

Al-Cu合金中の水素の拡散係数と溶解度の測定*

市村 稔**, 今林 守**

(昭和59年9月1日受理)

Measurement of Diffusion Coefficient and Solubility of Hydrogen in Al-Cu Alloys

MINORU ICHIMURA and MAMORU IMABAYASHI

Abstract – Four types of Al-Cu alloy ingots with different composition and melting atmosphere were prepared. The diffusion coefficient (D) and solubility (S) of hydrogen in these ingots were derived from analyses of extraction curves of charged hydrogen.

D of Al-Cu alloys is less than that of pure aluminum melted in vacuum, while S of these alloys is greater than that of pure aluminum melted in vacuum.

The changes in D and S with the addition of copper indicate a possibility of a trapping effect for hydrogen by two factors; a stable θ phase which precipitated during extraction of hydrogen, and a eutectic θ phase which formed at solidification of Al-10 mass%Cu alloy.

A large number of pinhole and porosity were observed in the specimens of Al-Cu alloys melted in air. These gas defects may be a marked trapping site for migrating hydrogen. They will bring about the decrease of D and the increase of S .

An upward deviation of D from the Arrhenius relation was observed below 350°C in Al-Cu alloys. This behavior will be due to the enhanced diffusion of hydrogen along the interface between precipitates (θ) and matrix (α).

1. 緒 言

著者らは真空抽出法による水素ガス分析装置を用いて、アルミニウム中の水素ガスの挙動を追求しており、これまでに真空溶解後一方向凝固した純アルミニウム中の水素の拡散係数と溶解度を測定して報告した¹⁾。また、大気中で溶解した試料では、真空溶解した試料と比較して、みかけ上水素の拡散係数が減少し溶解度が増加することを見出し、この現象が大気溶解・凝固の際に試料に導入された水素気泡(ポイド)にもとづくことを確認した²⁾。

純アルミニウム中の水素の拡散挙動については古くからいくつかの検討がなされているが、アルミニウム合金についての研究はほとんど見られない。本実験では大気

溶解および真空溶解により作成したAl-4mass% CuおよびAl-10mass% Cu合金を用いて水素の拡散係数と溶解度を測定し純アルミニウムの場合と比較検討することによって、これらの合金中の水素の溶解および拡散挙動に対するCu濃度および溶解方法の影響をより明確にすることを目的とする。

2. 方 法

本実験で使用した4種類のAl-Cu合金鋳塊の作製手順をTable 1に示す。99.99mass%の純アルミニウムと99.99mass%の無酸素銅の小板を大気中で抵抗炉により溶解し金型に铸造してAl-10mass% Cu合金(10AM)を作製する。10AMの一部に純アルミニウ

* 1980年10月 日本金属学会福岡大会に一部発表

** 茨城大学工学部金属工学科(日立市中成沢町)

ムを加えて大気溶解して Al-4 mass% Cu 合金 (4 AM) を作製する。10 AM および 4 AM の一部を高周波炉により真空中で溶解し一方向に凝固させて Al-10 mass% Cu 合金 (10 VM) および Al-4 mass% Cu 合金 (4 VM) を作製する。これらの合金鑄塊の寸法と乾式旋削による4個の円柱状試料の切出し位置を Fig. 1 に示す。各鑄塊の化学分析結果は Table 2 に示す通りである。

Table 1 Preparation steps of specimens.

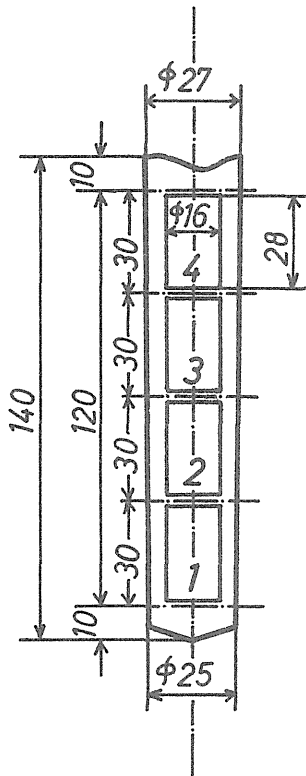
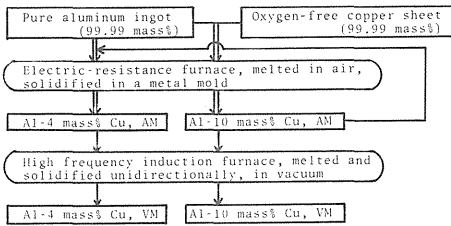


Fig. 1 Dimensions of ingot and specimens.

