研究論文

一方向凝固させた Al-Si 合金鋳塊中の水素拡散*

市村 稔**・篠嶋 妥**

Hydrogen diffusivity in Al-Si alloy ingots solidified unidirectionally

Minoru ICHIMURA** and Yasushi SASAJIMA**

Hydrogen diffusivity in Al-(2-14 mass%)Si alloy ingots melted in nitrogen gas flow and solidified unidirectionally were measured by a vacuum hot extraction method. The diffusivity of D_1 for as-cast samples decreased to D_2 for hydrogen-charged and extracted samples, under an influence of the heating effects. The differences between D_1 and D_2 increased at the lower temperatures and with amounts of eutectics. The heating effects attended with the decreasing of diffusivity were due to two phenomena. The first was a loss of a long-range enhanced diffusion paths along the surfaces on the thin plate-like particles of eutectic silicon in as-cast samples, and the second was a grow-up of hydrogen trapping at the large granular silicon particles precipitated in α -aluminum at around 673 K. The hydrogen solubilities in Al-Si alloys increased with the concentration of silicon.

Keywords: hydrogen, diffusivity, Al-Si alloy, unidirectional solidification, eutectic silicon

(Received December 28, 1992)

1. 緒 言

アルミニウムおよびその合金中の水素溶解ならびに拡散に関する研究は比較的少なく、他の金属や合金に比べて水素の挙動は必ずしも十分明らかとはいえない。たとえば、純アルミニウム中の水素拡散係数の測定値間の非常に大きなばらつきは古くから知られているが、その原因はまだ十分明らかでない。最近、著者らは铸造ガス欠陥（水素気泡に基づくボイド）^{1),2)}や格子構造欠陥（結晶粒界）^{3),4)}が拡散係数のばらつきの最重要因子であることを指摘した。

一方、アルミニウム合金中の水素拡散係数の報告はさらに少ない。わずかに以下の3件である。すなわち、

① Eborall と Ransley⁵⁾は Al-7 mass%Mg 合金において次式を得た。

$$D = 3.4 \times 10^{-2} (\text{m}^2/\text{s}) \exp \left[-103 (\text{kJ}/\text{mol}) / RT \right],$$

$$616 \sim 772 \text{ K} \quad (1)$$

ここで、 D : 拡散係数、 R : 気体定数、 T : 温度である。

② 西と黒淵⁶⁾は大気溶解後ランズレー金型に鋳込ん

だ Al-4 mass%Cu 合金中の水素拡散係数として次式を得た。

$$D(818 \text{ K}) = 2.9 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s}) \quad (2)$$

③ 最近、Anyalebechi⁷⁾は Al-1 mass%Li 合金で次式を得た。

$$D = 2.34 \times 10^{-8} (\text{m}^2/\text{s}) \exp \left[-18.98 (\text{kJ}/\text{mol}) / RT \right],$$

$$523 \sim 873 \text{ K} \quad (3)$$

このように、アルミニウム合金中の水素挙動に関する研究状況はきわめて不十分であり、より系統的な実験データの蓄積が必要である。そこで、代表的かつ基礎的なアルミニウム2元系合金中の水素挙動を明らかにするために、Al-Cu 合金鋳塊^{8),9)}における鋳塊組織（構成相と界面）の影響について検討し、次に、Al-Si 合金鋳塊¹⁰⁾における鋳塊組織と加熱による水素挙動の変化について検討し、報告した。

本研究では Al-Si 合金中の水素拡散挙動とシリコン粒子形態の関係をより明確にするために、窒素雰囲気気流中での一方向凝固鋳塊試料を用いて水素拡散係数と溶解度を実測し、従来の結果と比較検討することを目的とし

* 軽金属学会研究委員会、第78回铸造凝固部会（平成3年6月）で一部発表。

** 茨城大学工学部物質工学科（日立市）。Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Ibaraki University (Hitachi-shi, Ibaraki)。

た。本研究で一方向凝固試料を作製した理由は二つある。一つは前報¹⁰⁾の大気溶解金型凝固試料において懸念されたガス欠陥(微小ボイド)を作らないようにすること、もう一つは初晶 α dendライトや初晶シリコンをなるべく大きく凝固方向に沿って配列させるとともに、より大きな板状共晶シリコンを形成させることによって、できるだけ単純な鑄塊組織を与えることである。つまり、単純な鑄塊組織は水素拡散に対する構成相や境界面の影響を考える上でより好都合であるからである。

