

# 大気中で保持したアルミニウム溶湯中の平衡水素濃度\*

今 林 守, 富 田 耕 平

## Equilibrium concentration of hydrogen in aluminium in the ordinary atmosphere.

Mamoru IMABAYASHI, Kohei TOMITA

**Abstract:**— Studies were made on the variation of hydrogen concentration in molten aluminium with holding time. Pure aluminium was melted under various melting conditions and some molten baths different in initial concentrations of hydrogen were obtained. The hydrogen ion concentrations of the molten metals were measured at regular intervals being held in the ordinary atmosphere.

The results of the experiment were summarized as follows: Equilibrium concentration of hydrogen widely varied with melting conditions and it did not correspond to a linear function of partial pressure of water vapor in the atmosphere.

The following conclusions were drawn from the above results of the experiment.

(1) The rate of hydrogen evolution from the molten metal depended upon the diffusivity of hydrogen through the oxide film.

(2) Equilibrium concentration of hydrogen was varied with hydrogen diffusivity and water vapor permeability through the oxide film as well as with the thickness of the film.

### 1. 緒 言

アルミニウム溶湯の水素溶解度については、多くの研究があり、それぞれ異なる値が報告されている。<sup>1-8)</sup> これらのうち現在、妥当な値として認められているのは、Baukloh と Oesterlen<sup>5)</sup> および Ransley と Neufeld<sup>8)</sup> によるものである。この両者は大体において一致しているが、いずれも Sicverts の装置<sup>9)</sup> を用いて、あらかじめ脱ガスしておいた溶湯が所定圧力の水素ガス雰囲気下で吸収する水素量を測定する方法により求められたものである。Ransley らはアルミニウム溶湯の水素溶解度 (S) に関して、つぎの実験式を与えている。

\*本論文は軽金属, 16 (1966) 175 に発表した。

$$\log(S) = -\frac{2760}{T} + \frac{1}{2} \log P_{H_2} + 1.356 \dots\dots\dots (1)$$

アルミニウム溶湯を大気中で保持した場合の平衡水素濃度を(1)式から求めるには、溶湯を包む雰囲気の中の水素分圧( $P_{H_2}$ )を知る必要がある。 $P_{H_2}$ はアルミニウムと大気中の水蒸気との反応により生ずる水素に起因するものであるが、この場合の反応は一般に下記のよう考えられている。



Ransley<sup>10)</sup>らは大気中の水蒸気分圧( $P_{H_2O}$ )と $P_{H_2}$ が直接結びつくものと考えて、アルミニウム溶湯の大気中における水素濃度〔H〕に関して下記の式を示している。

$$〔H〕 = K \sqrt{P_{H_2O}} \dots\dots\dots (2)$$

ところで、アルミニウムと水蒸気との反応は、両者の接触が保たれる限り、発生する水素の圧力とはほとんど無関係に進行する性質のものであるが、両者の接触には、酸化皮膜中のアルミニウムイオンの拡散速度および酸化皮膜の水蒸気透過性が関係する。また発生した水素の大気中への放散は、酸化皮膜の水素拡散係数に支配される。したがって、酸化皮膜の溶湯側の水素圧力と大気中の水蒸気分圧とは一義的な関係にはないと考えられる。すなわち(2)式において、平衡定数(K)は酸化皮膜の状態により著しく変動すると考えられる。

以上のように、Ransleyらによる(1)式あるいは(2)式は、アルミニウム溶湯の大気中における平衡水素濃度に関して、その温度および水蒸気分圧依存性を傾向的に示すものとして参考になるが、これらの式から平衡水素濃度を定量的に決定することは困難である。したがって平衡水素濃度を知るには、大気中で保持した溶湯中の水素濃度を実際に測定する実験を行なう必要がある。アルミニウム溶湯の大気中における水素濃度についての報告も多く見受けられるが、溶湯保持時間との関連において行なわれた実験は見当らないようである。

著者らは、溶解条件を変えてそれぞれ異なる水素初濃度を与えた5種類のアルミニウム溶湯について、溶湯保持時間による水素濃度の変化を追跡する一連の実験を行ない、従来認められている溶湯温度および雰囲気中の水蒸気分圧のほかに、酸化皮膜の状態(溶解条件により変化する)が平衡水素濃度に顕著な影響を与えることを明らかにした。

## 2. 実験方法

溶解条件を異にする純アルミニウム溶湯を大気中で750°Cに保持しながら、所定保持時間毎にガス量測定試料を採取した。採取した試料中の水素量を測定することにより、溶湯保持時間の経過にともなう溶湯中の水素濃度の変化状態を知り、各溶解条件毎に平衡水素濃度を求めた。

### 2.1 溶解

99.99%の純アルミニウム地金をアルミナルツボ(52mmφ×130mm)を使用してTable 1に示す条件により溶解した。

高周波炉による真空溶解は下記の手順によった。真空槽内を $1 \times 10^{-4}$ mmHgまで排

Table 1 Melting conditions of the melts.

