

## シルミンの改良及び擴散効果に及ぼす 水素瓦斯の影響 (第7報)

### Effects of Hydrogen Gas on the Properties of Modification and Mutual Diffusion. (7th Report)

岩村 霽 郎 (Harero IWAMURA)  
鹽 田 信 雄 (Nobuo SHIOTA)

Although it has been reported on the effects of hydrogen gas on the mechanical, chemical and physical properties in our papers up to date, moreover, it is expected that the effects of hydrogen gas on the modification of Al-Si alloy and the mutual diffusion between aluminium and thorium is the inneglegible problems from the points of view of mechanical and casting properties. And so we carried out the experiments by means of  $\beta$ -ray counter.

The results obtained are summarized as follows;

1. It is recognized some promotive action for the modifying effects of Al-Si alloy.
2. The molecular hydrogens deposited crystal boundary are effective for the mutual diffusion in the crystalline solid.
3. Especially, the velocity of diffusion are remarkably slow in the molten state.

#### I 序 言

アルミニウム及びその合金中に含有される気体中でその機械的、化学的並びに物理的諸性質に特に顕著な影響を与えるものが水素瓦斯であることは今迄に数次の論文に於て詳述してきたのであるが、就中、機械的性質及び鑄造性に關聯してシルミンの改良及び擴速効果についての水素瓦斯の影響が等閑視され難い一面を有してゐると想はれたので此処に總括して報告する次第である。

#### II 実験装置及びその方法

a) Si 約 13% を含む Al-Si 合金の組織を改善して機械的性質を優秀ならしめる所謂、改良合金シルミンは一般に少量の金属アルカリ又は塩類を添加して精製せられる。此の場

合の改良剤として  $NaF$  及び  $KCl$  の等量混合したものを使用して、他の報文で記述せる如く、 $K$  の  $K^{40}$  が  $\beta$  線の自然放射性を有することから  $\beta$  線用計数管によつて残存した  $K$  の検出を行ひ改良後に於ける  $K$  及び  $Na$  の挙動と水素瓦斯の影響に就き顕微鏡的観察と併行して検討を加へて見た。実験装置並びにそれに依つて  $10^{-3}mg$  程度の  $K^{40}$  の微量検出の可能性等については前述の論文に詳述されてゐる。<sup>(2)(3)</sup>

b) 計数管を利用して、固体及び熔融アルミニウム中への  $Th$  の拡散速度を求める試みは既に著者等に依つて行はれた所である。即ち  $Th$  は一般に  $ThO_2$  の型で存在してゐるが自然放射性元素崩壊系列から見ると、 $M_3Th_2$  は元素の状態にある筈である。即ち  $ThO_2$  から  $Th$  が崩壊して  $M_3Th_1$  になるときに  $\alpha$  粒子を放出するが、そのときの反動で  $M_3Th_1$  は  $0$  との結合をふり切つて  $\alpha$  粒子と反対の方向に飛出すことになるから  $M_3Th_1$  の  $\beta$  崩壊から出来る  $M_3Th_2$  も元素の状態にある筈である。之を  $2000^\circ$  以上の高温に数分保持して崩壊生成物を蒸発除去した後少くとも一週間位の時日を経過して測定を始めることが測定強度を大きくする点からも又測定誤差を少なくする上からも好都合であることが知られてゐる。<sup>(4)</sup> 供試料は過塩素酸、無水醋酸系溶液によつて電解研磨し、 $Th$  は濃硝酸に溶解して  $Th(NO_3)_4$  として被拡散試料面に塗布する。この場合にアルミニウムは  $HNO_3$  に侵されない。拡散恒数は Gauss の誤差積分を使用した次式に依つて求められる。

