研究論文

溶融純アルミニウムの水素溶解度*

今林 守**・市村 稔***・篠嶋 妥***

Solubility of hydrogen in molten aluminum*

Mamoru IMABAYASHI**, Minoru ICHIMURA*** and Yasushi SASAJIMA***

The solubility of hydrogen in molten aluminum has been determined for temperature from 973 to 1073 K, employing the rapid quenching method. The results closely agree with Van't Hoff isobar and represented by the equation for the solubility under hydrogen atmosphere of 101.3 kPa:

$$\log S = 3.256 - 2392/T,$$

where S is a solubility in the unit of $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, which means that the volume of hydrogen (at 273 K, 101.3 kPa) dissolved in the melt of 1 kg, and T is the temperature of the melt in K. The results of present study show the considerably lower solubility compared with those from previous determinations adopted Sieverts' method.

Keywords: hydrogen solubility, molten aluminum, Sieverts' method, quenching method

1. 緒 言

溶融アルミニウムの水素溶解度については、古くから多くの研究がなされており、初期の研究結果の間に見られた大きなばらつきは測定装置の改良や進歩に伴って次第に収れんしてきてはいるが、比較的新しい研究結果の間にも測定法が異なると依然としてかなりの相違があり、信頼できる値は確定されていない。

現在までに採用された溶融アルミニウムの水素溶解度測定法は、溶融アルミニウムに平衡溶解した水素に関して、①溶融したままの試料について測定する方法と②急冷凝固させた試料について測定する方法に大別される。前者はさらに、吸収法、抽出法および透過法に分けることができる。

吸収法はいわゆる Sieverts の装置を用いる方法 (Sieverts' method) であり、十分脱ガスした溶融アルミニウム試料を保持した定容積の真空空間 (absorption bulb) に一定圧の水素ガスを導入し、試料が吸収した水素量をガスビュレットにより直接測定するものである。この方法は Ransley ら¹⁾、Talbot ら²⁾ および Kocur ら³⁾ をはじめ多くの研究者が採用している。

抽出法は Eichenauer ら⁴⁾ による方法である。水素雰囲気にした定容積空間に溶融アルミニウムを保持して水素を飽和吸収させた後、短時間 (約 60 s) で容器内の水素

ガスを排気し、その後の溶融アルミニウムからの水素放出過程を容器内の圧力増加としてとらえ、その最終圧力から溶融アルミニウムに溶解していた水素量を評価するものである。

透過法は Vaschenko ら⁵⁾ が用いた方法で、溶融アルミニウム試料の片側に水素ガスを導入した後、反対側への水素の過渡透過速度と定常透過速度を測定し、過渡透過速度から水素拡散係数 (D) を、定常透過速度から透過係数 (P) をそれぞれ求め、溶解度 (S) を $S = P/D$ の関係から間接的に求めるものである。

後者の急冷凝固法は雰囲気の水素圧と平衡状態にある溶融アルミニウムを急冷凝固させて凝固過程および凝固後の冷却過程における水素の逃散を防ぎ、得られた固体アルミニウム中の水素量を測定して溶融アルミニウムの水素溶解度を求める方法である。

著者らは先に純アルミニウムの一方向凝固過程において、固液界面近傍に発生する水素気泡について検討した⁶⁾。その際、基礎資料となる水素溶解度として比較的新しい研究結果に準拠しても、どの研究者の結果を採用するかによって、結果がかなり異なることを経験している。このことを受けて、すでに多くの研究結果が発表されているにもかかわらず、信頼できる値を確定する目的で、急冷凝固法により溶融アルミニウム中の水素溶解度の測定を行った。

* 軽金属学会第70回春期大会 (1986年5月) で一部発表。

** 茨城大学工学部物質工学科 (日立市) [現在、茨城大学名誉教授 (日立市)]。Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Ibaragi University (Hitachi-shi, Ibaragi) [Present: Professor emeritus, Ibaragi University (Hitachi-shi, Ibaragi)]。