Mark	Furnace	Atmosphere	Treatment	Weight of charge (g)	Temperature of melt (°C)
RA-S	Resistance furnace	Ordinary atmosphere	Steam blowing	500	750
RA			None	400	
HA-S1	High frequency induction furnace	Ordinary atmosphere	Steam blowing	500	
HA-S2				500	
HA-1			None	480	
HA-2				483	
HV-1			Vacuum	None	500
HV-2	650				

気した後、装入地金を徐々に加熱してガスを除きながら溶解した。つぎに溶湯温度を 900 °C に上げ、地金の溶湯時に一旦低下した真空度が  $1.5 \times 10^{-4}$  mmHg に回復するまで、この温度で 2hr 保持して溶湯中のガスを除去した。

水蒸気吹き込み処理は内径 6mm の銅製ランスにより 30sec 行なった。ただし HA-S2 の溶湯については、吹き込み直後の試料採取に失敗したため、さらに 30sec の吹き込みを 2 回行なったので、合計 90sec 吹き込んだことになる。

地金の溶解過程および試料採取のための溶湯保持過程における雰囲気中の水蒸気分圧は HA-2 の場合に 8~9mmHg を示したほか、いずれも 4~5mmHg の範囲であった。

2.2 試料の採取および調製

Table 1 に示す条件で溶解した溶湯を大気中で 750°C に保持しながら、所定保持時間毎に Fig. 1 に示す銅製金型に鋳込んでガス量測定試料とした。試料の鋳込みに際しては、

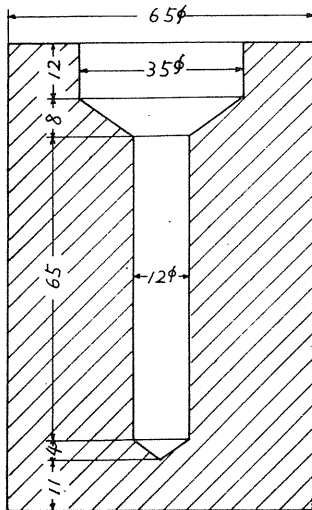


Fig. 1 Copper chill mould.

表面の酸化皮膜を故意に破ることなく、またできるだけ溶湯に動揺を与えないように、ルツボから直接傾注した。えられた試料棒の重量はそれぞれ約 50g であった。なお HA-2 の溶湯からの試料採取には、Fig. 2 に示す水冷金型を使用した。この金型によれば、溶湯に動揺を与えることなく、また表面の酸化皮膜を不必要に破ることなく、試料を採取することができる。またアスピレータの吸引圧力を適当に調整することにより、常に一定重量の、取縮孔のない健全な試料棒を採取することができる。この場合の試料棒の重量は 20g である。したがって、Fig. 1 の金型を使用する場合に較べて、同じ量の溶湯から採取しうる試料棒数は 2 倍以上になる。

これらの試料棒から、“dry-turning”により 9mm

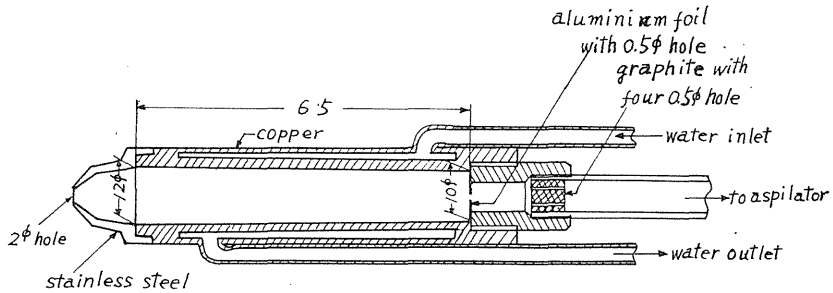


Fig. 2 Water cooled copper mould.

$\phi \times 25\text{mm}$  のガス量測定試料を作成した。各試料棒から上記寸法の試料を2本づつ作製することができる。試料の切削条件を Table 2 に示す。

Table 2 Cutting condition of specimen.

Experiment	Cutting speed (m/min)	Feed (inch/rev.)	Depth of cutting (mm)	Cutting fluid
Former exp.	18.4	1/224	5/100	None
Present exp.	29.7	15/10000	5/100	None

### 2.3 水素量の測定

前記のようにして調製した試料について、真空固相抽出法<sup>11,12)</sup>により含有ガス量を測定した。ガスの抽出条件は  $600^\circ\text{C} \times 120 \sim 140\text{min}$  である。

アルミニウムから抽出されるガスの80~90%は水素であるとされているが、<sup>13)</sup>二三の試料について、パラジウムにより水素を分離測定した結果は Table 3 に示すように、91~93%が水素であった。したがって、以後抽出ガス量をもって水素量を表わすことにする。

Table 3 Rate of hydrogen in extracted gas.

