料(a)と(d)試料における圧痕近傍の組織(無腐蝕)には一般に写真3に示した如く可成り異つた様相を呈していることが認められる。

(a)の如く水素吸収の比較的小い試料では圧痕隣接部から結晶が波状に変形しているが、(d)試料の隣接部分(d_1 の左上)は細かく結晶粒界及び粒内の一部に亀裂を生じて漸次遠方になるに従い(d_2)亀裂粒界は大きく、遂に(a)試料と同様な波状変形を示す傾向が認められる。これから結晶粒界に分子状水素が拡散、集積して膨れ発生の主要なセンターとなつていく可能性は充分に考えられる。

(真 写 3)

4. 実験結果からの考察

4. 1 McLeod gauge によるによるガス量と Thermister gauge の比較について

従来から一般に試料中より真空抽出されるガスの総量は、マクレオド計の測定圧力を常圧に換算して求める方法が採られている。この際、真空容器を構成する物は試料を加熱せしめる高温部と常温部分に相当する他の磁性管、配管或はマクレオド容器等から成つてゐる為ガス量の計算には高温部及び常温部分を含めた補正を行うことが必要である。実際には高温で抽出されるガスを常温迄冷却して然る後にマクレオド真空計でガス圧を測定すれば真空容器全体の高温部と常温部のあるために生ずる圧力の誤差を無くすることが出来るのであるが、試料を毎回毎に高温から冷却することは時間的に甚しい浪費であるばかりでなく、加えるにその間真空漏れ又は試料以外から微量のガスが放出される場合にはガス量に著しい誤差を招来する結果となる。圧力の補正を無視した場合のガス量の算出式は次の(1)式の如くである。

$$v = \frac{P_1 \times V(273 + t_2)}{760(273 + t_1)} \dots \dots \dots (1)$$

但し v : ガス量、 P_1 : マクレオドの圧、 V : 真空容器全容積、 t_1 : ガス抽出温度、 t_2 : 常温

此処に $P_1 = 2 \times 10^{-2} \text{ mmHg}$ 、 $V = 600 \text{ c.c.}$ 、 $t = 727^\circ \text{C}$ 、 $t_2 = 10^\circ \text{C}$ とすれば

(1)式からガス量 $v = 4.4 \times 10^{-3} \text{ C.C.} \dots \dots (1)'$ となる。

才13図はガス量と真空度 (P_1) の関係を 5g 前後の試料について、各温度に対する対数曲線を示したものである。実測から導かれるこのガス量の値は実際にその温度前後で水素を微量宛送入してえられたサーミスター分析計による才2又は才3図の如き空試験結果によるガス量よりも可成り大きな値を示している。尙才13図に示された曲線は(1)式に 100/m (m : 試料重量) を乗じてガス量

才13図 補正無きガス量とマクレオドゲージの関係

を $c.c./100g$ に換算したものである。

上述の結果から圧力の補正を計算によつて表わせば次の如く記述される。今高温部の容積を v_1 、その圧力を p_1 としてこれを常温に換算した時の容積 v_2 、その圧力を p_2 とせば

$$v_1 = v_2 \frac{273 + t_1}{273 + t_2} \quad \text{故に} \quad p_2 = p_1 \times \frac{273 + t_2}{273 + t_1}$$

即ち $p_2 < p_1$ である。此処に補正したガス量の算出式は次の(2)式の如く表わされる。但し p : 大気圧を示す。

$pV = p_2(v_2 + (V - v_1))$ であるから

$$v = \frac{p_1}{760} \times \frac{273 + t_2}{273 + t_1} [V + v_2 \times \frac{t_2 - t_1}{273 + t_2}] \dots \dots \dots (2)$$

(2)式中 $p_1 = P_1$ であるから $v_1 = 200 \text{ c.c.}$ と採ると

$$v = 3.4 \times 10^{-3} \text{ c.c.} \quad \text{となる。} \dots \dots \dots (2)'$$

(1)'と(2)'の値の比は $3.4/4.4 = 0.772$ であるから(1)'式にこの値を乗じたものが真のガス量となる。即ち (2)'の値はサーミスターで実測した値より僅かに大きいが残んど一致した値が得られている。要するにマクレオド計でガス量を算出する場合には補正項を無視すると常に真実値よりも大きなガス量が算出される結果となる。

6. 2 Thermistor ガス分析計の特徴

マクレオド真空計でガス量を測定する際には前述の如き不便に加えるに測定技術が繁雑であり、而も水銀の精製が不十分な場合に屢々測定中、不測のガス容器内に混入することがある。サーミスター分析計では不平衡電流を直続して直ちにガス量を算出すると云う如く極めて測定が容易であり、且つガスの種類及び組成も直ちに判定しうる利便がある。即ち水素の如き単分子ガスは勿論、混合ガスの場合にも所定の金属材料から放出されるガス成分は大体一定しているから予め二元系ガスの場合にはその混合割合による空試験 (blank test) 曲線を得ておけばよい。三元系又は多元系ガス組成の材料では、その中の熱伝導率の少い或は化学的に吸収され易いガスを最初マクレオドゲージで全ガス量を測定した後一般の吸収法で吸収せしめておき、然る後に前述の如き方法で測定を行えばよいわけである。