真空抽出ガス分析装置を用いてのガス抽出および水素チャージの方法は前報^{1),2)}と同様である。

Table 2 Chemical composition of specimens. (in mass%)

Specimen		Cu	Fe	Si
Al-4 mass% Cu	AM, VM	3.99	0.003	0.002
Al-10 mass% Cu	AM, VM	10.02	0.004	0.003

実験の手順はまず鑄塊から切出した4個の試料の寸法と重量を測定しガス抽出を行って拡散係数とガス溶解量を測定する。つぎに所定圧力の純水素ガス雰囲気中で試料を加熱して水素チャージを行う。引続き装置内を十分に排気した後、所定温度でガス抽出を行って拡散係数を求めるとともにガス溶解量から水素溶解度を計算する。以後、各試料について水素チャージとガス抽出をくりかえす。

本実験ではガス抽出の途中で抽出温度を3段階に変化させることによって1回の抽出実験から3つの温度における拡散係数を求めた。これを3段階抽出と呼んでその一例を Fig. 2 に示す。これは大気溶解した Al-4 mass% Cu 合金 (4 AM) を水素雰囲気 ($P_{H_2} = 0.435 \text{ atm}$) 中で $530^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ 加熱して水素チャージした後、 $350 \rightarrow 450 \rightarrow 530^\circ\text{C}$ の3段階抽出を行った結果と解析例を示したものである。Fig. 2 (A) において、まず第1段の抽出温度 (350°C) におけるブランク直線 (P_{10}') を測定後、試料を 350°C に加熱し、第1段のガス抽出を開始すると抽出系内の圧力は P_1 のように上昇する。抽出途中で第2段 (450°C)、第3段 (530°C) と抽出温度を変化させて P_2 、 P_3 の抽出曲線を得る。第3段の抽出終了を示す直線部分 (第3段のブランク直線、 P_{30}) を確認後、第2段の抽出温度 (450°C) に戻して第2段のブランク直線 (P_{20}') を求める。3段階のブランク直線を図のように接続する。ここで、 P_{10} 、 P_{20} はそれぞれ P_{10}' 、 P_{20}' に平行である。また P_0 は試料に含まれていた全ガス量に対応する。

半径 r (cm)、長さ l (cm) の円柱状試料からのガス抽出過程は近似的に次式で与えられる。¹⁾

$$\bar{C}/C_0 = \left\{ 32 / (2405 \pi)^2 \right\} \exp \left\{ -Dt (\pi/l)^2 \right\} \exp \left\{ -Dt (2405/r)^2 \right\} \quad (1)$$

ここで、 \bar{C} は抽出時間 t (sec) において試料内に抽出されずに残っているガス量、 C_0 は試料に含まれる全ガス量、 D (cm^2/s) はガスの拡散係数である。Fig. 2 (A) において \bar{C} は $P_{i0} - P_i$ ($i = 1, 2, 3$) に、 C_0 は P_0 にそれぞれ対応する。式(1)の両辺の対数をとって $\ln(\bar{C}/C_0)$ を t に対してプロットすると、Fig. 2

(B)のように直線部分が得られる。その傾きを α として次式から拡散係数が求められる。¹⁾

$$D = -\alpha / \{ (\pi/l)^2 + (2.405/r)^2 \} \quad (2)$$

一方, 試料からの抽出ガスC (cm³/100g)は試料100g当りの抽出ガスを0°C, 1 atmの標準状態に換算したものであり抽出完了時のマクレオド真空計の読みを基準にして求めた全ガス圧(P₀)から次式によって与えられる。¹⁾

$$C (\text{cm}^3/100\text{g}) = 100 \times 273VP_0 / MT_r \quad (3)$$

ここで, Vは装置定数で抽出系内容積(cm³), Mは試料重量(g), T_rは室温(K)である。水素チャージにおける水素雰囲気圧力をP_{H₂}(atm)とすると1 atmの水素ガスと平衡して試料100g中に溶解するガス量, すなわち溶解度S (cm³/100g·atm^{0.5})はジューベルツの法則がなりたつとすれば次式で与えられる。