2. 試料作製および実験方法

純アルミニウム (4N=99.99 mass%) と 5N の純シリコンを抵抗炉、大気中、1023~1073 K で溶解し、室温の円筒金型に鑄造 (前報¹⁰⁾ の Al-Si 合金 AM 鑄塊に相当) した後、縦型管状電気炉により窒素気流中で再溶解し、約 1.7×10^{-5} (m/s) の速度で電気炉を引上げて一方向に凝固させて、 $\phi 25 \times 120$ mm の円柱状鑄塊を作製した。これを ND 鑄塊とよぶ。合金は 6 種類で、亜共晶、共晶、過共晶組成にわたる Al-Si 合金鑄塊 (1.99, 5.66, 6.53, 9.42, 11.40, 14.26 mass% Si) である。これらをそれぞれ 2ND, 6ND, 7ND, 9ND, 11ND, 14ND とよぶ。鑄塊の上, 中, 下部から組織観察用の小試料 ($\phi 18 \times 5$ mm) を採取した後、旋盤のドライカットで各鑄塊あたり 4 個の小円柱状試料 ($\phi 18 \times 25$ mm) を同軸方向に切出し、ガス分析試料とした。なお、光顕組織観察によれば、鑄塊の上下で一方向凝固に伴う偏析等によるミクロ組織の差は特に認められなかった。全試料の重量と寸法測定後、真空加熱ガス抽出装置^{1,2)} にセットし、次の手順で、抽出ガス圧を測定することから水素の挙動を検討した。① 鑄造のまま (As cast) の試料を定容積真空中で 773 K 以下のいくつかの温度 (低温から高温まで) で階段状に加熱保持して脱ガスする。それぞれの階段保持温度における初期ガスの拡散係数 (D_1) と初期ガス量 (C_0) を求める。② 5000~10000 Pa の範囲での定圧純水素ガス雰囲気中で定温長時間加熱 (たとえば、823 K-2 h, 573 K-20 h 等) 後、同装置内で急冷して、熱的水素チャージを行う。なお、水素チャージ圧力 (P_{H_2}) は水素量 (C) および水素溶解度 (S) との間にジューベットの関係、 $C=S \cdot \sqrt{P_{H_2}}$ をもつ。③ 再び定容積真空中で①と同様に加熱して水素ガス抽出曲線を求め、抽出ガス圧と抽出速度から水素ガス量 (C)、水素溶解度 (S) および水素チャージ試料中の水素拡散係数 (D_0) を求める。さらに、これらのガス抽出実験の前後で、①室温トルエン重量法による密度測定、②マイクロビッカース硬度測定および③光学顕微鏡組織観察を行って、一連の実験に伴う加熱の影響を調べる。

Fig. 1 Relation between the silicon concentration and the initial gas content (C_0) in as cast samples for ND ingots solidified unidirectionally in nitrogen gas flow, and a comparison with that for AM ingots melted in air and for Al-Cu alloys of AM and ND ingots.

3. 実験結果および考察

As cast 試料からの脱ガスによって得られた初期ガス量 (C_0) の測定結果を Fig. 1 に示す。比較のために前報¹⁰⁾ の AM 鑄塊の C_0 と Al-Cu 合金⁸⁾ の C_0 を合わせて示した。 C_0 はシリコン濃度にほとんど依存しないこと、ND のガスレベルは AM の約 1/10 であること、Al-Cu 合金とも大体同じであることがわかった。

Fig. 2 は本実験で得られたすべての拡散係数のアレニウスプロットである。図の上から下へ (2ND→14ND) シリコン濃度が増加する。ここで、実線の直線 (0ND) は同条件で一方向凝固させた 4N 純アルミニウム単結晶の結果³⁾ であり、本実験のデータの比較基準として次式で与えられる。

$$D = 9.53 \times 10^{-6} (\text{m}^2/\text{s}) \exp[-44.3 (\text{kJ}/\text{mol})/RT], \quad 903 \sim 473 \text{ K} \quad (4)$$

図中、▲印は As cast 試料からの脱ガス過程で得られた拡散係数 (D_1) であり、11ND は 373 K から、それ以外の試料は 573 K から大体 100 K の間隔で抽出温度を階段状に上昇させて求めたものである。したがって、高温の D_1 はより低温側での抽出加熱の影響を受けているために、厳密には As cast の拡散係数とはいえない。しかし、後で述べる追加実験¹²⁾ によれば、573 K 以下の低温では加熱に伴う鑄塊組織変化 (つまり板状シリコンの分断凝集粒状化) の影響が無視でき、As cast の拡散係数 (D_1) を示すと考えてよいと判断した。

ところで、ND 鑄塊の C_0 は AM 鑄塊の約 1/10 と小さいために、多段抽出実験による特に低温での D_1 測定が困難であった。唯一、11ND に対して低温側での D_1 を得たが、温度依存性については前報¹⁰⁾ AM の場合と同

Fig. 2 Arrhenius type, semi-logarithmic, plot of the hydrogen diffusivities on the extraction temperatures for six Al-Si alloys from 2ND to 14ND which are solidified unidirectionally in nitrogen gas flow. The diffusion coefficients do not obey the Arrhenius linear law, and they are decreased clearly by heating.

