真空抽出法によるアルミニウム中の分子 状水素の挙動と抽出過程

品田 与志栄*・西 成基**

Behavior of molecular hydrogen in aluminum and its extraction process

UDC: 543:669.71:546.11

Yoshiei SHINADA* and Seiki NISHI**

The vacuum hot extraction (VHE) and the vacuum fusion extraction (VFE) methods were tried. Molecular hydrogen in aluminum having gas pores is extractive by the VHE method. The extraction proceeds through the dissociation, dissolution, diffusion and evolution processes. The molecular hydrogen requires time for extraction so longer than the diffusive hydrogen as 4 hrs or more. In the VFE method, molecular hydrogen is completely extracted within 1 hr. Hydrogen in aluminum having gas pores is extracted by the VHE method in the following three steps in accordance with elevated temperatures: (i) When the pores 10^{-2} cm or more in radius in the surface layer up to $13\ \mu$ in depth attain the internal gas pressure 16.5 atm or more at 250° to 480°C , they grow as blisters and evolves molecular hydrogen. Hydrogen extracted from the blisters is less than 0.04 cc/100g. (ii) Hydrogen 0.61 cc/100g in solution diffused in aluminum cast in a green sand mold is extracted at 480° to 660°C . Hydrogen over this value forms pores and remains in molecular state. And (iii) The residual molecular hydrogen is extracted at above 660°C .

(Received May 21, 1979)

1. 緒 言

アルミニウム中のガス量を決定する方法として実験室的に最もよく用いられている真空固体加熱抽出法は、水素の拡散を利用するため抽出時間が長くなり、特に分子状で存在している水素はほとんど抽出されないと考えられていた。しかし、著者らは前報¹⁾において、試片中に溶解している水素の抽出は比較的すみやかで、試片の昇温速度によつては、抽出時間は20~30 minで充分であることを明らかにした。また、抽出中に試片から放出されるガスの挙動を明らかにするために電離真空計による放出曲線の記録と観察が有効であることも報告した。

本報告では固体抽出法における分子状水素の抽出の可否、ならびに固溶水素と分子状水素の放出過程の挙動を固体抽出法と熔融抽出法を併用して検討し、あわせて固溶水素量と分子状水素量の決定の可否についても検討した結果を報告する。

2. 実験方法

99.8%アルミニウム地金を 800°C で溶解後、生砂型に鑄込んで $12\phi \times 100\text{ mm}$ の試料を得た。この試料から切削油を用いずに旋盤加工して $9\phi \times 20\text{ mm}$ のガス分析用試片を採取した。**Photo 1** に試験片のX線写真を示す。試片中に多数の気孔が観察される。試片はベンゼン中で汚れを除いただけで、LIS-A06法²⁾ などによる表面洗浄処理は行なわなかつた。また、ガス分析法、電離真空計による放出曲線の記録の方法はすべて前報¹⁾ で述べた通りである。

3. 実験結果

3.1 分子状水素の抽出過程

試片中に水素は溶解しているだけでなく、気孔など分子状の形で存在している場合には、固体抽出法と熔融抽出法では得られる結果に差異の生じることが予想され

* 名古屋大学工学部 (名古屋市)。Faculty of Engineering, Nagoya University (Nagoya).

** 名古屋大学工学部 (名古屋市)。(現在、豊橋技術科学大学 (豊橋市))。Faculty of Engineering, Nagoya University (Nagoya). (Presently at Toyohashi University of Technology (Toyohashi)).

Photo 1 X-ray radiographs of aluminum specimens containing gas pores before degassing at 600°C.

