アルミニウム中への水素の介入経路の 重水素による追跡 (第1報)*

三島良績** 平野四蔵*** 高橋直明**** 小鹿原猪一*****

Study on causes of hydrogen inclusion in aluminium using
deuterium as tracer (UDC 546.11.02:669.71)

MISHIMA Yoshitsugu, Dr. Eng. ** HIRANO Shizo***
TAKAHASHI Naoaki**** OGAHARA Ichi*****

As hydrogen included in aluminium has long been considered to have substantial influence on the defect of aluminium ; as for pin holes in castings or blisters in sheets, many studies have been carried out and several proposals to find out the route through which hydrogen comes into aluminium have been made. No exact confirmation, however, has been done because there has been no reliable way to trace the behaviour of hydrogen directly.

The authors method, as described in this report, is to use deuterium as a tracer and slightly enriched water, containing less than 1 atomic percent deuterium was used to give moisture. The vacuum-extracted gas from the ingot thus prepared was analyzed by mass spectrometer and the ratio D/H was compared with that in natural water (0.0147 ± 0.0001 atomic percent). The results of the experiments on commercial pure aluminium and aluminium-7% magnesium alloy castings under six conditions of hydrogen introduction have been reported here, as summarized in Table 1. It is not sufficiently quantitative yet, but certain qualitative comparisons can be made among the several routes considered, which will serve as an aid to the foundry practice of aluminium.

(Received Sept. 6, 1957)

1. ま え が き

アルミニウム中に製造工程中に介入してくるガスは鋳物ではピンホールや巣の原因となり、展伸材ではいわゆる“ふくれ”の原因となつてこれら成品の歩留りを低下させ、工業的に古くから大きい問題となつている。このガスの大部分が水素であることは分つているが、その介入経路については古くからいろいろの説が提出され、そのいずれももつともなものはあるが、この中でどの経路を通しての水素介入が上記の問題に最も大きい原因とな

つているかという点については決め手がなかつた。又今まで考えている以外に重要な介入経路を見落しているかどうかという問題や、水素介入を防いだり、一旦介入した水素を追出したりする方法として以前から種々の方法がある中で真にどれが有効であるかを定められぬものかという問題についても解答する手段がなかつたのであつた。

著者らはかねてから以上の点を明確にする研究方法を求めていたのであるが、結局重水素(D)を水素の介入経路を追跡するトレーサーとして使うという方法を思い

* 昭和32年6月第12回本会研究発表会(於京都)に発表 Addressed at the 12th convention of the Institute of Light Metals, June, 1957 (at Kyoto)

** 東京大学工学部付属総合試験所 冶金研究主任 助教授 工博 Assist. Prof., Head of Metallurgy Section, Engineering Research Institute, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Eng. Dr.

*** 東京大学工学部工業分析化学教室 教授 工博 Prof., Institute of Techno-analytical Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Eng. Dr.

**** 東京大学工学部付属総合試験所 Technician, Engineering Research Institute, ditto.

***** 東京大学工学部工業分析化学教室 Technician, Institute of Techno-analytical Chemistry, ditto.

つくに至った。放射性同位元素のトレーサーは放射性を持っているので取扱いに留意する必要があるが、重水素は放射性のない同位元素である上に、普通の水素（H）に対し2倍の質量を持つ原子であるから、DとHを識別することは質量分析装置にとつては比較的たやすいことである。さいわい原子力工業の進展とともにわが国で重水が作られるようになり、その入手もさして困難でなくなつた上に、著者らの所属する総合試験所に質量分析の設備もあるので、これらを利用して上述した水素の介入経路の追跡を行うことをくわだて、まず最も問題の多いアルミニウムからはじめることにしたのである。こうして1956年後半から予備実験をはじめたところ、秋に至つて成功の見通しをえたので、引つづいて本試験に入り、種々の実験を行つている。本報はその第1報として本試験の方法、装置の説明と、純アルミニウムおよびアルミニウム-マグネシウム合金の鑄造試料について行つた試験の結果を報告する。

2. 水素介入経路追跡の方法

まえがきにのべたように、著者らの考案した方法では重水素Dをトレーサーとして水素Hの介入経路を追跡するのであるが、このためには重水素をまぜた水素をアルミニウム中に入れる必要がある。ところがアルミニウム中に入る水素はすべて水分が原因であることは大体において間違がないので、本試験では重水を加えた水を用いて水分を与えるという方法をとつた。天然水の中の重水素の濃度は 0.0147 ± 0.0001 原子%が標準であるから、これよりも重水素の濃度の高い水を作つて水分を製造工程中に与え、できた製品のアルミニウム中のガスを真空抽出したものを質量分析にかけてその中の重水素と軽水素との量の比D/Hを求めてみると、さきに水分を与えた個所から水素が介入していれば抽出ガス中のD/Hの値は天然水中のD/Hの値より高くなるはずである。そしてこのD/Hの高まりぐあいによつてある程度定量的に各介入経路の演ずる役割の軽重を比較することができるはずである。