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

2. 実験方法

2.1 溶解鑄造装置

本研究に使用した溶解鑄造装置の概略を Fig. 1 に示す。装置は耐熱鋼 (SUS 316) 製の溶解用容器 (1) と、これに接続した水冷鑄型 (2) からなり、鑄型には水素ガスの導入と排出用のニードルバルブ (6) と (7)、圧力計 (10) および熱電対 (5) を備え、装置内の水素雰囲気圧および溶湯温度を任意に設定できるようになっている。溶解用容器と鑄型とはアルミニウムのシールリング (9) を介して 6 本のボルトによって気密状態に接続され、装置内部と外気を完全に遮断することができる。高純度黒鉛製の試料溶解用つぼ (3) は溶解用容器の底部に設置され、側壁の溝に熱電対 (5) が挿入されている。

試料の溶解に当たっては、溶解用容器の A-A 線以下を電気抵抗炉の中に挿入し、容器外部からの加熱によってつぼ内の試料を溶解する。装置は溶解用容器のフランジ部に傾注用ハンドル (11) を備えており、装置全体を傾注架台に移した後、このハンドルを軸として装置を転倒させることによって、つぼ内の熔融試料を静かにかつ速やかに鑄型に注入することができる。

2.2 水素を平衡溶解した溶湯試料の確保

水素雰囲気中に保持した熔融アルミニウムの水素含有

量が雰囲気圧との平衡値に到達するまでの所要時間は、融液表面の酸化皮膜が水素吸収を阻害するために、酸化皮膜の状況によって変化する。溶解鑄造装置の内面は溶解作業を繰返すにつれて、装置自体の酸化や試料溶解に伴う蒸着物によって汚損されるが、これらの汚損皮膜に吸着したガスは熔融アルミニウムの酸化皮膜形成に影響を与える。このため、溶解実験を重ねるにつれて、熔融アルミニウムの含有水素量が平衡値に達するまでの所要保持時間は長くなる傾向があり、必要十分な保持時間を予想することは困難となる。このことが実験結果にばらつきを生ずる大きな原因になると判断して、本研究ではいったん平衡値を越える量の水素を吸収させた熔融試料を所定の水素雰囲気圧 (101.3 kPa) 中で保持して平衡値に到達させる方法を採用した。

Fig. 2 は試料の溶解過程における試料温度および水素雰囲気圧調整状況の一例を示したものである。純度 99.99 mass% のアルミニウム試料 40~50 g をるつぼに装入し、装置内を水素雰囲気にした後、引続き約 2 cm³/s の水素を流しながら抵抗炉で加熱して試料を溶解した。試料が溶け落ちた後、水素ガス出口側のニードルバルブ (7) を閉じ、装置内の水素圧を 500~1000 kPa に保ちながら 3.5~5.5 ks 保持して、熔融試料に大気圧の水素雰囲気における平衡値を越える量の水素を吸収させた。この間に熔融試料は所定温度に達し、その温度に安定す

Fig. 1 Apparatus for melting and casting operations in hydrogen atmosphere. 1: melting vessel (SUS316), 2: mold (SUS316), 3: crucible (graphite), 4: molten aluminum, 5: thermo-couple, 6, 7: needle valves for gas inlet and outlet, 8: copper pipe for cooling water, 9: seal ring (aluminum), 10: pressure gauge, 11: tilting handle.

Fig. 2 An example of melting procedure to obtain the melt equilibrium with hydrogen atmosphere.

る。ついで、ニードルバルブ(7)を開いて水素圧を101.3 kPaに減圧し、試料溶解前と同じく約 $2 \text{ cm}^3/\text{s}$ の水素を流しながら、5.3~7 ks 保持して熔融試料中の水素を雰囲気圧(101.3 kPa)と平衡させた後、装置を傾注架台に移し、直ちに急冷凝固させた。なお、Fig. 2において水素圧を101.3 kPaに減圧した後試料温度がわずかに上昇しているのは、減圧により雰囲気熱伝導率が低下するためである。

Fig. 3は900 kPaの水素雰囲気中で1003 Kに保持して過剰の水素を吸収させた後、雰囲気圧を101.3 kPaに減圧し、引続いて同温度に保持した熔融試料の水素含有量が保持時間の経過とともに変化する様子を示したものである。過飽和の水素を含む熔融試料からの水素の放出は迅速であり、水素圧を所定の圧力に減圧した後の保持時間を900 s以上にとれば、水素を平衡溶解した熔融試料が確実に得られることがわかる。