Total gas extracted (cc)	Other gases (cc)	Hydrogen (cc)	Hydrogen (%)
0.0228	0.0017	0.0211	93
0.0225	0.0018	0.0207	92
0.0209	0.0018	0.0191	91

固体試料中のガス量を真空抽出法により測定する場合は、試料の表面吸着ガスを一緒に測定することになるので、あらかじめ試料表面の調製条件に対応する表面吸着ガス量を測定しておき、抽出ガス量から差し引く必要がある。

$10^{-4}\text{mmHg}$  の真空中で溶解鋳造した試料の表面を切削したのち、さらに  $10^{-5}\text{mmHg}$  の真空中で  $620^\circ\text{C} \times 10\text{hr}$  脱ガスし、本実験の試料と同じ切削条件で表面を調製したものについて、表面吸着ガスを測定した結果は  $(3.4 \sim 3.6) \times 10^{-4}\text{cc/cm}^2$  であった。この値は著者らが先に報告した値<sup>14)</sup> ( $5 \times 10^{-4}\text{cc/cm}^2$ ) より少なくなっている。この理由は、本実験

における試料の切削条件が前報の場合と異なること, および試料の脱ガスをより完全にしたことによると考えられる。Table 2 に前報および本実験における切削条件を示す。

したがって本実験では, 抽出ガス量から表面ガスとして  $3.5A \times 10^{-4}$  cc を差し引いたものを水素量とした (A は試料表面積)。

水素量の測定は各試料棒について 1 ~ 2 回行なった。

### 3. 実験結果

実験結果を Fig. 3 に示す。平衡水素濃度は, 保持条件が同じであっても, 溶解履歴によって異なることがわかる。なお平衡水素濃度と大気中の水蒸気分圧との間には, 本実験の範囲 (水蒸気分圧 4~9mmHg) では, 関連性は認められなかった。以上のほか, さらにつきのようなことがわかる。

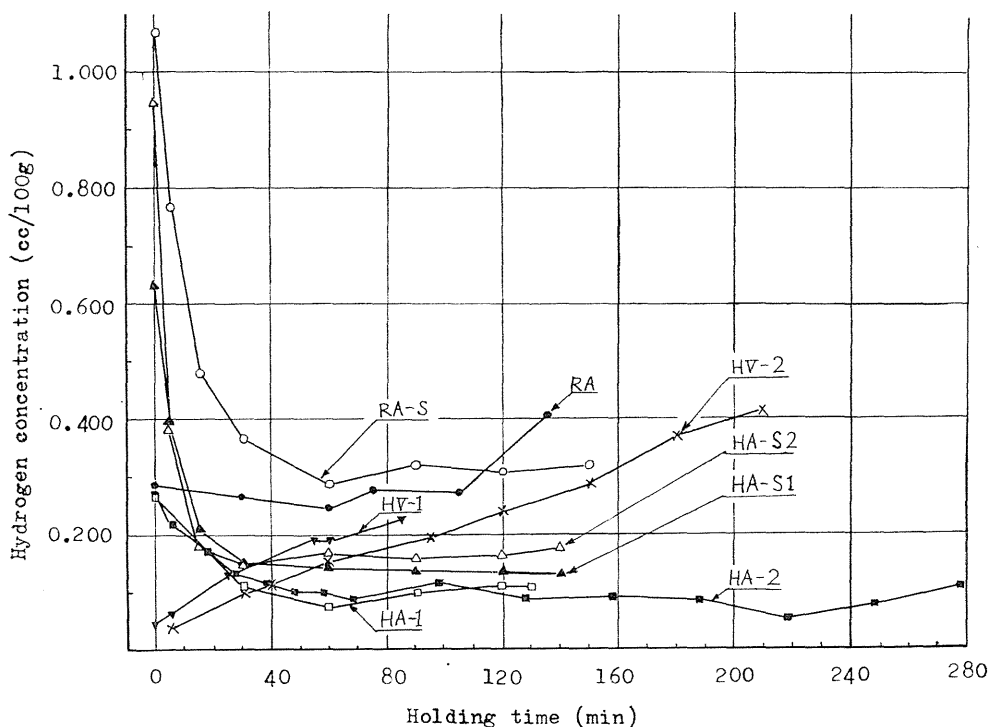


Fig. 3 Variation of hydrogen concentration in molten aluminium with the passing of holding time.