斯くの如くサーミスター分析計ではガス量の測定が簡便であると共に才3図にも示した如く極く微量のガスも容易に検出することが出来る。この事実は固体アルミニウム中から放出される微量ガスの測定に効果的であり、実験結果にも記した如く板材のフクレの問題等に関して特に有力な手掛りを提供するものと考えられる。他方、微量ガス検出の可能性は放出されるガスが還元性である場合 (H_2 、 CO 等)、高温真空抽出される際にそれが空気中に残存する微量な空気と反応して H_2O 或は CO_2 の如き燃焼現象について、才4図にも一例を示した如くどの程変が燃焼に費されたか直ちに判断することが出来る。

このことは特に大気圧下で凝固放出されるガス量を検討する場合、或は低真空容器中にて放出ガスを抽出する際にマクレオドゲージには現われてこないが充分注意すべき事柄であると想われる。

然らざるときは上述の実験過程で抽出されたガスが反応生成物、又はその残余例えば空気中の N_2 の如きを測定する誤りを犯さないとは限らないのである。要するにサーミスターの敏感度から此の問題の解決も比較的容易であるものと考えられる。

5. 総 括

アルミニウム及びその合金中のガス分析は基礎的にも又現場的にも重要な課題の一つである。本実験に使用したサーミスターガス分析計はアルミニウムの諸性質に及ぼすガスの影響を検討する上からは勿論、脱ガス或はガス吸収の研究に当つて極めて有効な方法であることが実験結果から認められた。アルミニウムに吸蔵される水素ガスは物理的、化学的又は機械的性質の如何なる観点からも殆んど有害なものであるが⁶⁾、一例を加工材に採つてみて前述の“フクレ”現象、溶接性不良の因、或いは押出棒材に於ける欠陥の発生等と枚挙に遑がない。造塊、 casting 時におけるガス含有の問題と併せ、マクレオド真空計と試作サーミスターガス分析計を比較してこの方法の価値と広範囲の応用性を有する結果について報告した次才である。

最後に、此の実験を行うに当つては終始、茨城大学教授岩村壽郎博士、東京工業大学教授森永卓一博士、名古屋大学教授久恒中陽博士の並々な御指導、御鞭撻を忝けなくした。此処に記して深甚なる感謝の意を表し度い。尙実験試料の一部を提供して戴いた日立製作所多賀工場 casting 課の方々に原く感謝する次才である。

参 考 文 献

- (1) 森永、高橋両氏の実験による。
- (2) 森永博士の指導による。
- (3) R. Eborall, & A. J. Swin: J. Inst. Metal July (1953) 497.
- (4) Guertler: Zeit. Phys. Chem. 132 (1928) et
- (5) 塩田: 本誌 VIII (1952) 42の文献参照。
- (6) 塩田: 金属学会誌投稿予定。

写 真 説 明

写真1 (×3000)

- (a) 400c.c.の蒸気吹込試料、溶湯温度760°C
 (b) 800c.c.の 〃 〃 〃
 (c) 1.25lの 〃 〃 〃
 (d) 1.30lの 〃 〃 〃
 (e) 800c.c.の 〃 〃 840°C

- (f) 1.50lの 〃 〃 760°C
 (g) 1.20lの 〃 〃 810°C

写真2 (×1500) 何れも溶湯温度760°C、500c.c.の蒸気吹込試料

- (a) Silumin 凝固湯面の中央
 (b) 〃 外側
 (c) Lantal 〃 中央
 (d₁)(d₂) 〃 〃 外側

写真3 (×60)

- (a) 純 Al (99.99%) のブリネル圧痕隣接部。
 (d₁) 同上の溶湯温度760°Cにおいて 1.2l の蒸気を吹込める試料の圧痕隣接部。
 (d₂) それに連続した部分の組織。

(P. 78 より)

追 記

この論文は1952年に大半を発表し直ちに茨大工学部報告に掲載の予定であつたが諸種の事情で今日に至つたのである。その間分析装置等を異にし別報“アルミニウム及びその合金の新ガス分析法”とはガス分析価値に於て可成りの差が認められるが上述の実験結果から比較検討を加える可能性のあることを了とされ度い。

終りに臨み、東京工業大学教授森永卓一博士の有益なる御教示に対して衷心より感謝の意を表します。

参 考 文 献

1. 岩村、塩田、藤村: 茨大研究報告 5 (1952) 89.
2. 高橋: 金属学会誌 5 (1941) 465.
3. W. R. Opie & N. J. Grant: J. Metals. 2 (1950) 1237.
4. 森永、高橋: 軽金属名古屋学会講演 (1953)
5. 森永博士の御厚意による。
6. 岩村、塩田: 茨大研究報告 4 (1952) 95.