アルミニウム中における水素の拡散*

松 尾 茂** 平 田 俊 也**

Shigeru Matsuo and Toshiya Hirata : Diffusion of Hydrogen in Aluminium.

To evaluate some of the interesting results from recent works on the precipitation of hydrogen in solid aluminium, it is needed to know the diffusivity of hydrogen in the metal, on which, however, there have been only two measurements with great inconsistency.

Following Demarez et al. the diffusion coefficients of hydrogen in pure aluminium were determined over a temperature range of 570°~630°C from the gas extraction curves obtained by the vacuum hot extraction method using cylindrical specimens, 1 cm in diameter and 1 cm in length.

From the present result, the temperature dependence of diffusivity of hydrogen in aluminium can be written in a form $D = 2.0 \times 10^{-2} \exp(-12000 \pm 1000/RT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

The activation energy obtained in the present experiment is in good agreement with that obtained by Eichenauer et al. over a temperature range of 470°~590°C. The value of D_0 , however, is smaller by an order than that given by Eichenauer et al.

(Received November 7, 1966)

I. 緒 言

アルミニウム中の水素に関しては、これまでかなり多くの研究がなされている。最近では、アルミニウム中における水素の析出の問題が取り扱われるようになった。たとえば、Ellis ら⁽¹⁾はアルミニウム中に極めて過剰に存在している水素が結晶粒界に凝集し、ついには粒界におけるクラックの形成にまで発展することを示しており、Talbot ら⁽²⁾は水素含有量の低いアルミニウムの場合にも“二次気孔”が形成されることを報告している。また、Agrawal ら⁽³⁾は種々の純度の純アルミニウムについて、水素を含む気孔の析出の観察をおこなっている。以上の実験はすべて加工した板材についてなされており、鋳造材についての観察はなされていない。これらは、いずれも固体アルミニウム中での水素の拡散にもとづく現象として理解されるものであるが、アルミニウム中の水素の拡散に関する報告は極めて少なく、純アルミニウムについてはつぎの二つ

$$D = 1.2 \times 10^5 \exp(-33500/RT) \quad (4)$$

$$D = 0.21 \exp(-10900/RT) \quad (5)$$

7 wt% のマグネシウムをアルミニウム合金について

$$D = 310 \exp(-21600/RT) \quad (6)$$

が報告されているに過ぎない。いずれの結果も水素ガス抽

出曲線を用いて類似の方法により求められたにもかかわらず純アルミニウムについての結果は非常に異なっている。Ellis ら⁽¹⁾は水素の純アルミニウム中での拡散係数の温度依存式としては後者がより妥当なものであろうと述べているが、アルミニウム中の水素の役割に対する最近の推測⁽⁴⁾など考慮するためには、アルミニウム中での水素の拡散に関するより多くの測定が望まれる。本実験では、上記の結果が求められたのと類似の方法で、純アルミニウムにおける水素の拡散係数および拡散の活性化エネルギーを求めた。

II. 実 験

1. 拡散係数の決定

半径 r 、長さ l なる円筒状試料を使用した場合、Fick の第二法則は、円筒座標 r, θ, z を用いれば、元素の流れが座標 θ に依存しないとき次式であらわされることが知られている。

$$D \left\{ \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right\} = \frac{\partial c}{\partial t}$$

ここで D は実験条件下での拡散係数、 c は時間 t における点 (r, θ, z) での濃度である。

上式の解として Demarez ら⁽⁵⁾ は真空固相抽出をうける初期濃度一定で、長さおよび直径が同じ有限値をもつ円筒状試料について次式を与えている。

$$R/R_0 = \frac{32}{\pi^2} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \ln \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t / l^2}{(2n+1)^2} \right] \left[\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{4\beta_n^2 D t / l^2}{\beta_n^2}} \right], \quad t > t_0 \text{ の場合.}$$

さらに、この近似式として

$$R/R_0 = \frac{32}{\pi^2 \beta_1^2} e^{-\frac{(\pi^2 + 4\beta_1^2) D t / l^2}{\beta_1^2}}$$

(7) 日本金属学会編：統・格子欠陥と金属の機械的性質、第2章、p.2-5, 2-21(1966)。

(8) Al. Demarez, A.G. Hock and F.A.Meunier: Acta Met., 2(1954), 214.

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 軽金属学会第30回講演会に発表

(1) C.E.Ellis and W.Evans: Trans.AIME, **227**(1963), 438.

(2) D.E.J.Talbot and D.A.Granger: J. Inst. Metals, **92**(1963-64), 290.