る。Fig. 1 に600°Cと700°Cで1 hrの固体抽出と熔融抽出を行なった場合(aとc)と、固体抽出を行なった試片をさらに熔融抽出を行なった場合(b)のガスの放出曲線を示した。熔融抽出法では、ボートのブランクガスの放出に続いて試片の表面ガスによる山が観察される。表面ガス放出のピークが過ぎて試片の温度が上昇すると、試片表面近傍にある気孔の破裂による分子状の水素の放出を示す不連続なピークが多数観察される。続いて9 min 頃より拡散性の水素の放出を示す圧力上昇が試片の融解が始まる直前まで続く。試片の融解が始まると内部に存在していた気孔が解放されて、激しい不連続なピークが観察される。こうして、試片が完全に融解する25 min位までにガスの放出は完了する。一方、固体抽出法では抽出温度の低いことに加えて、アルミナボートの熱伝導も悪いので試片の昇温が遅れる結果、試片表面近傍の気孔からの分子状水素の放出も遅れて現われる。さらに固体抽出法では、熔融抽出法で見られた試片内部の気孔からの分子状水素の放出に相当するピークが観察されない。しかし、この試片をさらに700°Cで熔融抽出すると、試片表面近傍に存在していた気孔からの水素に相当するピークと拡散性のガスの放出による圧力上昇は観察されず、試片内部に残存していた分子状の水素の放出に相当する不連続なピークのみが観察される。Fig. 2 に抽出曲線を示した。固体抽出法では熔融抽出法に比べ最終圧力が低く、その後の熔融抽出によつてもかなりの水素が抽出されている。このことは固体抽出により分子状水素を抽出するためには1 hrの抽出時間では充分でなく、さらに長い抽出時間が必要であることを示している。

分子状水素を固体抽出法で完全に抽出するための抽出時間を知るために、所定の時間固体抽出を行なった後に

残存している分子状水素を700°Cで1 hrの熔融抽出を行なって調べた。Fig. 3 はその時の放出曲線である。比較のため熔融抽出だけの場合も示した。固体抽出を1 hr行なった後、熔融抽出を行なった場合には、熔融抽出だけの場合に6~13 minに見られた試片表面近傍の気孔からの分子状水素の放出を示す不連続なピークは現われず、試片の融解に際して内部に残存していた分子状水素の放出を示すピークのみが観察された。こうした残存分子状水素の放出を示すピークは、固体抽出の時間を長くすると次第に減少し、4 hrを超えともはや観察されない。

Fig. 4 に抽出量と残存水素量の関係を示す。抽出前には1.25 cc/100 gの水素量を含む試片を600°Cで0.5 hr 抽出を行なうと0.81 cc/100 gの水素が抽出され、0.43 cc/100 gの水素が気孔として残る。抽出時間が長くなると残存分子状水素量は減少し、1 hr で0.43 cc/100 g、2 hr で0.18 cc/100 gとなつて、4 hr でほとんど抽出される。したがって、固体抽出法により分子状水素を抽出するためには、4 hrの抽出時間を必要とすることがわかった。

3.2 抽出温度と水素の放出挙動

試片を加熱部に移してから試片が融解するまでに、分子状水素の一部と拡散性の水素が放出される。これらは試片の温度が何度に達する頃から始まるのかを調べる目的で、試片を5~6°C/minの昇温速度で250~750°Cまで昇温した。試片の温度が炉の温度にすみやかに追従するよう900°Cで5 hr、 5×10^{-6} mmHg 以下の高真空で脱ガス処理したステンレスパイプをボートの代りに用いた。この場合、パイプの両端は解放したままで用いた。

Fig. 5に放出曲線を示した。試片の温度が320~350°Cに達すると、ブリストーが発生し、その破れたことを示

Fig. 1 Effect of extraction conditions on gas evolution curves of aluminum specimens containing gas pores. (a) Extracted at 600°C. (b) Extracted at 600°C and then at 700°C. (c) Extracted at 700°C.

す不連続なピークが現われ、500°Cまで観察される。500°Cから600°Cまではきわだった変化は見られないが、600°Cから拡散性の水素の放出がしだいに認められるようになり、さらに650°C位からは水素の放出が一層顕著になるため圧力の上昇も大きくなる。660°Cになつて試片の融解が始まると、試片内部の気孔の解放による分子状水素の放出を示す激しい不連続なピークが観察される。試片が融解し終り、気孔の解放も終ると圧力は初期の圧力に戻る。**Fig. 6**には抽出曲線を示した。図には昇温の様子も示してある。水素の抽出過程は3段階に分けられる。すなわち、250~480°Cの表面ガスと試片表面近傍の気孔からの水素の抽出、次に480~660°Cまでの拡散性の

Fig. 2 Effect of extraction conditions on gas extraction curves of aluminum specimens containing gas pores.