ここで水分を与えるために使用する天然水よりD/Hの高い水の濃度はどのくらいが適当であるかという点、重水素濃度が1%以下である方が D_2O の存在をDHOの量に比べて無視できて都合がよい。この方が濃度の測定、解析ともに多少容易になるのである。このように天然水中の重水素濃度 0.0147 ± 0.0001 原子%よりも重水素濃度を人為的に高めた水を習慣にしたがつて広く重水ということにするが、これはウラン、ホウ素などの例にならば濃縮水とでもいうべき性格のものである。

本試験では1%以下の重水を使用したか、その利点は上述した点のほかに、国産品が入手できしかも安価です

むこと（1/1,000円前後と思われる）、現場において実験する場合も取扱いが簡単で何も特殊の熟練を要しないことなどがあげられよう。本報に述べる実験に用いたのは0.557原子%の重水である。

3. 実験の方法と操作

今回の実験に用いた試料は99.85%のアルミニウム地金をそのまま融解したものと、これにマグネシウム7%を加えて作つたヒドロナリウム系合金との2種で、1回の融解量は100gである。これをクリプトル炉中で黒鉛ルツボを用いて融解した後純アルミニウムは $750^\circ C$ 、ヒドロナリウムは $700^\circ C$ を鑄込温度として砂型(径25mm)金型(径20mm)に鑄込んで丸棒を作つて試料とし、後述の方法で直ちにガス抽出を行つた。

今回検討した作業条件は次の通りで、それぞれの場合の水分の与え方、すなわち水素の入れ方は以下にそれぞれ述べる通りである。

A) 天然水を含んだ生砂型に鑄込んだ場合（一度アルミニウム中を通ることによつて重水素が濃縮されることがあるかどうかを念のため調べるためである）。

軽合金用の砂を一昼夜約 $400^\circ C$ の炉中に入れて乾燥した後、天然水を容積比にして約8%加えて生砂型を作成した。

B) 重水を含んだ生砂型に鑄込んだ場合（生砂型の水分の影響をみるため）。

A)と同様に処理した砂に濃度0.557%の重水を容積比にして約8%加えて生砂型を作成した。

C) 加熱した金型に重水を吹付けた後に鑄込んだ場合（大気中の湿度が高く、金型に水分が多く付着する場合に相当）。

金型を約 $70 \sim 100^\circ C$ に加熱した後これに重水を吹付け、重水が金型面に完全に付着するまで吹付けた。

D) 湯面に重水の水蒸気を吹付けて金型に鑄込んだ場合（融解室の雰囲気湿度が非常に高い場合で地金表面に水滴が多く付着している場合に相当）。

赤熱ルツボ中に重水水蒸気を吹付けながらアルミニウムを装入し、吹付けをつづけながら融かし、ヒドロナリウムの場合はアルミニウムが融け終つたところでマグネシウムを装入し、全部融け終つてから5min吹付けた。

E) 湯の中に重水水蒸気を吹込んだ後金型に鑄込んだ場合。

D)と同様に融解し、融け終つた後石英管にて湯中に5min吹込んだ。

F) 湯面に重水を含んだ $MaCl_2$ フラックスでおおつて金型に鑄込んだ場合（フラックスが甚しく沙解している場合に相当）。

$MgCl_2$ をアルミニウムルツボ中で焼いて水分を去つ

Fig. 1 Blowing enriched water vapour into aluminium melt.