様で、そのアレニウスプロットは直線にならなかった。このようなかなり複雑な温度依存性を示す原因は、前報¹⁰⁾AMの場合を参考にすれば、以下のように推察できる。すなわち、0NDの拡散係数を基準にして低温側で見られる D_1 の相対的な増加傾向は板状共晶シリコン表面の高速拡散効果により、また、673~723 K付近で見られる D の減少(下に凸)は過飽和固溶体(α -Al)からの析出シリコン粒子の水素トラップ効果によると思われる。

次に、高温での水素チャージ後の拡散係数(Δ 印, D_2)は D_1 に比べて明らかに減少した。その程度は低温ほど大きく、573~673 K付近で2桁にも達する。このような拡散係数の低下をもたらす加熱効果は前報¹⁰⁾AMの場合よりもさらに大きかった。 Δ 印(D_2)には水素チャージおよびガス抽出を数回繰返したデータも含まれており、特に区別していないが、2回目以降の高温加熱の影響は見られなかった。つまり、加熱効果のほとんどはAs cast脱ガス実験(D_1 , $\blacktriangle$ 印)の最終加熱(773~823 K)およびその後の第一回水素チャージ加熱(823 K~2 h)の段階で完了する。

Fig. 3 Silicon concentration dependences of hydrogen diffusivities at 773 K and 673 K in the as cast and the hydrogen charged conditions. The diffusivity decreasing by heating is corresponded to an amount of eutectics.

Fig. 3は拡散係数の合金組成依存性を見るために、Fig. 2の破線から673 Kと773 Kの二つの温度での D_1 と D_2 を読み取り、シリコン濃度に対してプロットしたものである。 D_1 , D_2 共にシリコン添加によって最初は減少するが、共晶増加とともに再び増加する傾向がある。また、Fig. 3で加熱による D_1 から D_2 への減少量に関しては、 D_1 (●印と▲印)が共晶組成で極大値を示すこと、縦軸が対数目盛りであるのでより下側にある D_2 (○印と△印)の変化量は D_1 に比べて非常に小さいことを合わせ考慮する事によって、加熱による D_1 から D_2 への減少量は共晶が多いほど大きいと判断した。そして、この事実は加熱効果が共晶組織の形態変化に基づくことを支持している。なお、過共晶組成に入って見られる D_1 の低下は、後で述べるように初晶シリコンの複雑な形態にあると思われる。

ND 鋳塊の組織的な特徴と共晶シリコンの形態や分布に関するデータをまとめてFig. 4に示す。マイクロビッカース硬度(Fig. 4(1))はシリコン添加とともに増大する。加熱によっても軟化しない。初晶 α -AlのDAS(デンドライト2次枝間距離)(Fig. 4(2))はシリコン添加によって急減する。亜共晶の初晶 α -Alと過共晶のスケルトン状初晶シリコンの外形状法はいずれも加熱による変化はない。また、同図中に、共晶シリコンの長さ(3)、厚さ(4)、粒子間距離(5)をそれぞれ平均値で示したが、凝固方向あるいは熱流方向に指向成長した薄

Fig. 4 Silicon concentration dependence of (1) HV, micro Vickers hardness, (2) DAS, dendrite secondary arm spacing, (3) averaged long across and (4) short across of eutectic silicon particles, (5) IPD, inter-particle distance of eutectic silicon. The heating effect is connected with the granulation of thin plate-like silicon particles.