$$S = C / \sqrt{P_{H_2}} \quad (4)$$

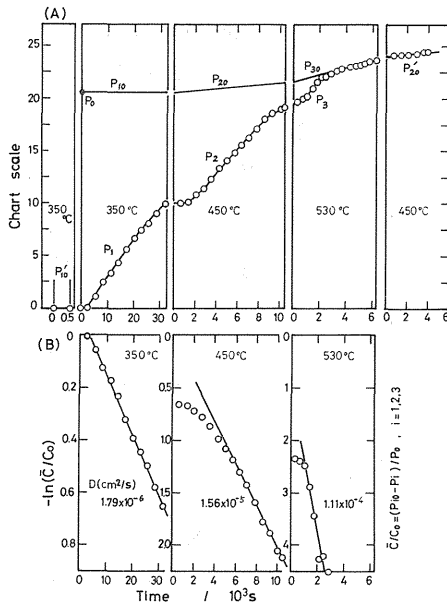


Fig. 2 (A) Typical extraction curves for Al-4 mass%Cu, AM specimen charged with hydrogen (P_{H₂}=0.435 atm) at 530°C and extracted at 350→450→530°C. (B) Analysis of the extraction curves in (A).

3. 結 果

Fig. 3は大気溶解したAl-4mass% Cu合金(4 AM)におけるDおよびSの対数をそれぞれ抽出温度お

よび水素チャージ温度の逆数に対してプロットしたものである。As cast(⊗印)のDの値は幾分低めではあるが, その他の水素チャージ試料のデータのバラツキの範囲内にあると判断される。As castの場合はP_{H₂}が不明のためSが求められないので全ガス量C₀≈0.2 (cm³/100g)としてFig. 3(B)の左上に示した。

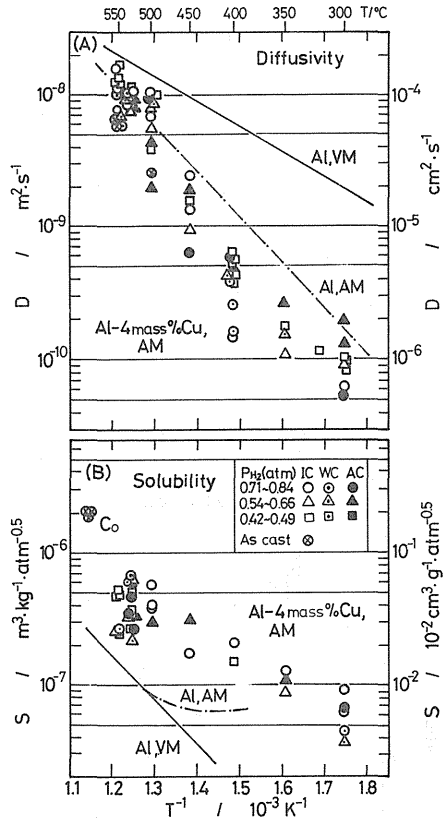


Fig. 3 Diffusivity (A) and solubility (B) of hydrogen in Al-4 mass%Cu alloy, AM specimen.

特に図示しないが, 他の3鋳塊のC₀は10 AM, 4 VM, 10 VMに対してそれぞれ0.25, 0.008, 0.011であった。なお, アルミニウムおよびアルミニウム合金中に含まれるガスの95%以上は水素であるので試料から抽出された全ガス量はそのまま水素量とみなすことができる。³⁾水素チャージは3種類の水素雰囲気圧力(P_{H₂})で行ったが, D, SいずれにおいてもP_{H₂}依存性は認められない。この事実は水素量の高いAs castの場合を含めてDが水素量に依存しないこと, およびジューベルツの法則にもとづくSの計算(式(4))が妥当であることを示している。水素チャージ後, 試料は抽出管外部から3種類

の方法, すなわち IC (水冷), WC (水冷) および AC (空冷), によって冷却された。水素チャージ温度から室温までの冷却速度が小さい場合には冷却の途中で過飽和に固溶した水素の一部が試料外部に放出されてみかけ上 S が低下すること, および Al-Cu 合金の α 固溶体からの Cu 原子の析出が生じる場合にはその析出物がその後の水素ガス抽出過程, すなわち D の値に影響を与えることが予想される。しかし, 本実験では図示されるように D , S いずれの場合も冷却速度の影響は認められなかった。以後, 他の試料の水素チャージ後の冷却は全て WC (水冷) とした。