(3) A. N. Agrawal, E. Höffler und H. Ginsberg: Z. Metallk., **57**(1966), 265.

(4) C. E. Ransley und D.E. J. Talbot: Z. Metallk., **46**(1955), 328.

(5) W. Eichenauer und A. Pebler: Z. Metallk., **48**(1957), 373.

(6) R. Eborall nad C. E. Ransley: J. Inst. Metals, **71**(1945), 525.

を与えている。ここで

R_0 : 試料中の水素の全量。

R : 抽出時間 t において試料中に残っている水素量。

β_1 : 常数, Demarez らは $\beta_1 = 2.405$ を与えている。

D : 拡散係数。

l : 試料の直径および長さ。

t : 抽出時間。

l および β_1 の値は与えられているから、実験で求められた抽出曲線について $\ln R/R_0$ を時間 t に対してプロットして得られる直線の勾配から、測定温度における拡散係数 D を決定することが出来る。この場合、水素の真空容器中での拡散が非常に早いことを考慮に入れると、圧力 P を試料から放出される水素量の尺度としてよいことを Hill ら⁽⁹⁾ は述べている。ただし、上式を抽出曲線に応用し拡散係数を決定する場合はつぎの事項が仮定されている。(1) 水素ガスは試料中に均一に分布しており、気孔あるいは水素化合物の形では存在していないこと。(2) 水素の固体内での拡散が抽出の律速過程であること。(3) 拡散係数の水素濃度依存性がないこと。(4) 抽出ガスのすべてが水素であること。

2. 実験装置および試料

Fig.1 に使用したガス分析装置の概略を示す。この装置は排気系、抽出系ならびに分析系よりなるもので Ransley

- A : extraction tube
B : electric furnace
C : gas store
D₁ : diffusion pump for evacuation of the whole system
D₂ : diffusion pump for extraction of gases from sample
E : palladium tube
F : McLeod manometer

Fig.1 Analyser used for gas extraction.

⁽¹⁰⁾ の提案によるものと同じ型に属する。この実験における条件下での測定精度は 0.02 cc/100 g Al 程度である。本実験では、Ransley ら⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ の方法にしたがってガス抽出をおこなった。

水素のアルミニウムに対する溶解度は小さく、普通の状態で測定誤差の割合が大きくなるため、99.99% 純度の

アルミニウムに水蒸気吹付けにより水素を過剰に含有させ、ステンレス鋼製金型に铸造したものから試料を採取し

Photo.1 Macro-structure of a part of ingot from which specimens were taken. ($\times 3/2$)

た。試料は鋳塊の柱状晶部を避け、Photo.1 に示すような粒状晶部から採取した。その結晶粒の平均の大きさは約 2 mm であり、光学顕微鏡による観察では試料採取部における結晶粒界は直線的であり粒界における気泡の存在は認められなかった。試料採取位置から離れた鋳塊上部にはピンホールの発生がみられるので、そのような部分は除外した。転位密度の測定はおこなっていないが、99.99% 純度のアルミニウムを融液から凝固させた場合の転位密度として $10^6 \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ の値⁽¹²⁾ が記載されているので、供試料の場合もほぼ同程度と考えられる。なお、鋳造材を用いることの当否および転位の役割などについての考察は後に述べる。

試料の水素含有量は 0.76 cc/100 g Al の程度である。試料は潤滑剤を一切使用しないで長さ、直径ともに 10 mm の円筒状に切削した。試料採取に際しては試料の汚染がないよう特別に注意を払った。

III. 実験結果

Fig.2 に 570°~630°C の温度範囲で純アルミニウムについて得られたガス抽出曲線を示す。いずれの抽出温度につ

Fig.2 Extraction curves for pure aluminium at various extraction temperatures.

いての曲線も、抽出の初期において理論から予想される形より外れているが、これは真空容器内の試料が炉の設定温度に到達するのに若干の時間を必要とすることによる。

(9) M.L. Hill and E.W. Johnson: Acta Met., **3**(1955), 566.

(10) C.E. Ransley: Analyst, **72**(1947), 504.

(11) C. E. Ransley and H. Neufeld: J. Inst. Metals, **74**(1948), 599, 781.

(12) 幸田: 金属物理学序論, p.234, コロナ社, (1964)。

これらの抽出曲線より, $\ln R/R_0$ に相当する量として $\log (Pe-P)$ を時間 t に対してプロットして得られた結果を

Fig. 3 Relation between $\log (Pe-P)$ and extraction time.