水素の抽出、最後に660°C以上で試片の融解にともなう分子状水素の抽出である。これら3つの段階の温度範囲と抽出水素量を**Table 1**に示す。

4. 考 察

アルミニウム試片中に気孔などの形で存在する分子状の水素は、固体抽出法では動くことができない。したがって、こうした分子状水素が抽出されるためには、次の諸過程を経ると考えられる。

A. アルミニウム中の気孔の表面において

- (1) 水素分子の水素原子への解離 ($H_2 \rightarrow 2H$)
- (2) 水素原子のアルミニウム表面への吸着と溶解

B. アルミニウムの内部において

- (3) 溶解した水素原子の試片表面への拡散

C. アルミニウムの表面において

- (4) 水素原子の脱着と水素分子の形成

このため、分子状水素の抽出には長い抽出時間を必要とし、600°Cでは4 hr以上であつた。

上記の諸過程を考えると、分子状水素放出の活性化エネルギーは、水素分子の解離、溶解、拡散の活性化エネルギーに水素溶解側および放出側の表面反応それぞれの活性化エネルギーを加えた総和で表わされる。このうち、解離、溶解、拡散の諸過程がこの反応を律則するものと考えられる。一般に、水素の溶解度測定の際に決定される溶解熱は、水素分子の解離反応および水素原子の

Fig. 3 Gas evolution curves from aluminum specimens containing gas pores which were extracted at 700°C for 1 hr. after at 600°C for various times. (a) 0 hr, (b) 1 hr, (c) 2 hrs, (d) 4 hrs.

Fig. 4 Relation between the extraction time and the extracted gas content in aluminum specimens containing gas pores by the vacuum hot extraction method.

Fig. 5 Relation between temperature and hydrogen evolved from aluminum specimen containing gas pores when the extraction temperature was continuously elevated from 250°C to 750°C

溶解反応を含めた見掛けの溶解熱であるから、この溶解熱と拡散の活性化エネルギーを比較すれば、気孔中の水素分子放出の律速過程がわかる。水素の固体アルミニウムに対する溶解熱を Ransley ら³⁾は 19 kcal/mol, Eichenauer ら⁴⁾は 30 kcal/mol と報告している。一方、固体アルミニウム中の水素の拡散の活性化エネルギーについては、松尾、平田⁵⁾は 12.0 kcal/mol, Eichenauer ら⁶⁾は

9.8と10.9 kcal/mol, Ransley ら⁸⁾は33.5 kcal/mol の値を報告している。これらの結果を見ると、溶解熱は19～30 kcal/mol, 拡散の活性化エネルギーは Ransley らの異常に高い値を除けばほぼ 10～12 kcal/mol で溶解熱が拡散の活性化エネルギーより高く、これより分子状水素の抽出過程は水素の解離・溶解過程が律速過程であることがわかる。このことは、試片中に含まれる拡散性のガス

Fig. 6 Extraction curve in a aluminum specimen containing gas pores when the extraction temperature was continuously elevated from 250°C to 750°C.

と気孔など分子状態で存在するガスとに分けて測定することがある程度可能であることを示している。

いま, Fig. 3, 4の結果から試片中の拡散性の水素と分子状の水素の割合について考える。アルミニウム中に存在する分子状水素は固体抽出の際に, 次の反応で解離し, アルミニウム中に溶解, 拡散して抽出される。

(1)式で反応速度 v は

$$v = v_1 - v_2 = k_1 a_{\text{H}_2} - k_2 a_{2\text{H}} \quad (k_1, k_2: \text{速度定数}) \quad (2)$$