Fig. 3 (A) に示した 4 AM の D の値は真空溶解した純アルミニウム (Al, VM) および大気溶解した純アルミニウム (Al, AM) の結果よりも低い。また, D の減少の程度は 400°C 付近で最大となる。すなわち, D の温度依存性を示すアレニウスプロットが直線とならず, 約 350°C 以下の低温部で上方にずれて下に凸の曲

線となることを示している。このような D の温度依存性はポイドを含む純アルミニウムにおいては認められなかった^{1),2)}。一方, Fig. 3 (B) に示した 4 AM の S の値は Al, VM および Al, AM の結果よりも高い。また, そのアレニウスプロットはほぼ直線となり, ポイドを含む Al, AM (一点鎖線) の S の温度依存性 (下に凸の形状) とは異なる。このような 4 AM の D , S の温度依存性は大気溶解によって試料内部にとりこまれた水素気泡 (ポイド) の存在だけでは説明できない。 D , S に対する Cu 添加の影響が予想される。

Fig. 4 は Al-4mass% Cu 合金の D , S の平均値, バラツキ巾および温度依存性に対する溶解方法 (AM と VM) の影響について比較したものである。ここで, 4 AM は Fig. 3 に示したものである。Al, VM を基準にして, 4 AM の場合に顕著に認められる D の減

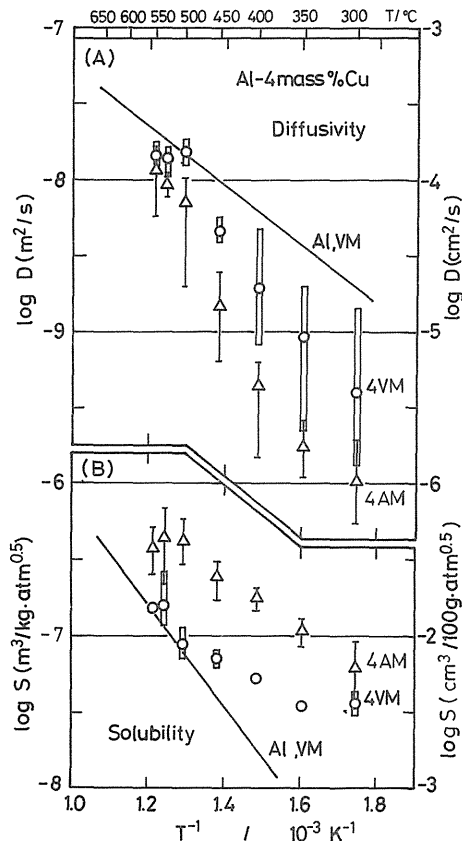


Fig. 4 Diffusivity (A) and solubility (B) of hydrogen in Al-4 mass%Cu alloy.

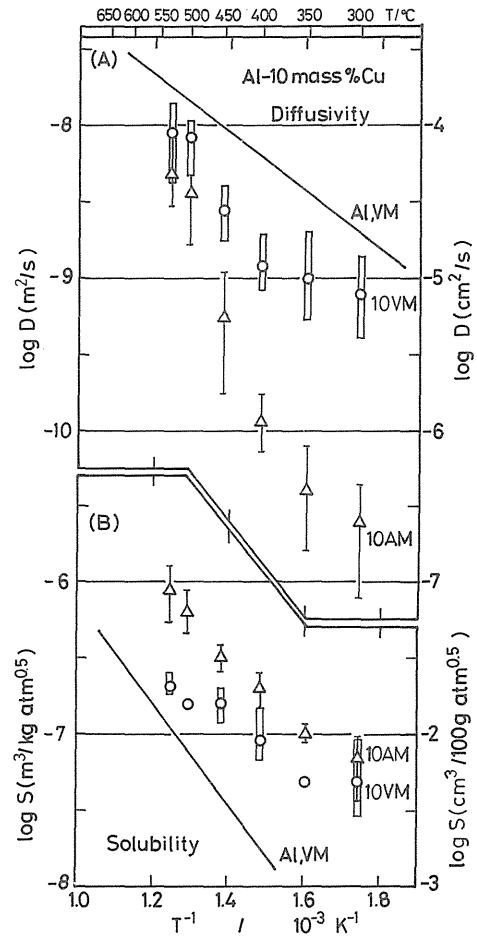


Fig. 5 Diffusivity (A) and solubility (B) of hydrogen in Al-10 mass%Cu alloy.