- 抵抗炉と高周波炉では, 高周波炉を用いた場合の方が早く平衡に達し, しかも低い平衡値を示す。
- 水蒸気を吹き込んだ場合は, 吹き込まない場合より高い平衡値を示す。
- 真空溶解した溶湯は大気溶解した溶湯よりも平衡値に達するまでの時間が長く, しかも高い平衡値を示す。

#### 4. 考 察

溶湯の保持条件が同じであれば、前記(1)式あるいは(2)式から、少なくとも同じ溶解炉に関する限り、平衡水素濃度は同じであろうと予想された。実験結果が予想と一致しないのは、溶湯と雰囲気との界面に存在する酸化皮膜の水素拡散係数、あるいは水蒸気透過性が溶解履歴により異なるからではないかと考えられる。以下にこのような観点から実験結果を検討してみる。

溶湯の脱ガスあるいはガス吸収が、溶湯と大気との界面(主として酸化皮膜)をとおしでのガスの拡散により律速される場合には、次式が成り立つ。

$$\frac{At}{V} \left( \frac{D}{\delta} \right) = \ln \left( \frac{C_0 - C_s}{C - C_s} \right) \dots\dots\dots (3)$$

ここに

$A$  : 界面の面積 (cm<sup>2</sup>),  $t$  : 時間 (sec)

$D$  : 界面のガス拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec)

$V$  : 溶湯の体積 (cm<sup>3</sup>)

$\delta$  : 界面の厚さ (cm)

$(D/\delta)$  : ガス移動係数 (cm/sec)

$C_0, C, C_s$  : 溶湯中のガス濃度 (cc/100g S.T.P.), それぞれ初濃度, 溶湯保持  $t$  sec 後の濃度および平衡濃度を示す。

したがって、溶湯中のガス濃度と溶湯保持時間との関係は次式で表わされる。

$$C = (C_0 - C_s) \exp \left[ - \frac{At}{V} \left( \frac{D}{\delta} \right) \right] + C_s \dots\dots\dots (4)$$

ところで、アルミニウム溶湯を大気中で保持する場合、大気中の水素分圧は0と考えられるから  $C_s=0$  になるはずである。しかし実際には  $C_s$  が0にならないのは、一方で、酸化皮膜に存在すると考えられる亀裂や小孔を通して界面の溶湯側に侵入してくる大気中の水蒸気がアルミニウムと反応して生ずる水素を、溶湯が吸収するからである。反応の結果生じた水素は、酸化皮膜および溶湯の表面張力のため、局部的にかなりの高い圧力になるはずであるから、溶湯の水素吸収速度は、溶湯中の水素濃度とは無関係であり、界面の水素拡散係数および水蒸気透過性によって決定されると考えられる。したがって溶湯保持期間を通して、界面の厚さ、水素拡散係数および水蒸気透過性が変化しないとすれば、溶湯の水素吸収速度は常に一定であると考えてよい。

一方脱ガス速度 ( $v_a$ ) は、大気中の水素分圧を0と見なすと、 $C_s=0$  となるから、(4)式より

$$\begin{aligned} \frac{A}{V} v_a &= -C_0 \frac{A}{V} \left( \frac{D}{\delta} \right) \exp \left[ - \frac{At}{V} \left( \frac{D}{\delta} \right) \right] \\ \therefore v_a &= -C_0 \left( \frac{D}{\delta} \right) \exp \left[ - \frac{At}{V} \left( \frac{D}{\delta} \right) \right] \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

$v_a$  : 単位界面積当りの水素放出速度 (cm<sup>3</sup>/100g・sec)

すなわち、脱ガス速度は  $(D/\delta)$  が一定であるならば、溶湯中のガス濃度によって変化する。

したがって、アルミニウム溶湯を大気中で保持した場合、平衡水素濃度が存在するとす

れば, 前記の水素吸収速度と等しい脱ガス速度を与えるような水素濃度が平衡値 ( $C_s$ ) となる。すなわち (5) 式において  $C_0=C_s$  とおけば,

$$-v_a=v_a=C_s \left(\frac{D}{\delta}\right) \exp \left[-\frac{A}{V} \left(\frac{D}{\delta}\right)\right] \dots\dots\dots (6)$$

$v_a$  : 単位界面積当りの水素吸収速度 ( $\text{cm}^4/100\text{g} \cdot \text{sec}$ )

(6) 式において,  $\frac{A}{V} \left(\frac{D}{\delta}\right) < 0.01$  であれば,  $\exp \left[-\frac{At}{V} \left(\frac{D}{\delta}\right)\right] = 1$  と見なしてよいかから

$$C_s=v_a / \left(\frac{D}{\delta}\right) \dots\dots\dots (7)$$

すなわち, 平衡水素濃度は界面の水蒸気透過性およびガス移動係数によって変化することがわかる。

また 平衡水素濃度に達するまでの任意の溶湯保持時間における 相対的な脱ガス速度 ( $v_a'$ ) は

$$v_a'=C \left(\frac{D}{\delta}\right) +v_a \dots\dots\dots (8)$$

Fig. 3 の実験結果から任意の 2 点の  $v_a'$ ( $\text{cm}^4/100\text{g S.T.P.}$ )を知り, (7) 式および (8) 式により ( $D/\delta$ ),  $v_a$ ,  $C_s$  を求めた結果を Table 4 に示す。ただし溶湯の界面積は, 使用したルッポが多孔性のものであるため, 溶湯の全表面積に等しいとして計算した。RA については, 正確な  $v_a'$  を求めることができないので, 計算を行なわなかった。

Table 4 Calculated value of  $D/\delta$ ,  $v_a$  and  $C_s$ .