た後重水を加えてドロドロの状態として湯面をおおった。

E)の実験で水分を吹込んでいる様子を **Fig. 1** に示す。

こうして作ったインゴットを直ちにガス分析に供したが、分析用試料の作成のときに試料からガスが逸出することをさけ、又ガスの源になるようなものが試料につかぬように注意した。そのため試料の取扱いに当り直接手が触れぬよう白手袋又は清浄なピンセットを用いた。加工の道具類についても試料に触れるところは全部ベンジンで油をとり、加工の際は旋盤加工といえども油をつけなかつた。油をつけないことにより切削のとき試料の温度が上がると試料中の水素が逃げるおそれがあるので旋盤の廻転速度を低くした。又分析用試料成形後、通常は試料をベンジンなどの溶媒で洗滌するが、この場合は溶媒で洗滌せず、そのまま分析操作開始までデシケーター中におさめて保存した。

最初に純アルミニウム铸件についての分析を行い、つぎにヒドロナリウム合金铸件について分析を行つた。おのおの分析試料の作成は次に記すようにした。

i) 純アルミニウム 铸件のついたままで適当な寸法に切断し、試料重量を約 100 g とし、铸造後 1hr 以内に分析操作を開始した。

ii) ヒドロナリウム 試料の铸件を旋盤加工（廻転速度 300r. p. m.）以下でとり、直径 15~18mm の棒状、重量は 40~90 g にした。これは合金の方がガス量が多かつたためである。

なお金属中のガスを単に分析するならば、質量分析計では大気圧にして 0.1 cc あれば十分であるから上記のような大量の試料を必要としない上にガス抽出の実験方法によつては大量の試料はかえつて弊害が出てくるが、抽出ガス中の水素のなかの重水素を正確に測定するには装置の関係から大気圧で数 cc 前後が必要である。そのために試料採取量をこのように多くした。

次に铸件中のガス抽出の操作は次の順序で行つた。

1) 分析試料を真空中で加熱するための炉の炉心管には磁製管又は不透明石英管を用い、試料はアルミナ (95% 以上) 製タンマン管に入れて融解した。磁製管とタンマン管は新しい洗滌溶液（重クロム酸カリウム+濃硫酸）、水道水、純水の順に十分に洗液したが、特に水洗は丁寧に行つた。その後 400°C になつている電気炉内で 1 昼夜、加熱して脱水した石英管は洗液したものをシリコニット電気炉で管の中央から下部を 600~800°C の温度で加熱して乾燥した。

2) 炉心管（磁製管又は不透明石英管）やタンマン管の管壁に空気中の水分がつかぬ程度の熱いうちに、デシケーターから取出した分析試料をタンマン管に入れ、さらにそれを炉心管の下部に入れたのち、すぐにガス抽出装置にセットした。ガス抽出装置の写真を **Fig. 2**、系統図を **Fig. 3** に示す。

3) 直ちに排気側路を用いて廻転ポンプだけで炉心管内を 5~10min 排気したのち、大型コック (L) を開いて金属製水銀 4 段拡散ポンプで炉心管内をさらに約 30 min 排気した。炉心管と大型コック (L) との間の配管内に五酸化磷を入れたテレックス製大型ポートをおいた。これは高真空における排気の大部分が吸着水などであるから高真空側の加熱されぬ部分の器壁の吸着水および炉内の水分の排除を効果的にするため、これは実験

Fig. 2 Apparatus for gas-extraction.

Fig. 3 Schematic representation of the apparatus used for gas extraction.

のたびに新しいものと取りかえた。この五酸化磷により、特に活性な金属試料の場合においても炉内の水分による種々な弊害をなるべく起さないようにしたのであるが、五酸化磷のボートを入れる場所については高真空側に入れるか低真空側に入れるかなど、この方法の長所、短所について今後研究の余地があると思われる。

4) 炉心管の加熱にはシリコット発熱体を用いた手製の管状電気炉(内径60mm)を使用した。これは炉の構造、組立が簡単で便利であつた。

炉心管内の分析試料の温度測定は間接的になつて相対

的なことしかわからなかつたが、炉心管の直下の外側に熱電対を入れ、又炉心管の上方のプリズムを通して光高温計で測定する方法を併用した。この測定法についても将来改良する所存である。

5) 十分に真空度がよくなつたならばコック(S)を閉じて外部への排気をやめ、炉心管の下方においてあらかじめおおよそ800°Cに熱しておいた電気炉を電源を一定に切つて炉心管のところまで上げ、再び電源を入れて炉心管を加熱する。こうして500から900°Cまで温度を上げたのち、再び電源を切り、実験終了まで750°C又は800°Cに保つように電源の変圧器を調節した。これも近く自動調節に改造の予定である。装置の運転状況は抽出用拡散ポンプについて高真空側(炉心管側)、低真空側(変形捕集ポンプ側)の両方にあるピラニー真空計で連続的に監視した。これについてはピラニー真空計をサーミスターを用いた真空計にかえ、記録計と併用して、ガス抽出装置内の時間に対する圧力変化の曲線をとつてガス抽出状況を解析し、一方ガス圧、時間曲線から、又はさらに進んでサーミスター真空計と特殊直流積分電流計を組合せて抽出ガス量を直ちに知る方法を考案したので使用を考慮中である。