少とSの増加の傾向は4VMの場合にも認められる。ここで、Al, VMと4VMの間のD, Sの差は主としてCu添加, 4VMと4AMの差は主として铸造欠陥の存在によるものと思われる。

Fig. 5はAl-10mass%Cu合金のD, Sに対する溶解方法(AMとVM)の影響を比較したものである。Al, VMを基準にして、Dの減少とSの増加の傾向はAl-4mass%Cu合金の場合よりも更に著しい。ここで、Al, VMと10VMの間のD, Sの差は主として铸造組織, 10VMと10AMの差は主として铸造欠陥によるものと思われる。

Fig. 6は本実験で用いた4種類の試料すべてについてD, Sの平均値の温度依存性をまとめて示したものである。10VMの350℃以下の低温部を除けば、同じ溶解法の場合にはCu濃度が高い程Dは小さく、Sは大き

い。又、同じCu濃度の場合にはVMに比べてAMの方がDは小さく、Sは大きい。このようにAl-Cu合金中の水素のD, Sに対してCu濃度と溶解方法は共に複雑な影響を与えることがわかった。なお、10VMと4VMのDが約350℃で交差する現象については後で考察する。

Fig. 7 (a), (b)はガス抽出後の各試料の比重をアルキ

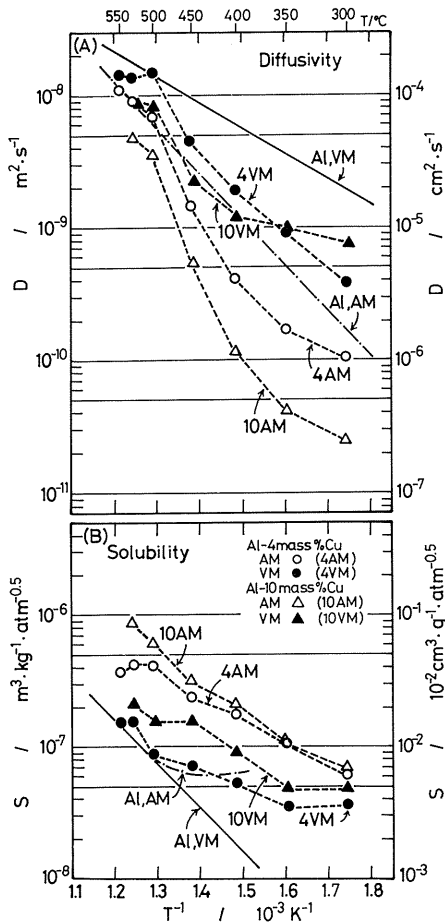


Fig. 6 Diffusivity (A) and solubility (B) of hydrogen in Al-Cu alloy.

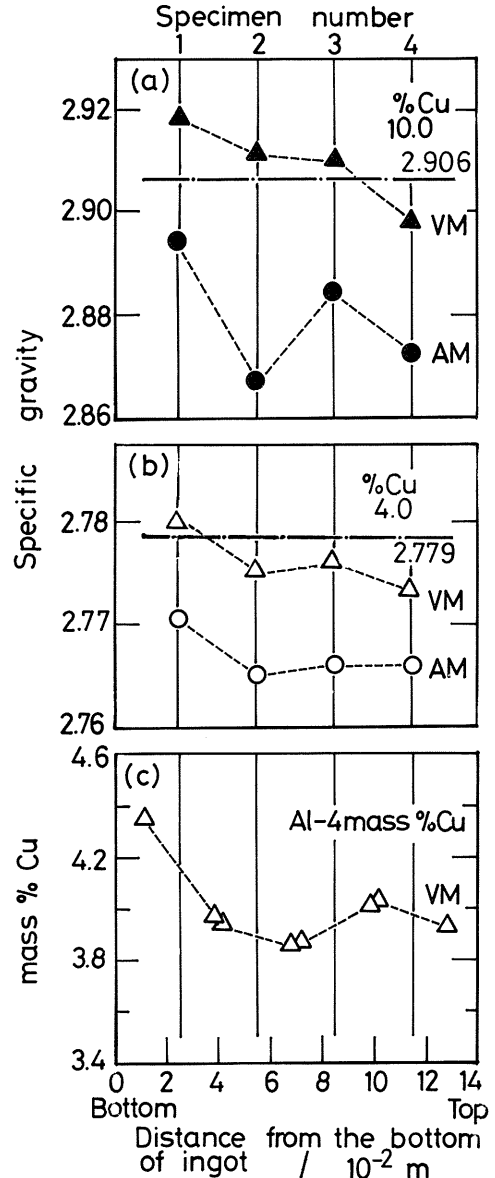


Fig. 7 Specific gravity of Al-10 mass%Cu alloy (a) and Al-4 mass%Cu alloy (b), and the distribution of copper in the VM ingot of Al-4 mass%Cu alloy (c).