活量 a_{H_2} , $a_{2\text{H}}$ は試片中に存在する分子状水素と原子状水素の濃度に近似でき, また本実験の場合, 逆方向の反応が無視できるから

$$v = k_1 \cdot C_{\text{H}_2} \quad (C_{\text{H}_2}: \text{水素分子濃度}) \quad (3)$$

いま, 濃度 C_{H_2} の時間的変化をもつてこの反応速度を表わすと

Fig. 7 Change of molecular hydrogen content when a aluminum specimen containing gas pores was extracted at 600°C.

$$v = - \frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = k \cdot C_{\text{H}_2} \quad (4)$$

反応速度は反応物質の現在の濃度に比例するので, (4)式を積分して, $t=0$ における C_{H_2} の濃度を C_0 と置くと,

$$-\ln C_{\text{H}_2} = k \cdot t - \ln C_0 \quad (5)$$

$\ln C_{\text{H}_2}$ と t の間には直線関係が成立する。

Fig. 7 は, Fig. 4 に示された固体抽出後の分子状水素量が抽出時間との間に回帰分析の結果, 次式で示される(5)式の関係を満足していることを示している。

$$-\ln C_{\text{H}_2} = 0.62 \cdot t + \ln 0.60 \quad (6)$$

(6)式から, 初期の分子状水素量は0.60 cc/100 gの値が得られる。しかし, この値にはブリスターとして放出された分子状水素量は含んでいない。

次にブリスターとして放出された水素量を考える。いま, 容積1,000 ccの抽出部に1個の気孔から放出される水素のために圧力が 5×10^{-5} mmHg まで上昇する(実際の測定では拡散ポンプで抽出しているため $1 \sim 2 \times 10^{-5}$ mmHg 程にしかならない)ものとする, 放出された水素量は

Table 1 Estimated value of molecular gas, atomic gas, and gas from blisters in total extracted gas content.

	Molecular	Atomic	Blister	Total
Temperature	A—B 710—660°C	B—C 660—480°C	C—D 480—250°C	———
Gas content	0.963 cc/100g	0.665 cc/100g	0.064 cc/100g	1.692 cc/100g

Fig. 8 Extraction rate of molecular hydrogen content when a aluminum specimen containing gas pores was extracted at 600°C.

$$1000 \text{ (cc)} \times \frac{5 \times 10^{-5} \text{ (mmHg)}}{760 \text{ (mmHg)}} = 6.6 \times 10^{-5} \text{ (cc)}$$

となる。Fig. 1-a からプリスターとして放出された気孔の数を約20個と見積り、用いた試片 $9 \phi \times 20$ (mm) の重さが約3.3 g であることからプリスターとして放出される水素量を計算すると

$$6.6 \times 10^{-5} \text{ (cc)} \times 20 \text{ (ヶ)} \times \frac{100 \text{ (g)}}{3.3 \text{ (g)}} = 0.04 \text{ (cc/100g)}$$

となり、プリスターとして放出された水素量は、たかだか0.04 cc/100 gに過ぎない。したがって、抽出前に試片中に気孔として存在していた分子状の水素量は $0.60 + 0.04 = 0.64$ cc/100 g, 原子状の水素量は $1.25 - 0.64 = 0.61$ cc/100 g と概算される。

この結果を Table 1 の結果と比較すると、全水素量の値が異なっても、原子状で溶解している水素量とプリスターから放出される水素量はいよ対応を示している。このことは、固溶する原子状水素量は冷却速度で定まる一定値を持ち、これを超える分の水素量が気孔を形成することを意味している。したがって、砂型程度の冷却速度では約0.6 cc/100 g の水素を固溶できるが、冷却速度が遅くなればこの固溶量は小さくなるものと思われる。

さらに分子状の水素の抽出率について考えると、(5)式より抽出率 E は次式で表わされる。

$$E = \frac{C_0 - C_{H_2}}{C_0} = 1 - \frac{1}{e^{kt}} \quad (7)$$

抽出温度600°Cにおける速度係数 $k = 0.62$ を用いて抽出率を求めると **Fig. 8** のようになる。分析精度上問題ない抽出率を95%とすると抽出時間は5 hrとなる。