6) 抽出用拡散ポンプにより抽されたガスを変形捕集ポンプ内に集め、捕集したガスを随時変形捕

集ポンプを働かせてミクログスピュレットに送つてガスを測定したのち、このガスを試料ビンに入れて質量分析に供して重水素濃度を測定した。参考のためにさらに質量分析計によつてガス分析をも行つた。

今回の実験はアルミニウム中にどのようにして水素が介入するかを研究するための定性的な偵察実験を目的としたので、装置、操作方法は将来考案改良することとし、今回は取りあえず既設の装置を使用して実験したものである。

Table 1 The results of the mass spectrometry.

Conditions on which hydrogen with tracer is introduced into aluminium	Concentration of deuterium (atom %)	
	Commercial pure aluminium casting	Al-Mg alloy casting
Apparatus blank test	0.013	—
Cast into green sand mold, containing 8% natural water (Condition A)	0.017	0.013
Ditto, but the water used was enriched (Condition B)		
Cast into heated metal mold wetted by the enriched water (Condition C)	0.076	0.212
Cast into heated metal mold after the enriched water vapour has been blown onto aluminium melt surface (Condition D)	—	0.023
Ditto, but the enriched water vapour is blown into alumi- nium melt (Condition E)		
Cast into heated metal mold after melted under MgCl_2 flux fully wetted by the enriched water (Condition F)	0.128	0.085
	—	0.094

Note: All the enriched water used was 0.557 atomic percent enriched.

4. 実験結果とその考察

このようにしてえられた分析結果を Table 1 に示す。

Table 1 の第 2 行の数字からわかるように、一たんアルミニウム中を通ることによって水素中の重水素が濃縮されることはないことが判明したので、この表中以下の行に示す重水素濃度が自然水中の値 0.0147 ± 0.0001 原子%より高い場合は各条件で意図した介入経路から水素が介入していることを示しており、定性的にはその多少の程度をも示していると考えることができる。

今回の実験ではあとに述べるように、まだ装置、方法に検討を要する点があるのでこの結果からあまり定量的のことは言えないが、今回試みた各条件の間の相互の比較は可能であり、第一段階としてはこれだけでも一応満足すべき結果と言えよう。すなわち今回検討した水素介入経路の中では生砂型の水分との反応、汐解したフラックスを用いる場合のフラックス中の水分との反応、湯の中に水分を吹込むことによる溶湯を水分との反応による水素介入がかなり多いことを示している。しかし第 3 の条件は故意にしない限り現場ではおこらないから、結局、現場的には、

- 1) 生砂型の使用をさけること。
- 2) 使用するフラックスは十分乾してつかうこと。

などが勧告されよう。生砂型を使わねばならぬ場合にどういう処理をすれば害を少くできるかとか、フラックスを炉辺におくくらいの乾燥でよいか、それとも一たん焼かねばならぬかなどの点については引きつづいて検討中

である。

梅雨時などの湿度の高い時期にはフラックスが相当汐解するが、これを十分乾かさないで使うことは甚しく不都合であることがこの実験結果からも想像される。このような時、全くフラックスを使わないで融かすと Table 1 中の条件 D に相等し、かつこれよりもゆるやかな条件になるので、汐解したフラックスを使うくらいならば全くフラックスを使わない方がかえってよいとも言えそうである。

今回使用の装置および操作方法で今後検討を要する点は次の諸点である。

- 1) 一回に用いる分析試料が多量の場合でも、分析前に炉心管、ルツボを真空中で空焼(脱ガス)できるようにすること。
- 2) 炉心管内に金属蒸着膜がつく問題の検討。
- 3) ガス抽出の際に溶融している分析試料を攪拌すること。
- 4) 重水素濃度測定については、多数の試料を処理する場合の簡便法の開発と抽出ガス量が少量でも測定できる方法を考えること。

本実験の遂行にあたり種々有益な御指導と御助言をいただいた本学・宗宮尚行名誉教授、茨城大学・岩村舜郎教授に厚く御礼申上げる。又本学・水池講師には重水素濃度測定について、都立大学・千谷研究室の諸氏には重水の入手などについて大変お世話になった。ここに記して謝意を表する。

アルミニウム・ジュラルミンのパイプなら天野え!!

古河電気工業

KK 特約販売店

天 野 辰 雄 商 店

東京都台東区上野南大門町12番地 電話下谷(83)5921, 6246