メデス法によって測定し、鋳塊底部からの距離に対してプロットしたものである。いずれの合金においてもVM鋳塊の比重の平均値は各々のCu濃度(4.0および10.0 mass%)に対して求めた計算値(一点鎖線)とほぼ一致している。これに対してAM鋳塊の比重はVM鋳塊のそれに比べて明らかに低い値を示している。VMとAMとの間のこのような比重差はAM鋳塊の大気中での凝固の際に試料内部にとりこまれた水素気泡(ポイド)とか収縮孔(ポロシティ)等の铸造(ガス)欠陥の存在を

示唆するものである。なお、全ての鋳塊底部において大きな比重を示す点については次のように考えられる。

Flemings⁴⁾らは一方向凝固させたAl-4.6 mass% Cu合金の鋳塊底部(凝固開始端)でCu濃度が約5.0%に増加することを見出し、これがデンドライト間隙への液相の流れこみにもとづく逆偏析のために生ずることを、固相中のCu濃度分布の計算値と実験値の一致により確認した。Fig. 7(c)に示したAl-4 mass% Cu合金のVM鋳塊中のCu濃度分布はこの試料の比重変化とよく

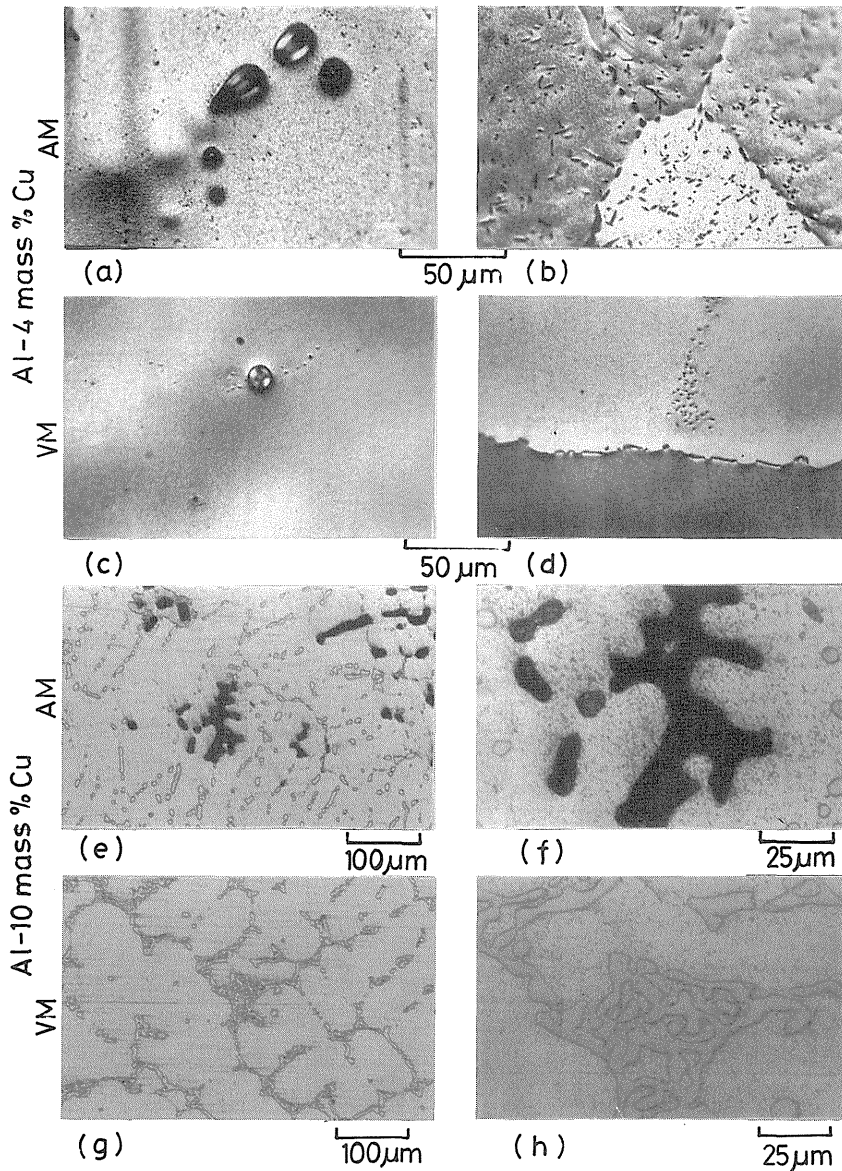


Photo. 1 Microphotographs of Al-Cu alloys.

対応しており, Flemings らの実験結果とも大体一致していることから, 本実験で認められた铸塊底部での比重の増加は凝固開始端での逆偏析にもとづく Cu 富化によるものと推定できる。

Photo. 1 は各铸塊の横断面の光学顕微鏡写真を示したものである。Al-4mass% Cu 铸塊の横断面はバフ研摩後, 過塩素酸 (10%) エタノール溶液で電解研摩を行い, Al-10mass% Cu 铸塊の横断面はバフ研摩後, 10%水酸化ナトリウム溶液中で90sec 腐食を行った。(a), (b)はAl-4mass% Cu, AMの別視野同倍率の写真で(a)に示されるように場所によっては直径20 μ m程度の球状気泡が多数存在する。一方, (c), (d)は同合金, VMの別視野同倍率のもので(c)に示すようにわずかの気泡がごく一部に認められる程度である。AMとVMを比較して気泡量の差は明らかである。つぎに, (e), (f)はAl-10mass% Cu, AMの同視野別倍率の写真で連続した粒状の共晶 θ 相以外に過飽和水素が凝固収縮の助けをかりて放出されて生じたと思われるポロシティーが数多く存在する。一方, (g), (h)は同合金, VMの同視野別倍率のもので連続した大きな共晶 θ 相のみみられるだけでポロシティーは全く存在しない。この場合もAMとVMを比較してポロシティー量の差は明らかである。