$$\frac{C_x}{C_0} = 1 - \phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

此処に  $C_0$  :  $Th$  との接触面に於ける濃度。

$C_x$  : 試料との接触面から  $x$  の距離の濃度。

$D$  : 拡散恒数,  $t$  : 時間

濃度と  $Th$  の計数値の間には明らかに比例的關係が成立するから上式の  $C_0$  及び  $C_x$  にその時の記録値を記入しても差支へない。

### III 実験結果

a) 水蒸気を改良前に  $850^\circ$  の熔融試料中に吹込んだものと然らざる試料について夫々改良剤を 4% 及び 6% 添加して 7 分後に  $750^\circ$  で金型に鑄込んだ時の顕微鏡組織を図 1, 2 及び 3 に示す。図 3 は改良前の組織を示したものである。即ち残留  $Na$  及び  $K$  は水素瓦斯によつて初晶アルミニウム固溶体に於けるデンドライトの発達を抑制すると共に共晶  $Si$  を微細化せしめる傾向が認められる。改良剤を投入しない場合には水素瓦斯は何等改良効果には与らない。計数管による測定結果から、20g の試料中残存するカリウムの量を計算すると Table, 1 の如き値がえられる。之等は何れも  $K$  の絶対値と考へることには可成り疑問がもたれるが少くとも定性的な比較値として見る事が出来る。尙 Table, 2 はシルミン中の残留  $Na$  に就いて今迄に知られてゐるものの一例を掲示したものである。<sup>(5)</sup>

Table, 1 及び顕微鏡写真から知られることは水素瓦斯が熔液中に多量存在するときは、改良剤がその半量程度でも充分  $K$  或ひは  $Na$  が試料中に留つて改良効果に寄与する傾向の認められることである。Table, 3 は夫々の場合の機械的強度を示したものであり、事実始ど改良シルミンと同程度の機械的性質(引張り強さ)を示してゐることが判る。

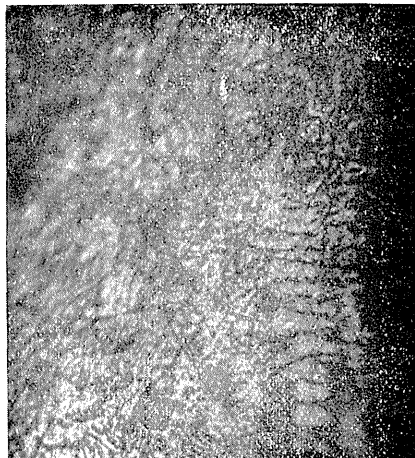


Photo. 1.  $\times 400$   
Silumin

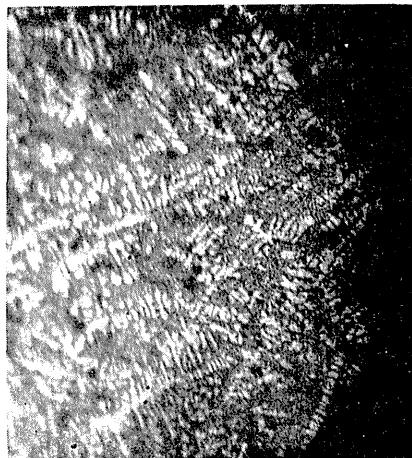


Photo. 2.  $\times 130$   
Silumin including hydrogen gas.



Photo. 3.  $\times 400$   
Unmodified Structure.

Table. 1.

Kind	Pottasium% Total Pottasium	Residual K (Calculated value)
Pure Silumin	6 %	about 0.25g
Silumin including hydrogen gas	4 %	" 0.175g

Comparative values in which treating temperature is at 850° for about 7min.

Vers. Nr.	Versuchszeit min.	% Na Mittelwerte
102a	5	0.014
97, 102	10	0.017
92	20	0.014
99, 101	30	0.011
98, 100	60	0.0095

Table. 2. A. Einfluss der Versuchszeit. Material; Vered. Silumin. 0.3% Na-Zusatz, Einwage 50g, Temperatur 900°C, Erwärmung bis zur Versuchstemp. rd. 10min.

Behandlung	Veredelt	Unveredelt
	Na-Gehalt in%	
1. Natrium-Metall	0.005~0.011	
2. Natriumfluorid und Natrium chlorid	0.004	
3. Natrium-Karbonat	0.004~0.0087	
4. Natrium-Sulfat		0.001 ~0.002
5. Natrium-Chlorid		0.002
6. Silumin-Massel unveredelt		0.0001~0.001

Table 2. B. Natriumbestimmung an Silumin-Proben.<sup>(5)</sup>

Table 3.