2.3 水素分析法

水冷鋳型中で急冷凝固させた試料鋳塊の凝固開始端側から約3 gのガス分析用試料4個を削りだし、真空抽出法によって各試料の水素含有量を測定した。

3. 実験結果および考察

Fig. 4は、2.2で示した手順により1014 Kで101.3 kPaの水素雰囲気と平衡させた熔融純アルミニウムを急冷凝固させて得た試料鋳塊の形状と、これを9分割した部分についての水素分析の結果を示したものである。鋳

Fig. 3 Decreasing process of hydrogen in molten aluminum supersaturated with hydrogen. 8 charges were melted and held at 1003 K under the condition of supersaturated with hydrogen, and held in the hydrogen atmosphere of 101.3 kPa for prescribed time respectively.

塊上部の収縮孔を生じた部分の水素含有量は鋳塊下部のそれより低下しており、この部分については凝固に伴って溶解水素の一部が逃散した可能性がある。それより下の部分については水素含有量に多少のばらつきは認められるが、凝固に伴う水素の逃散をうかがわせる傾向は認められない。そこで、水素溶解度を求めるに当たっては、Fig. 4に斜線をほどこして示したように、鋳塊の下部約30 mmの部分から4個の円板状のガス分析用試料を削りだし、これらについて得られた水素分析結果の平均値をもって水素溶解度とした。なお、鋳塊下部を4分割して1個3 g程度 of ガス分析試料とした理由は、試料からの抽出ガス量が $3.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$ を越えると本実験に用いたガス分析装置の測定精度が低下するので、抽出ガス量をもっとも測定精度のよい範囲に収めるためである。

本研究では溶解鋳造装置の加熱にニクロム線抵抗炉を用いたため高温での実験が制約を受け、比較的低い温度域(973~1073 K)で5回の溶解実験を行った。得られた5個の試料鋳塊について、前述のようにして測定した水素含有量はVan't Hoffの定圧平衡式を精度よく満足し、101.3 kPaの水素雰囲気における水素溶解度(S)に関して次式を得た。

Fig. 4 Hydrogen distribution in the chill cast ingot. The ingot was divided into nine pieces and the specimens for gas analysis were cut out from each piece by turning as shown by shaded portion for lower half of the ingot.

Table 1 Comparison of solubility data for hydrogen in molten aluminum

Author	Publication year	Method for determination	$\log S = A - B/T$			
			A	B	Standard deviation	
					Logarithm	$\text{cm}^3\text{kg}^{-1}$
Ransley and Neufeld	1948	Sieverts	3.796	2760	0.065	2.2
Opie and Grant	1950	Sieverts	3.720	2700		
Talbot and Anyalebechi	1988	modified Sieverts			0.038	1.2
Kocur et al.	1989	Sieverts	3.783	2802	0.033	1.2
Eichenaure et al.	1961	Saturation and Extraction	3.969	3086	0.030*	0.3**
Vashchenko et al.	1972	Gas Permeation	2.847	1958		
Grigerenko and Lakomsky	1967	Rapid quenching	3.528	2713		
Feichtinger and Morach	1987	Rapid quenching	3.817	2970	0.025*	1.0
Present study	1994	Rapid quenching	3.256	2392	0.001	0.02

* quoted from the paper by Feichtinger et al.⁸⁾

** quoted from the paper by Eichenaure et al.⁴⁾

$$\log S = 3.256 - 2392/T$$

ここで、 S の単位は試料 1 kg 中に含まれる水素の標準状態における体積 ($\text{cm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$) であり、 T は溶融試料の温度 (K) である。

Table 1 および Fig. 5 に従来発表されている測定結果の代表的なものと本研究の結果を比較して示した。Fig. 5 には、繁雑になるのを避けるために、Sieverts 法による測定結果は Talbot ら²⁾が推奨している溶解度式によるもののみを示した。Talbot らが推奨する溶解度式は、Sieverts 法によった Ransley ら¹⁾および Opie ら⁷⁾による測定結果が、彼らの測定結果とほぼ一致することから、これらの測定結果を一括処理して求められたものである。