Fig. 3 に示す. ここで Pe は各抽出温度における最終圧力, P は時間 t における圧力である. 前述のように抽出の初期は所定温度への時間のずれがあるので, この部分を除外すると $\log (Pe-P)$ と時間 t の間にかなりよい直線関係がみられる.

Table 1 に, Fig. 3 の直線部分の勾配から得られた各温度についての拡散係数 D の値を示す.

Table 1 Diffusion coefficients for hydrogen in aluminium at various temperatures.

Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	$D \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$
630	1.86×10^{-5}
615	1.62×10^{-5}
600	1.47×10^{-5}
585	1.26×10^{-5}
570	1.13×10^{-5}

Fig. 4 Relation between logarithms of D and reciprocals of the absolute temperatures.

Fig. 4 は, 上記のようにして求めた拡散係数の対数 $\ln D$ を絶対温度の逆数 $1/T$ に対してプロットしたもので, この直線の勾配からこの過程の活性化エネルギーの値として,

$12000 \pm 1000 \text{ cal/mol}$ が得られる. これを用いて拡散係数の温度依存式として次式が得られる.

$$D_{\text{H in Al}} = 2.0 \times 10^{-2} \exp(-12000 \pm 1000/RT) \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$$

IV. 考 察

II.1 項で述べた式をガス抽出曲線に応用し拡散係数を求める際に幾つかの仮定がなされたが, (1) の仮定は必ずしも満足されるとは考えられない. アルミニウムの水素化合物は極端な条件下以外では生成されないから, 水素化合物の存在の可能性はほとんどなく, また, 鋳塊各部から採取した試料の水素濃度はほぼ一定値を示しているが, 電子顕微鏡による薄膜直接観察の結果によれば, 冷間加工を加えた後加熱した試料には気孔の存在が認められ, しかも, それらは加熱中に形成されたと考え得る形跡を示している⁽¹³⁾. このような気孔または気泡の存在および形成がガス抽出過程にどのような影響を与えるものかについては, 原子炉材料中の不活性ガスの拡散に関する報告^{(14)~(16)}に取り扱われている. それによれば, ガス気泡の形成にとまない, それら気泡にある割合のガスが半永久的に捕捉されるため, ガス抽出曲線は理論的に予想される形から外れてくる. しかし, そのような外れは加熱後かなりの時間経過した後現われはじめる. これは気泡の形成にはある潜伏期間が必要なためであるとされている. 以上は水素に比較して大きな不活性ガス原子についての実験であるから, 水素の場合にも同様のことがいえるかどうか疑問であるが, 本実験では Demarez らの式から期待される形の結果が得られているので, あるいはそれほど大きな影響はないのかも知れない. (2) については, 試料の容積に対する表面積の比を変えておこなった実験があり, それによれば高温, 真空中でのアルミニウム中の水素の抽出過程に対する表面層の影響はほとんどないとされている. (3) については, 母相が高純度のアルミニウムであること, および試料の水素濃度が高々 $2 \times 10^{-4} \text{ at\%}$ の程度であることから, この実験の場合には考慮しなくてもよいと考えられる. (4) については, この実験で採用した固相抽出法では抽出ガスの 95% 以上が水素であることを確認している⁽¹⁷⁾, この仮定も容認される.

つぎに, 試料として鋳造材を用いたことの当否について検討する. この場合, 鋳造組織, 転位ならびに鋳造欠陥などが問題となるが, 欠陥については試料採取の際に光学顕微鏡で検知し得ない部分を選んだことおよび考察のはじめの部分で述べた事柄から判断して, 本実験の場合この影響は無視出来ると考えた.

加工材を試料としたガス抽出に関する別の実験⁽¹⁸⁾によれば, いま問題としている水素抽出過程は鋳造材を使用し

(13) 松尾, 平田: 近く発表予定.

(14) R. Kelly and F. Brown: Acta Met., **13** (1965), 169.

(15) R. Kelly: J. Nucl. Materials, **17** (1965), 179.

(16) R. Kelly and H. Matzke: ibid, **20** (1966), 171.

(17) 岩村, 松尾, 中平: 軽金属学会第 26 回講演会で発表.

(18) 松尾, 松山, 岩村: 軽金属学会第 28 回講演会で発表.