4. 考 察

Al, VM を基準として認められたAl-Cu合金中の水素のDの減少とSの増加の原因としては, まず水素の移動を妨げるようなトラップサイトの存在が挙げられる。このトラップサイトを(A) Cu添加によるものと(B) 铸造欠陥によるものに分けて考える。(A)としては① 固溶体中のCu原子, ② 測定中に析出する θ 相(CuAl₂, 安定析出相)そしてAl-10mass% Cu合金の場合はさらに③ 凝固時にすでに形成されている共晶 θ 相が考えられる。一方, (B)としては④水素気泡, ⑤ポロシティー等のガス欠陥が考えられる。

Fig. 6の4VMのD, Sが500℃以上でAl, VMのD, Sに大体一致することおよびAl-Cu合金の α 固溶体の500℃における溶解度限が約4mass% Cuであることを考慮すると, 4VMの500℃以上において唯一考えられるトラップ因子①固溶Cu原子はDの減少とSの増加に対してほとんど寄与しないことがわかる。

Al-Cu合金の時効析出物としてはGPゾーン, 中間

相(θ'' , θ')および安定相(θ)があるが, ガス抽出の実験は300℃以上で数時間以上の加熱を行うためにこの条件で存在できる析出相は安定相(θ)のみである。従って, Dの解析において重要な各抽出段階の後半ではその抽出温度における安定相(θ)の平衡析出状態が常に保持されるものと思われる。Dが抽出前の析出状態とは無関係に抽出温度によって決定されるならば, 温度低下すなわち α 固溶体中のCu濃度の低下とともにトラップ因子②安定析出相(θ)の量が増加することによってDが減少することになる。Fig. 6の4VMにおける500℃以下のDの減少はこのように理解される。

つぎにFig. 6の4AMと10AMについて考察する。これらの試料内部にはFig. 7の比重測定結果から多くのガス欠陥の存在が予想され, 事実4AMではPhoto. 1(a)に示されるようにトラップ因子④の水素気泡が多数存在し, 10AMではPhoto. 1(e), (f)に示されるようにトラップ因子⑤のポロシティーが多量に含まれている。これらAM試料中の水素気泡またはポロシティー等ガス欠陥の存在はDの減少とSの増加の主原因であると考えられる。