Experiment	$(D/\delta) \times 10^4$ (cm/sec)	$v_a \times 10^5$ ( $\text{cm}^4/100\text{g} \cdot \text{sec}$ )	$C_s=v_a / (D/\delta)$ (cc/100g)
RA-S	16.5	51.2	0.310
RA	—	—	—
HA-S1	21.6	31.3	0.145
HA-S2	35.0	52.5	0.150
HA-1	10.7	8.56	0.080
HA-2	10.0	9.15	0.095
HV-1	2.7	7.8	0.29
HV-2	2.2	5.7	0.26

D : Diffusion coefficient of hydrogen.

$\delta$  : Thickness of boundary layer.

$D/\delta$  : Gas transfer coefficient.

$v_a$  : Rapidity of absorption of hydrogen.

$C_s$  : Equilibrium concentration of hydrogen.

水蒸気を吹き込んだ場合は, 吹き込まない場合より  $\delta$  が大きいと考えられるにもかかわらず, ( $D/\delta$ ) は大きくなっている。一方  $v_a$  の増加は ( $D/\delta$ ) の増加を上まわっており, したがって  $C_s$  は水蒸気を吹き込まない場合より大となっている。このことから水蒸気を吹き込んだ場合の酸化皮膜は, 水蒸気を吹き込まない場合のそれより緻密でなく, 大気中の水蒸気を通しやすい性質のものであろうと考えられる。また  $\delta$  が大であるにもかかわらず, ( $D/\delta$ ) が大きいのは, この場合拡散によって酸化皮膜を通過する水素のほか

に、皮膜の亀裂または小孔を通して放散される水素 ( $\delta$  に関係しない) の増加によるものである。HA-S1 と HA-S2 の間で、 $(D/\delta)$  あるいは  $v_a$  にかかなりの差が認められるが、これは水蒸気吹き込み量の差によると考えられる。HA-S2 においては、前述のように水蒸気吹き込みを 3 回行なっている。

真空溶解した溶湯 (HV) の酸化皮膜は、大気溶解したもの (HA) に較べて極端に  $(D/\delta)$  が小である。この場合の酸化皮膜の厚さ ( $\delta$ ) は、大気溶解した場合よりもむしろ小であると考えられるので、 $(D/\delta)$  が小さいということは拡散係数 ( $D$ ) が小さいということになる。一方  $v_a$  が同程度であるということは、大気中の水蒸気の透過が、拡散によるものではなく、主として酸化皮膜の亀裂あるいは小孔を通しての侵入であることを示唆すると考えられる。高周波により溶解したもの (HA-S) は抵抗炉により溶解したもの (RA-S) より  $(D/\delta)$  が大であるが、これは高周波炉の攪拌作用により  $\delta$  が小さくなるためと考えられる。一方  $v_a$  が同程度であることは、前記のように大気中の水蒸気の透過が主として酸化皮膜の小孔あるいは亀裂を通しての侵入であり、 $\delta$  の影響を受けないためであると考えられる。したがって、高周波炉により溶解したものの方が低い平衡水素濃度を示すことになる。また平衡に達するまでに要する時間は主として  $(D/\delta)$  によって決まるので、高周波炉より抵抗炉の方が長時間を要し、真空溶解したものはさらに長時間を要することになる。

従来発表されている報告によれば、アルミニウム溶湯上に形成される酸化皮膜は、本実験の溶湯保持温度 ( $750^\circ\text{C}$ ) では、主として  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  よりなると考えられるが、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  は  $900^\circ\text{C}$  以上ではより緻密で安定な  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  に変化するといわれている。<sup>15)</sup> 真空溶解した場合、酸化皮膜の水素拡散係 ( $D$ ) が他と較べて著しく小さいのは、真空中での保持温度が  $900^\circ\text{C}$  であったことから、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を生じたためではないかと考えられる。

アルミニウム溶湯の表面に形成される酸化皮膜の厚さは、Thiele<sup>16)</sup> によれば、溶湯温度  $700^\circ\text{C}$  においては初めの数時間で  $9,000\text{\AA}$  に達し、その後約 25hr まで膜厚の変化はなく、 $800^\circ\text{C}$  では 8hr まで  $10,000\sim 20,000\text{\AA}$  であると報告されている。いま  $\delta$  を  $10,000\text{\AA}$  とし、Table 4 の結果から酸化皮膜の水素拡散係数を求めると、大気溶解した溶湯については  $(1\sim 3.5)\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec}$ 、真空溶解した溶湯については  $(2.2\sim 2.7)\times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{sec}$  になる。いずれも、アルミニウム中の水素拡散係数として従来発表されている値 (たとえば Ransley<sup>10)</sup> は  $660^\circ\text{C}$  において  $2.0\times 10^{-3}\text{cm}^2/\text{sec}$  と報告している) と比較して格段の差がある。このことは、アルミニウム溶湯の脱ガスが酸化皮膜中の水素の拡散によって律速されるという前述の仮定の裏付けとなる。