た場合のそれと差違は認められない。この事実は、ニッケル中の水素の拡散に対する歪の影響を調べた Grimes⁽¹⁹⁾ の結果を支持するものであり、面心立方金属中の水素の拡散に対しては粒界、転位などによる短回路拡散は、少なくとも高温領域では特別に考慮する必要はないように思われる。以上の理由から試料として鑄造材を使用してもよいと判断した。もちろん、採取位置は相当に吟味する必要がある。

この実験で求められたアルミニウム中での水素の拡散の活性化エネルギーは Eichenauer らが温度範囲 470°~590°C について求めた値 10900 cal/mol とかなりよく一致している。一般に、アルミニウム中へ置換型で溶ける合金元素の拡散の活性化エネルギーの実測値は、焼入材の時効の場合を除けば、25000~35000 cal/mol の範囲にある。アルミニウム中で格子間の位置を占める合金元素は必ずしも明らかにはされていず、したがって、格子間原子の移動のためのエネルギーについての報告も見当らない。それ故、直接の比較は出来ないが、上記の点より考えて、アルミニウム中の水素は侵入型原子として溶解し格子間拡散をするものと思われる。なお、直接の比較対象とはならないが、Grimes⁽¹⁹⁾ はニッケル中の水素の拡散の活性化エネルギーとして 10300 cal/mol を与え、格子間拡散をするものと結論している。

一方、頻度因子 D_0 の値は一桁小さい。Eichenauer らの報告には試料自体についての詳述がないので明確な論議は出来ないが、著者らの経験によれば、試料の大きさを小さくしていくにつれ見掛けの抽出ガス量が増加し、それにつれて抽出速度も増大するように見える。試料の大きさが約 8 mm より大きくなると一定値を示すようになる。また、切削後の試料を洗滌する場合は、その仕方により見掛けの抽出速度を増すことがあるので、これらの点に差違の原因があるのかも知れない。

格子間拡散の場合の頻度因子は $D_0 = na\gamma^2\nu \exp(4S/R)$ な

る式であらわされる⁽²⁰⁾。ここで、 n は近接格子間位置の数、 a は拡散原子がどの格子間位置を占めて移動してゆくかによつて決まる幾何学的因子、 r は拡散原子のジャンプの距離、 ν は格子間位置にある溶質原子の振動数、 $4S$ は活性化エントロピーである。

Wert ら⁽²⁰⁾ にしたがって面心立方格子中の格子中の格子間位置を単位胞の中心および単位格子の稜の中心にとれば $n=12$ となり、 $a=1/12$ となる。いま、 $r=3\times 10^{-8}$ cm、 $\nu=10^{13}$ sec⁻¹ として、実験で求めた D_0 の値 2×10^{-2} を代入すれば $\exp(4S/R) \approx 2$ 、したがって $4S \approx 1.6$ を得る。一方、Zener⁽²¹⁾ によれば、弾性係数の温度依存の関係から格子間拡散の際のエントロピー変化を見積る近似式として $4S \approx \beta(\Delta H/T_m)$ が与えられている。 T_m は絶対温度であらわした金属の融点、 ΔH は拡散の活性化エネルギー、 β は弾性係数に依存するパラメーターである。純アルミニウムに対する β の値として 0.35⁽²¹⁾ を用い、 ΔH に実測値 12000 cal/mol を用いると $4S \approx 4.8$ を得る。

また、Wert ら⁽²⁰⁾ は格子間拡散の場合、 $\exp(4S/R)$ の理論値として多くの場合 1~16 となることを示している。本実験の結果から求められる値は 2 であり、上記の範囲内にある。Eichenauer らの結果から計算した値は 20 となり若干外れている。したがって、今回の実験で求められたものがより妥当なもののように思われるが、さらに多くの精密な測定が望まれる。

V. む す び

Demarez らの展開した方法にしたがって、水素ガス抽出曲線よりアルミニウム中での水素の拡散係数を求めた。その結果は $D_{H \text{ in Al}} = 2 \times 10^{-2} \exp(-12000 \pm 1000/RT)$ cm²·sec⁻¹ であらわされ、アルミニウム中の水素は格子間拡散をするものと考えられる。拡散の活性化エネルギーは Eichenauer らの求めた値とよく一致している。実験値から計算されるアルミニウム中での水素の拡散の際のエントロピー変化は、格子間拡散に対する Zener のモデルから期待される値に近く、 D_0 の値は妥当なものと考えられる。

(19) H.H.Grimes: Acta Met., **7** (1959), 782.

(20) C.Wert and C.Zener: Phys.Rev., **76** (1949), 1169.

(21) C.Zener: J. Appl. Phys., **22** (1951), 372.