Mech. Property.	Tensile Strength. (Kg/mm <sup>2</sup> )
Kind	
Pure Silumin	22
Silumin including hydrogen gas	20~21
None Modified.	14

Relation between tensile strength and various specimens.

b) 水素瓦斯の介入による拡散速度への影響を次の場合について比較検討して見た。

① 焼鈍単結晶板 (bicrystal) 及び約 15% 程度の冷間加工を施せる単結晶試料についての拡散。

② 多結晶鑄造試料についての拡散。

③ 熔融状態での拡散, 及び④真空熔融状態での拡散の四項目である。固体状態では拡散所要時間は 600°, 18hrs. であり, 熔融状態では何れも 750°, 2.5hrs. であつた。尚③の実験は約 10<sup>-2</sup> cm Hg 程度の真空中で試料温度を上昇せしめ試料が熔融した時に真空を破つて所定の実験を行つたものである。融解時に真空が悪くなるのでその時期は判別出

来る。以上は真空溶解を行ふことによつて水素瓦斯が試料中から逃散することを防止する為であり, 且つ熔融状態に達する迄の真空保持は, 拡散層に於ける酸化被膜の形成を可及的に除去する為のものである。④も凡そ 10<sup>-2</sup> cm Hg 程度の真空中で連続的に所定時間の拡散を行ひ, 脱ガス効果との関係性について検討を加へたものである。

Fig. 1 及び 2 は夫々の場合に於ける計数値と拡散深度の関係

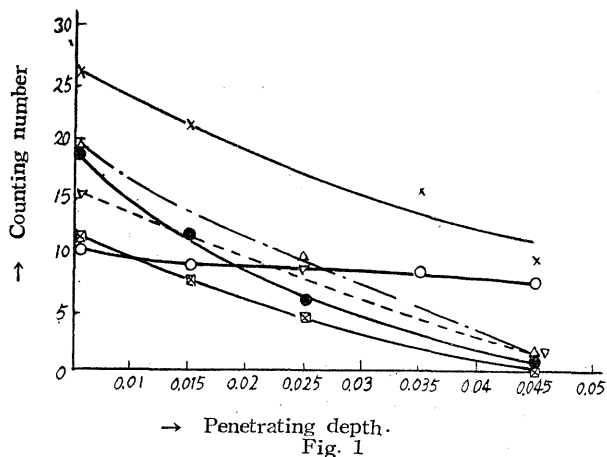
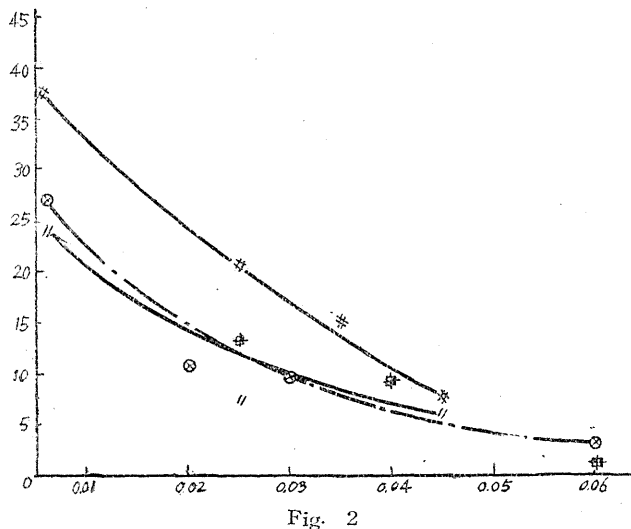


Fig. 1



曲線を示したものであり、Fig. 3は各々の場合に於ける拡散恒数を表してゐる。アルミニウム中へのThの拡散が主として粒界拡散であることは既に著者等によつて指摘された所であるが<sup>(4)</sup>焼鈍された巨大結晶中への異種金属の拡散は水素瓦斯の多量含有に依つて一般に速い傾向が認められる。之は分子状水素が粒界に析出して粒界の中及び一種の格子欠陥を増大せしめる為であると考へられる。引張変

形を与へられた単結晶試料での拡散は比較的水素含量の少い純アルミニウムでは上述の試料よりも寧ろ拡散速度は大きい。水素含有試料では、その焼鈍巨大結晶の拡散には及ばないが可成り拡散速度の高いことが認められる。Table. 4は便宜上、Fig.3の各条件下に於ける拡散恒数の比較値を取纏めて表示せるものである。即ち加工に依つて拡散速度の増大すること、(主に再結晶による原子の位置交換過程)及び粒界内の水素が主として欠陥格子の充填作用に寄与する固溶水素原子であることを上述の実験は裏付ける一例とも考へられる。<sup>(6)(7)</sup>何故ならば格子欠陥の存在は拡散形式に於ける代表的な位置を占めてゐることが今迄に知られてゐる。多結晶試料でも粒界拡散

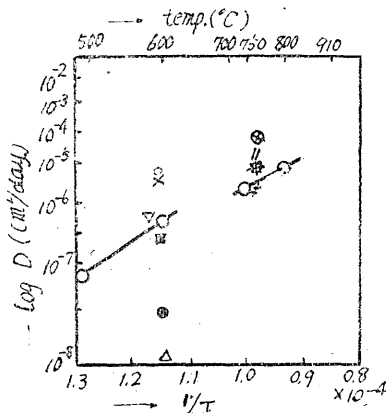


Fig. 3

Table. 4.