Fig. 4~5 は、Table 4 の結果を (4) 式に入れて求めた計算曲線と実測値とを比較したものである。いずれの場合も計算曲線と実測値とはよく一致している、したがって、アルミニウム溶湯の脱ガス (あるいはガス吸収) 過程および平衡水素濃度についての、前記 (4) 式から (8) 式にいたる考え方は、ほぼ妥当であるといえる。

Fig. 3~5 において、HA-S1 および HV-1 を除いて、特に高周波炉を使用した場合に顕著であるが、溶湯保持時間が長くなると、水素量は Table 4 に示したそれぞれの  $G_s$  値より高くなる傾向が認められる。このことは (7) 式の関係から、 $v_a$  または  $\delta$  の増加、あるいは  $D$  の減少による  $G_s$  の増加を示すものと考えられる。Thiele<sup>16)</sup> によれば純アルミニウム溶湯における酸化皮膜の生長は、Fig. 6 に示すように、簡単な生長-時間法則



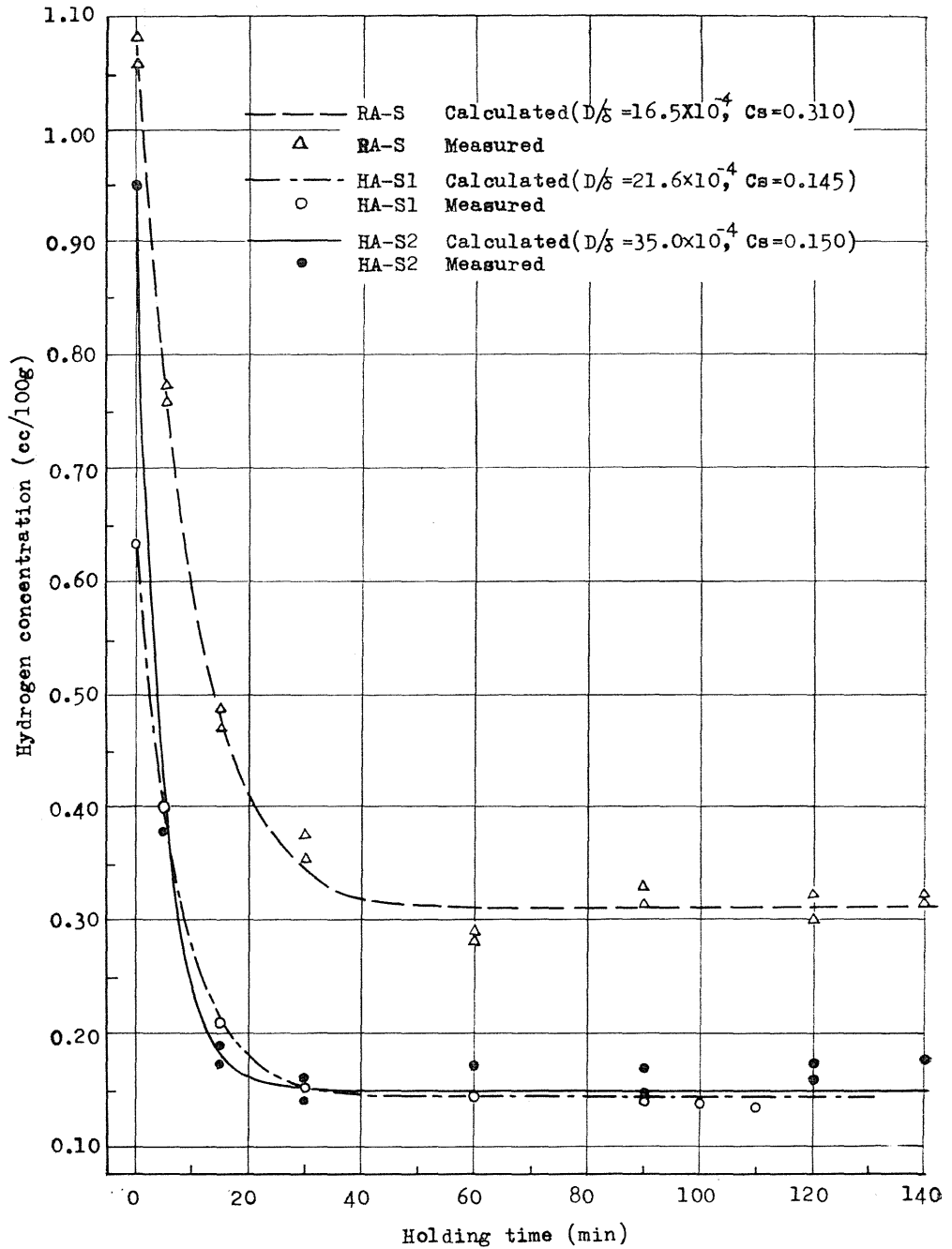


Fig. 4 Comparison between calculated and measured values of hydrogen concentration. Calculated values are obtained by equation (4), in which the values are referred to  $D/\delta$  and  $C_s$  shown in table 4.