Fig. 5 から、本研究の結果は Sieverts 法により求められた結果よりかなり低い溶解度を示し、同じ急冷凝固法によった Feichtinger ら⁸⁾や Grigerenko ら⁹⁾の結果およびガス透過法によった Vashchenko ら⁵⁾の結果とは比較的近い溶解度を示していることがわかる。また、飽和抽出法によった Eichenaure ら⁴⁾の結果とは低温側ではほぼ一致しているが、高温側では両者の差が開いてゆくことがわかる。Table 1 に挙げた溶解度式のうち、その根拠となった測定値のわかるものについては予測誤差 (溶解度式が与える値と測定値との差) の標準偏差を求めて示したが、Sieverts 法は他の測定法よりも概して測定値のばらつきが大きく、本研究の測定値のばらつきは他の研究者の測定値のそれと比較して極めて小さいことがわかる。Sieverts 法における測定値のばらつきを示す一例として、Fig. 5 に Talbot ら²⁾の測定値をプロットした。

Talbot らは Sieverts 法において測定誤差を生ずる要因として次の事項を挙げている。

Fig. 5 Solubility of hydrogen in molten aluminum, according to several authors.

ROT: Ransley et al., Opie et al. and Talbot et al. E: Eichenaure et al. F: Feichtinger et al. G: Grigerenko et al. V: Vashchenko et al. P: Present work. ▲: measured values by Talbot et al.

- (1) 溶融試料表面の酸化膜により水素吸収反応が阻害され、試料中の溶解水素量が平衡値に達していない場合がある。
- (2) 吸収系の容積 (dead volume) の測定誤差
- (3) 吸収系の石英ガラス壁を通しての水素の逃散
- (4) 少量過ぎる試料の採用あるいはガスビュレット系の設計不良による測定感度の不足

(1)に対して, Ransley ら¹⁾は3~89 hという長い時間をかけて平衡状態への到達を期待し, Talbot ら²⁾は試料の溶解および温度保持に高周波誘導加熱を利用することによって試料表面の酸化膜を破り, 平衡到達までの所要時間の短縮を図っている。

(2)に対しては, たとえば Talbot ら²⁾は容積測定用の不活性ガスとして, 従来使用されていたアルゴンやネオンに換えて, 熱的性質が水素のそれにより近いヘリウムを使用するなど, 細心の注意を払っている。ただし, これらの不活性ガスと水素との吸収系内壁への吸着性の差については検討されていない。

(3)に対して, Ransley ら¹⁾は吸収系を構成する石英ガラスの外側に系内と同じ圧力の水素を導入するという防止策を採り, Talbot らは前述のように高周波誘導加熱の採用により平衡到達所要時間を600 s程度まで短縮し, かつ石英ガラスの加熱温度を573 K 以下に抑えて逃散する水素の減少を図っている。

(4)に対しては各研究者とも0.01 cm³程度の測定感度を確保している。

以上のように, Sieverts 法の適用に当たっては測定誤差の排除に細かい注意が払われているが, 測定結果は著者らの急冷凝固法による測定結果を大きく上回っている。その原因の一つとして, 実験装置の吸収系を構成する部分の水素吸収に対する補正が不十分であるか, または考慮されていない点を挙げることができる。Ransley ら¹⁾は吸収系を構成する石英ガラスへの水素の溶解量を0.1~1.6 cm³と報告し補正を行っているほか, 試料の水素吸収が平衡状態に達した後も吸収系内の水素が減少することを認め, 活栓に塗布した真空グリースが水素を吸収するのであろうと述べている。その補正に当たっては, Fig. 6 に示すように, 水素吸収量が経過時間に対して直線的な増加に変わる時点を平衡到達時とし, 以後の直線的増加を表す線(漸近線)を経過時間ゼロに外挿して試料による水素吸収量を求めている。しかしながら, 吸収系を構成する部分の水素吸収速度が経過時間に関係なく一定であるという保証はなく, むしろ測定開始時に急速な水素吸収があり, 時間の経過とともに吸収速度は遅くなると考えるのが妥当であろう。もしこのような事実があるとすれば, Sieverts 法による測定結果は常に高めの測定値を与えることになる。Talbot らは前述のように, 高周波誘導加熱の採用により水素の透過や吸収は無視できるとして補正は行っていない。Feichtinger ら⁸⁾は, Ransley ら, Opie ら, Talbot らおよび Eichenauer らの測定結果と急冷凝固法によった彼らの測定結果を試料表面積 (O) と試料中に含まれる水素量 (V) の比 (O/V) で整理し, O/V の大きい測定法が大きい溶解度を与える傾向があることを示し, Sieverts 法あるいは