10VMはPhoto. 1(g), (h)に示すようなネットワーク状の共晶組織を有している。Fig. 6において10VMのDが400℃以上の温度領域で4VMのそれより低い値を示す理由は10VMの場合には4VMに対するトラップ因子②析出 θ 相のほかにトラップ因子③共晶 θ 相が存在するためと思われる。しかしながら, 350℃以下の低温領域においては10VMのDの減少はゆるやかとなり4VMのDと交差する。すなわち, 350℃以下ではそれ以上の温度領域に比較して拡散のためみかけの活性化エネルギーが低下する傾向がある。この傾向は4AM, 10AMにおいても認められる。従って, 低温部では θ 相またはガス欠陥によるトラップ効果にもとづくDの減少に対して, 相対的にDの増加をもたらすような別の拡散過程がより支配的になることを示している。

一般に体拡散に比較してより速い拡散経路としては表面, 粒界, 転位などが考えられており, これらの高速拡散が低温領域でより顕著になることが知られている^{5), 6)}。また, 最近Ihle⁷⁾らはアルミニウム中のトリチウムの透過実験を25~250℃の温度範囲で行って透過係数の温度依存性を検討した結果, 150℃以上では体拡散が透過過程を律速するのに対して, 150℃以下では粒界拡散の影響によって高温領域の外挿値よりも大きな透過係数が得られたことを報告した。本実験の場合はAl-

Cu合金中の析出または共晶の θ 相とマトリックスとの境界面での界面拡散の影響が、トラップ効果によるDの減少の一部を打消す形で、約350℃以下の低温部のDの値に現われたものと思われる。特に、Fig. 6の10VMにおける350℃以下の相対的なDの増加の原因はPhoto. 1(g)に示されるような共晶 θ 相のネットワーク状組織の存在にあると思われる。

最後に、Al-Cu合金のSの大小関係と温度依存性については上述のDに対する説明と対応してつぎのように理解することができる。各種のトラップ因子によって生ずる水素のトラップ効果はSの増加をもたらす。低温になると θ 相とマトリックスの界面拡散がより重要となるためにSの増加の一部が打消されてトラップ効果が小さくなるものと思われるが、定量的な解釈のためには特に水素のトラップ機構に関して更に詳細な研究が必要である。

5. 結 言

Al-4mass% CuおよびAl-10mass% Cu合金の大気溶解および真空溶解試料中の水素の拡散係数(D)と溶解度(S)を300~550℃の温度範囲で測定し、純アルミニウム中の水素のDおよびSと比較検討して次の結論を得た。

- (1) 真空溶解により作製したAl-Cu合金では純アルミニウムに比較してDの減少とSの増加が認められた。その原因としてCu添加にもとづく水素のトラップ効果が予想された。Al-4mass% Cu合金のソルバス温度(約500℃)以下では『抽出途中で析出した安定相(θ)』、さらにAl-10mass% Cu合金の場合は『凝固時にすでに形成されている共晶 θ 相』が水素の主なトラップサイトになる。
- (2) Al-Cu合金の大気溶解試料内部には凝固時に形

成された『水素気泡』および『ポロシティ』が多数観察された。これらのガス欠陥は水素移動に対して有力なトラップサイトになるため、大気溶解の場合には真空溶解試料に比較してDの減少とSの増加が生じる。

- (3) 350℃以下の低温領域において、析出または共晶 θ 相とマトリックスとの界面拡散にもとづくと思われるDの相対的な増加(アレニウスプロットの上方向へのずれ)がみられた。

最後にAl-Cu合金の化学分析にあたって栃木フソ-K.K.の斎藤允男氏および住友軽金属K.K.の吉田政博氏の御協力を得たことを記して深く感謝の意を表します。

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) 市村稔, 今林守: 日本金属学会誌, 44 (1980) 1045.
- 3) 今林守: 茨城大学工学部紀要, 9 (1971) 1.
- 4) M.C. Flemings and G.E. Nereo: Trans. AIME, 242 (1968) 50.
- 5) P. G. Shewmon: *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, (1963) 164.
- 6) 日本金属学会編: 新版, 転位論(その金属学への応用), 丸善, (1971) 301.
- 7) H. Ihle, U. Kurz and G. Stöcklin: Proceedings of the international conference on radiation effects and tritium technology for fusion reactors held at Gatlinberg, Tennessee, October (1975), Conf. No-75089.