Diffusion Coefficient		Diffusion Coefficient	
Kinds	cm <sup>2</sup> /day	Kinds	cm <sup>2</sup> /day
Bicrystal of pure aluminium	4.32 × 10 <sup>-8</sup>	Polycrystalline state including hydrogen gas.	7.7 × 10 <sup>-6</sup>
Bicrystal of aluminium including hydrogen gas.	9.72 × 10 <sup>-6</sup>	Pure aluminium in molten state	6 × 10 <sup>-5</sup>
Rolled single crystal of Pure aluminium.	9.72 × 10 <sup>-6</sup>	Aluminium including hydrogen gas in molten state.	6 × 10 <sup>-6</sup>
Rolled single crystal of hydrogen included one.	3.6 × 10 <sup>-7</sup>	Aluminium in the condition of vacume melting.	7.44 × 10 <sup>-5</sup>
Polycrystal of Pure aluminium. as cast.	about 10 <sup>-3</sup>	Aluminium including hydrogen gas in the above condition.	4.49 × 10 <sup>-5</sup>

Relation between the velocity of mutual diffusion and various specimens.

に於ける水素瓦斯の影響が明瞭に認められる。

次に Fig. 2 及び 3 から判明する如く異種金属が熔融アルミニウム試料中に拡散する場合、水素の存在が拡散速度を遅退せしめる現象は甚しい。之は熔湯の流動性を悪化せしめることと、密接な<sup>(3)</sup> 関聯性を有してゐるものと考へられる。尙真空熔融試料に於ても水素の影響が認められ、純アルミニウムの熔融試料に於ける拡散恒数よりも低い値を示してゐる。それでも水素含有試料の熔融試料よりも顯著に増加してゐることは一面、脱ガス効果を良好ならしめた結果と考へられるが未だ完全ではないことが認められる。之は今迄数次の論文で繰返し述べた如く試料中に於ける分子状水素の集団が真空熔解に依つて仮りに殆どが大氣中に逃散消滅せしめられたとしても尙或る種の化学的結合様式を保つて強固に試料中に残存する原子状水素の影響を考慮外にすることは出来ない結果であらうと想はれる。

#### IV 総 括

水素瓦斯の介入に依つて、シルミンの改良効果には或る程度の改善(促進)作用が認められるが、異種金属がアルミニウム中に拡散する場合特に熔融状態での拡散に対しては水素瓦斯の存在は極めて悪影響を与へるものであることが知られる。擲筆するに当り、著者等の一人に依つて行はれた真空放電抽出法による実験に於ては、水蒸気吹込試料(30sec.)<sup>(9)</sup> 及び地金(99.9% $\leq$ )の真空抽出試料間には 100g 中 21.5c.c 及び 12.8~15c.c 程度の水素瓦斯抽出差の認められてゐることを附言して置き度い。

(昭和27年3月15日受付)

#### 参 考 文 献

- (1) 岩村, 塩田: 應用物理 18 (1948) 251,  
金属学会誌 14 (1950) 65 No. 3 35 No.6, No. 11, 16  
15 (1951) No.9, etc
- (2) 森永, 塩田: 金属学会誌 14 No.6 (1950) 42,
- (3) 塩 田: 茨大研究報告 3 (1950) 117
- (4) 森永, 塩田: 金属学界誌 14 No. 11, (1950) 6,
- (5) E. Scheuer: Zeit. Metallk., 25 (1933), 139, 157
- (6) H. Iwamura & N. Shiota: J. Phys. Sec. Japan 6 (1951) 227
- (7) 塩 田: 茨大研究報告 4 (1951) 131
- (8) ①の 14 No. 6 (1950) 35
- (9) 岩 村: 金属学会誌 7 (1943), 508