Fig. 6 The procedure adopted by Ransley et al.¹⁾ for estimating hydrogen solubility from the data measured by Sieverts method.

Eichenauer らによる飽和抽出法が彼らの測定結果より大きい溶解度を与える原因の一つとして, 試料表面と水素, 水蒸気あるいは炭素材料との接触によって起こる表面反応を挙げている。しかしながら, 彼らはその主張の裏付けとなる表面反応の具体例は示していない。

一方, 急冷凝固法が低目の測定値を与えることがあるとすれば, その要因として次のことが考えられる。

[1] 前述の Sieverts 法における誤差要因の(1)と同じく, 溶解水素量が平衡値に達していない試料について測定するおそれがある。

[2] 試料の凝固過程で溶解水素の一部が放出されるおそれがある。

本研究では, 前述のように過飽和状態から平衡値に戻しているので, [1]の要因は存在しないと考えてよい。[2]については, Fig. 4 に示した鋳塊中の水素分布の状況から, 凝固過程での水素放出は無視できると考えている。

以上, 本研究により得られた水素溶解度と Sieverts 法によって得られた溶解度との間に大きな差を生ずる原因について若干の考察を行ったが, 決定的な原因を明らかにすることはできなかった。今後, 両測定法以外の測定法(例えば水素透過法)による測定や理論的検討が重ねられて, 正確な水素溶解度が確定されることを期待したい。

4. 結 言

研究者や測定法により測定結果が大きくばらついて正確な値が確定されていない溶融純アルミニウムの水素溶解度を急冷凝固法により測定して次のような結果を得た。

(1) 101.3 kPa の水素雰囲気における溶融純アルミニウムの水素溶解度 (S) に関して次式を得た。

$$\log S = 3.256 - 2392/T$$

(2) 過飽和に水素を溶解した溶融純アルミニウムからの水素の逃散は迅速であり、過飽和状態から平衡状態に戻すことによって溶解度の測定誤差を他の研究者によるその1/10以下にすることができた。

(3) 急冷凝固させた鋳塊中の水素分布状態から、凝固過程における水素の逃散は鋳塊上端の最終凝固部付近以外では測定結果に影響を与える程のものでないことがわかった。

(4) 本研究により得られた結果は同じ急冷凝固法によった他の研究者による測定結果とはほぼ一致するが、Sieverts 法によった多くの研究者による測定結果よりはかなり低い値を示した。

参 考 文 献

- 1) C. E. Ransley and H. Neufeld: J. Inst. Metals, **74** (1948), 599.
- 2) D. E. J. Talbot and P. N. Anyalebechi: Met. Sci. Tech., **4** (1988), 1.
- 3) J. Kocur, K. Tomasek and L. Robatin: Hutn. Listy, Czech, **44** (1989), 269.
- 4) W. Eichenauer, K. Hattenbach and A. Pebler: Z. Metallkde., **52** (1961), 682.
- 5) K. I. Vashchenko, D. F. Chernega, G. A. Remizov and O. M. Byalik: Izvest Vuz Tsvetnaya Met. Russian, **1** (1972), 50.
- 6) M. Imabayashi, M. Ichimura and Y. Kanno: Trans. Japan Inst. Metals, **24** (1983), 93.
- 7) W. R. Opie and N. J. Grant: Trans. AIME, **88** (1950), 1237.
- 8) H. Feichtinger and R. A. Morach: Aluminium, **63** (1987), 181.
- 9) G. M. Grigerenko and V. I. Lakomsky: Automatic Welding, **20** (1967), 27.