板状共晶シリコンはその後の加熱によって分断、凝集、粒状化、粗大化の傾向を示すことがわかる。

Fig. 5~Fig. 7は代表的な亜共晶 (6ND)、共晶 (11ND)、過共晶 (14ND) 鋳塊の組織 (As cast の状態) と加熱による変化 (H_2 charged と表示) をそれぞれ示したものである。ND 鋳塊組織と加熱効果の特徴としては、① Fig. 6 の (1) と (3) あるいは (2) と (4) を比較してわかるように、板状の共晶シリコンが分断、凝集し、一部粒状化する、② Fig. 5 からわかるように、凝固方向に長く伸びた α -Al の樹枝状外形が変わらず、共晶領域と区別できる、③ Fig. 7 からわかるように、初晶シリコンは多角形塊状ではなく指向成長した微細ラメラからなるスケルトン形状である、といったような点があげられる。

亜共晶の場合、初晶 α -Al デンドライトとその間隙にある板状共晶シリコンは同じ方向に指向整列している。著者ら³⁾は純アルミニウムの結晶粒度を変えて水素拡散係数を実測し、清浄で直線的 (平滑) な結晶粒界面は水素の高速拡散経路となりうることを報告した。本研究では板状共晶シリコン表面をマトリクスとの指向性平滑境界面とみなし、これに沿う高速拡散効果を予想した。これが比較的低温部での拡散係数増大傾向の原因であろう。もし、シリコン結晶中の水素拡散係数がアルミニウム中のそれより大きければ、連続的に配列した板状シリコン粒子が高速拡散経路になる可能性がある。しかし、Buda et al¹¹⁾の報告によれば、次式に示すようにシリコ

Fig. 5 Typical micro structures in the hypo-eutectic ingot of 6ND for as cast condition (1) and (2), and after all examinations of hydrogen charging and extraction (3) and (4). The plane observed in (1) and (3) is the horizontal section (A) of cylindrical samples, and in (2) and (4) is the vertical section (B) along with the solidification direction.

Fig. 6 Typical microstructures in the eutectic ingot of 11ND and the heating effects.

Fig. 7 Typical microstructures in the hyper-eutectic ingot of 14ND and the heating effects.

ン中の水素拡散係数はアルミニウムのそれより1桁程度小さいので、シリコン中水素高速拡散の可能性は少ない。

$$D = 9.41 \times 10^{-7} (\text{m}^2/\text{s}) \exp[-46.3 (\text{kJ}/\text{mol})/RT],$$

room temp. ~ 1300 K (5)

一方、加熱の影響としては、実験中の高温加熱が板状シリコンを分断凝集粒状化し、シリコン粒子表面（マトリクス境界面）の高速拡散経路を破壊して、拡散係数を減少させたものとして理解できる。加熱による拡散係数低下が主として共晶シリコンの形態変化によるとすれ

ば、加熱効果は共晶量に比例することになる（Fig. 3 参照）。

著者ら¹²⁾は最近、大気溶解、金型鑄造した Al-Si 共晶合金鑄塊（12AM）の As cast 試料を用いて、673 K と 823 K で繰返し加熱実験を行い、小板状共晶シリコンの熱的安定性をチェックした。その結果、as cast の共晶シリコンの形態は 973 K-2 h 加熱ではほとんど変化しないが、引続き 823 K-1 h の加熱を行うことで急激に粒状粗大化し、その後はほとんど変化しないことを認めた。つまり、板状共晶シリコンは熱的にかかなり不安定であ

Fig. 8 Silicon concentration dependences of the measured density and three calculated density lines of A, B and C. C is for the α -aluminum solid solution with silicon. A is for the eutectic at 850 K of α -aluminum (1.65 mass%Si) and pure silicon. B is for in equilibrium at room temperature consisting of pure aluminum and pure silicon.

り、粒状への形態変化は高温短時間の加熱で起こることがわかった。また、同様の加熱条件で行った水素拡散係数の測定によれば、高温短時間の加熱により拡散係数が減少し、板状共晶シリコンの粒状化に対応することも認めた。本実験結果も同様にして理解できる。

ND 各鋳塊の密度測定結果を Fig. 8 に示す。アルミニウム中にシリコンが固溶すると α -Al 固溶体の格子定数¹³⁾は減少し、密度が増加する (直線 C)。 α -Al の最大シリコン固溶限以上では、初晶 α -Al 固溶体に加えて、 α -Al と純シリコンの共晶組織が生成する。このとき、シリコンの密度を $2.329 (10^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ として、シリコン濃度上昇に伴う合金密度の減少を計算した (直線 A)。直線 A は共晶温度での平衡凝固に対応する。一方、低温では α -Al 中のシリコン溶解度が急減して純アルミニウムと純シリコンの共存状態に近くなる (直線 B)。直線 B は室温平衡に対応する。実測結果は直線 A と B の間にあり B に近い。この結果から、密度低下をもたらす微小空洞などのガス欠陥は一方凝固によって完全に除去されていると判断した。なお、加熱による密度変化は見られなかった。

Fig. 9 は ND 鋳塊 6 試料の 623~823 K における水素溶解度をアレニウスプロットで示したものである。大きなばらつきはあるが、2ND→14ND に向けてシリコン添加による水素溶解度の増加傾向が認められた。この原因としては、共晶シリコン、初晶シリコンおよび析出シリ

Fig. 9 Relation between the hydrogen solubilities and hydrogen charging temperatures for six Al-Si ingots of 2ND~14ND comparing with the solubility for pure aluminum, $S(4N\text{Al}, \text{ND})$. Silicon additions have a tendency to increase the hydrogen solubilities in Al-Si alloys.