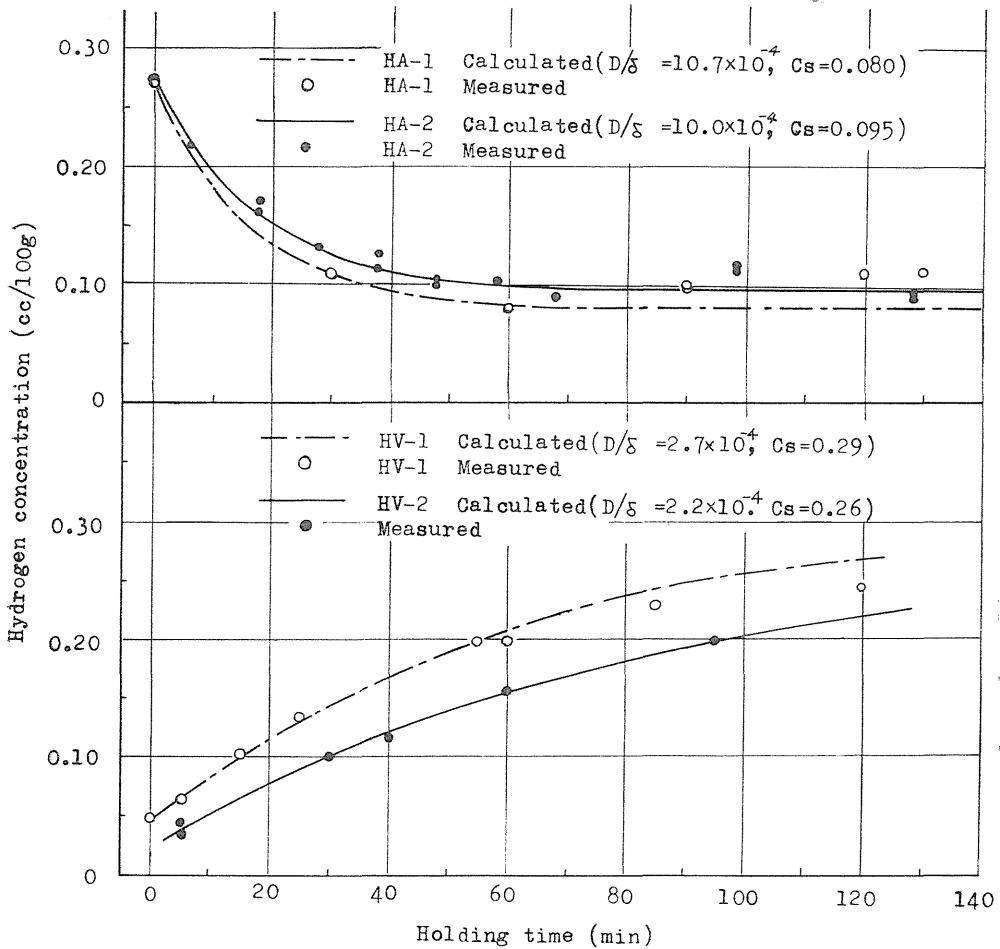


Fig. 5 Comparison between calculated and measured values of hydrogen concentration. Calculated values are obtained by equation (4), in which the values are referred to  $D/\delta$  and  $C_s$  shown in table 4.

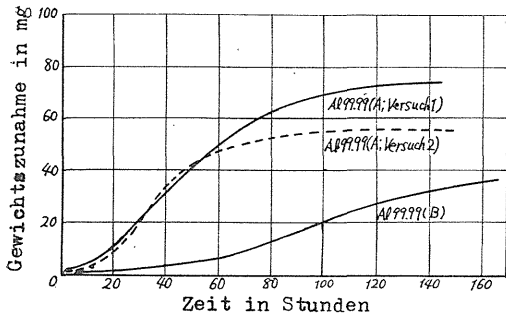


Fig. 6 Oxidation process of pure aluminium at 800°C. surface area: 8.5cm<sup>2</sup> (after W. Thiele.)