次にプリスターの発生について考える。潮田ら⁹⁾ はフクレ発生と温度との関係を調べ、分子状水素による膨張フクレである一次フクレは、純度により300~400°Cで現われ、原子状水素による拡散フクレおよび反応フクレである2次ないし3次フクレは、それぞれ425°Cと550°Cに極大値をもつて現われるとしている。著者らの結果もプリスターは350°Cから発生し始め、500°C位で発生は終わっている (Fig. 5) が、一次と二次の区別は、今回は検討しなかつた。また、プリスター発生のための気孔の内圧について考えると、観察されるプリスターの半径は 10^{-2} cm 程度であり、この気孔中に前述の 6.6×10^{-5} cc の水素が入っていたと考えると、その内圧は16.5 atmとなる。こうした気孔がふくれるためには、次式で表わされる条件を満足しなければならない。

$$\sigma_F = \frac{3}{2} \cdot \frac{P \bar{u}}{1 - \left(\frac{r}{r+S} \right)^3} \quad (8)$$

σ_F : アルミニウムの降伏圧力

$P \bar{u}$: 気孔の内圧

r : 気孔の半径

S : 試片表面から気孔までの距離

アルミニウムの強度を 1 kg/mm^2 (350°C) として計算すると、プリスターとしてふくれる気孔は、表面より13 μ の位置に存在していた気孔と考えられる。温度が上昇するとアルミニウムの降伏圧力が低くなるため、さらに内部の気孔もふくれることが考えられる。

5. 結 論

(1) アルミニウム中に含有される分子状水素の抽出は固体抽出法でも可能であるが、その抽出過程は水素の解離、溶解、拡散、放出の過程を経るため、抽出時間は著しく長くなり、4 hr以上を必要とする。これに対して、熔融抽出法では試片の融解に際して気孔中の分子状水素は容易に放出されるため1 hrの抽出時間で充分である。

(2) 固体抽出の際に試片の温度が320°Cに達すると、試料表面近傍の気孔はプリスターを形成し、分子状水素を放出する。しかし、これによつて放出される水素量は、0.04 cc/100 gほどに過ぎない。

(3) アルミニウム中に溶解する水素量は冷却速度によつて変化する。生砂型程度の冷却速度の場合は0.61 cc/100 g 固溶され、これを超える水素量を溶湯が含む時、気孔を形成し、分子状水素の形で試料中に残る。

(4) 分子状水素を含む試片からの水素の抽出過程は温度により3段階の過程を経る。すなわち、250~480°Cでは試片表面近傍の気孔のプリスター形成に伴う分子状水素の抽出、480~660°Cでは原子状で固溶していた水素の抽出、660°C以上で試片内部に存在していた気孔の解放

による分子状水素の抽出である。

(5) ブリスターの発生の際の気孔の内圧は16.5 atmであり、この気孔がブリスターを形成できる位置は、試片表面から13 μ の位置にあつた気孔である。

参 考 文 献

- 1) 品田, 西: 軽金属, **29** (1979), 458.
- 2) 軽金属協会規格: アルミニウム, (1971), No. 491.
- 3) C. E. Ransley and H. Neufeld: *J. Inst. Metals*,

- 74** (1948), 599.
- 4) W. Eichenauer: *Z. Metallk.*, **59** (1968), 613.
- 5) 松尾, 平田: 金属学会誌, **31** (1967), 590.
- 6) W. Eichenauer, K. Hattenbach and A. Pebler: *Z. Metallk.*, **52** (1961), 682.
- 7) W. Eichenauer and A. Pebler: *Z. Metallk.*, **48** (1957), 373.
- 8) C. E. Ransley and D. E. J. Talbot: *Z. Metallk.*, **46** (1955), 328.
- 9) 潮田, 吉村, 増山: 軽金属, **13** (1954), 55.
- 10) H. Kostron: *Z. Metallk.*, **43** (1952), 373.