コンなどの各種シリコン粒子と水素の相互作用が考えられる。本実験では水素チャージの状態で板状共晶シリコンの析出粒状化がかなり進んでいるので、孤立型のシリコン粒子の表面は水素のトラップサイトとして働き、その結果、一般的な粒子トラップ効果^{3),4)}として、見かけ上の水素溶解度を増大させる可能性がある。他方、もしもシリコン粒子自身の水素溶解度がアルミニウムのそれよりも大きければ、シリコン添加によって水素溶解度は当然増加するが、現時点ではシリコン中の水素溶解度が実測されていないので、この点については不明である。なお、ND 鋳塊はガス欠陥を含まないので、ボイド等による分子状水素ガスのトラップに基づく水素溶解度の増大はないと考えてよい。

本実験の ND 鋳塊の加熱効果は前報¹⁰⁾ AM 鋳塊のそれに比べてより著しい。この理由は、より長大な ND の板状共晶シリコンが析出粒状化するためであるといえよう。アルミニウム合金鋳塊における水素の挙動は複雑であり、鋳塊組織全般の影響を強く受ける。特に、水素拡散係数や水素溶解度の評価にあたっては、ガス欠陥をはじめとして結晶粒度、初晶・共晶の構成相の形態、サイズ、分布とそれらの熱的安定性など、いわゆる鋳塊組織全般について十分の留意が必要である。

4. 結 言

2~14 mass%Si を含む 6 種類の Al-Si 2 元合金を窒素

雰囲気中で溶解後、一方向凝固させたND鋳塊を用いて、水素拡散係数と溶解度を真空加熱ガス抽出法によって測定した。実測値の温度依存性とシリコン濃度依存性を比較検討して以下の結論を得た。

(1) As cast 試料の水素拡散係数 (D_1) は加熱によって水素チャージ後の値 (D_2) へ減少する。

(2) D_1 と D_2 はともにアレニウスプロットで直線とならず、下に凸の曲線となる。約672 K 付近の D_2 の低下は、高温水素チャージ後の急冷によって過飽和となった α -Al 中の析出シリコン微細粒子による水素トラップ効果に基づくものと思われる。

(3) 673 K または773 K における D_1 と D_2 はいずれもシリコン添加によりまず減少し、極小値を経て増大する。 D_1 と D_2 の差は共晶シリコン量に対応する。

(4) D_1 から D_2 への水素拡散係数低下をもたらす加熱効果の主原因は共晶シリコンの形態変化にあり、水素拡散のモードは界面高速型から粒子トラップ型に変化するようである。

(5) 水素溶解度はシリコン添加によって増大する。

参 考 文 献

- 1) 市村 稔, 今林 守, 早川政広: 日本金属学会誌, **43** (1979), 876.
- 2) M. Ichimura, H. Katsuta, Y. Sasajima and M. Imabayashi: J. Phys. Chem. Solids, **49** (1988), 1259.
- 3) M. Ichimura, Y. Sasajima and M. Imabayashi: Mater. Trans. JIM, **32** (1991), 1109.
- 4) M. Ichimura, Y. Sasajima and M. Imabayashi: Mater. Trans. JIM, **33** (1992), 449.
- 5) R. Eborall and C. E. Ransley: J. Inst. Metals, **71** (1945), 525.
- 6) 西 成基, 黒淵達史: 軽金属, **24** (1974), 17.
- 7) P. N. Anyalebechi: Metall. Trans., **21B** (1990), 649.
- 8) 市村 稔, 篠嶋 妥, 今林 守: 軽金属, **39** (1989), 639.
- 9) 市村 稔, 篠嶋 妥, 今林 守: 軽金属, **40** (1990), 95.
- 10) 市村 稔, 篠嶋 妥, 今林 守: 軽金属, **42** (1992), 333.
- 11) F. Buda, G. L. chiarotti, R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Letters, **63** (1989), 294.
- 12) 市村 稔, 篠嶋 妥, 今林 守: 軽金属学会第83回秋期大会講演概要 No. 46, (1992), 91.
- 13) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善(1974), 52.