にしたがわない。すなわち前述のように溶湯温度が 700°C の場合 25hr まで、800°C の場合 8hr まで膜厚の増加は認められず、この時間をこえると急速に膜厚が増加し、しかも膜厚の増加しはじめる時間と  $\gamma$ - $Al_2O_3$  が  $\alpha$ - $Al_2O_3$  に変化しはじめる時間とは一致するといっている。

著者らの実験の場合、 $C_s$  の増加傾向が認められるのは HV-2 の 4hr (真空中の保持時間を含む) 以外は

1~2hr の範囲にあるので, Thiele のいう  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の生成にともなう急激な皮膜の生長段階にはまだ達していないと考えられる。したがってこの時の酸化皮膜はすべて  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  であり,  $C_s$  の増加は  $\delta$  の増加のみによると考え, また最初の膜厚を  $10,000\text{\AA}$  と仮定すれば,  $C_s$  を  $0.01\text{cc}/100\text{g}$  高めるに要する  $\delta$  の増加分は, HA-1 の場合, 約  $1,300\text{\AA}$  である。これは Thiele の実験においては約  $0.17\text{mg}$  の酸化増量に相当するが, 酸化の初期段階におけるこの程度の酸化増量は Fig. 6 の結果と矛盾しない。また, Thiele の実験は静止溶湯について行なったものであり, 高周波電流による溶湯の攪拌をともなう著者らの実験とは, 酸化皮膜の生成過程が異なるとも考えられる。したがって,  $\delta$  が増すために  $C_s$  が高くなると考えても Thiele の実験結果と矛盾はしない。

溶湯保持にともなう  $C_s$  の増加傾向を明らかにするため, HA-2 においては試料の採取方法を変えて, さらに長時間の溶湯保持を行なった。Fig. 3 からわかるように,  $C_s$  は溶湯保持時間とともに, ある周期で増減をくりかえすようである。これは高周波電流による溶湯の攪拌作用もあって, 酸化皮膜がある程度厚くなると凝集するためではないかと考えられる。

## 5. 結 論

溶解条件を異にする純アルミニウム溶湯を大気中で保持した場合の含有水素量の変化過程から, 溶湯の大気中における平衡水素濃度を求めた。本実験の結果を要約すると, つぎのようになる。

(1) 平衡水素濃度は下記のように溶解履歴によって著しく異なり, 大気中の水蒸気分圧と一義的な関係にはない。

- (a) 高周波炉を用いた場合は, 抵抗炉を用いた場合より低い平衡値を示す。
- (b) 水蒸気を吹き込んだ溶湯は, 水蒸気を吹き込まない溶湯より高い平衡値を示す。
- (c) 真空溶解した溶湯は大気溶解した溶湯より高い平衡値を示す。

(2) 実験結果の検討からつぎの結論がえられた。

(a) 溶湯からの水素放出過程においては, 酸化皮膜を通しての水素の拡散が律速段階である。

(b) 平衡水素濃度は酸化皮膜の水素拡散係数, 膜厚および水蒸気透過性(溶湯のガス吸収速度)により変化するが, これらの間には  $C_s = v_a / (D/\delta)$  の関係がある。

(c) 高周波炉を用いた場合は溶湯が攪拌されるため, 膜厚 ( $\delta$ ) が抵抗炉の場合より小さく, したがって平衡水素濃度は低い。また平衡に達するまでの時間は短い。

(d) 水蒸気を吹き込んだ溶湯の酸化皮膜は緻密でなく, 水蒸気透過性が大である。したがって平衡水素濃度は水蒸気を吹き込まないものよりも高い。

(e) 真空溶解した溶湯の酸化皮膜における水素拡散係数は, 大気溶解したものに較べて著しく小である。したがって平衡水素濃度は高く, 平衡に達するまでの時間は長い。

(3) 平衡水素濃度は溶湯の保持時間が長くなると一般に増加する傾向が認められるが, 増加の一途をたどるのではなく, ある時間後には再び減少するようである。すなわち周期的な変動を繰り返すようであるが, これは酸化皮膜の生長および凝集によると考えられる。

本研究を行うに当たって指導ならびに助言を賜った金属材料技術研究所, 科学研究官 岩村舜郎氏に謝意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) J. Czochralski: Z. Metallkunde, 14, (1922) 2277.
- 2) W. Iwase: Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., 15, (1926) 531.
- 3) P. Röntgen und H. Braun: Metallwirtschaft, 11, (1932) 459, 471.
- 4) P. Röntgen und F. Möller: Metallwirtschaft, 13, (1934) 97.
- 5) W. Baukloh und F. Oesterlen: Z. Metallkunde, 30 (1938) 386.
- 6) H. Winterhager: Aluminium-Arch. 12, (1938) 7.
- 7) W. Baukloh und M. Redjali: Metallwirtschaft, 21, (1942) 683.
- 8) C. E. Ransley and H. Neufeld: J. Inst. Met., 74, (1948) 599.
- 9) A. Sieverts: Z. Metallkunde, 21, (1929) 37.
- 10) C. E. Ransley und D. E. J. Talbot: Z. Metallkunde, 46, (1955) 328.
- 11) C. E. Ransley: Analyst, 72, (1947) 504.
- 12) C. E. Ransley and D. E. J. Talbot: J. Inst. Metals, 84, (1955~56) 445.
- 13) 重松: 金属学会誌, 24, (1960) A-177.
- 14) 今林, 富田, 大内, 岩村: 軽金属, 15, (1965) 36.
- 15) G. F. Huntig und G. Markus: Kolloid-Z, 88, (1939) 274.
- 16) W. Thiele: Aluminium, 38, (1962) 707.