

續 輕 合 金 史 (第五回)

京都大学教授 工学博士 西 村 秀 雄

X 以外の三元化合物の探求……武田修三氏の研究……大日方一司氏等の研究
……古川孟氏と川島浪夫氏の研究……三元化合物は二種類か否かの謎……

Al-Fe-Si 系合金のアルミニウム側の状態図の研究からアルミニウムに鉄と珪素が含まれるとこれ等の元素は珪素、 FeAl_3 の形態以外に、 $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_2$ に相当した化合物として含まれ、それ迄はこの三元化合物が X と稱され不明の相であつたと述べた。グワイヤその他の人々の研究によると X 以外に三元化合物が存在することが発表されている。この研究に当つて度々存在を確かめようと試みたが、出来なかつた。その理由を述べたいのである。

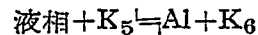
X 以外の三元化合物の探求

先に述べたローゼンハインその他の人々によつて発表された状態図は鉄、珪素が 8% までの範囲において調べられているが、これは断面状態図のみであつて、不完全であるが X 化合物が包共晶反応で生じるとする想像がつくものであつた。またグワイヤとフィリップスの與えた状態図は準安定状態図というべきもので完全な平衡状態図の形をなしていない。また包晶反応で生じる化合物を腐蝕すると各種の色に着色されるから着色の状態を見て化合物の種類を定めてあるが、筆者が研究した場合にこの化合物の着色の程度が異なるのは、包晶反応が完全に生じない途中の状態であつて、焼鈍を完全にすると結局赤褐色に着するものとなつた。その色の濃度差で X と FeAl_3 との区別がついた。

また熱分析の結果からもローゼンハイン等の人々の研究同様の包晶反応の存在を明かした。唯 X の化合物の組成を決定しその位置をつかむのに苦勞をした。しかし大体において均一と考えられるところを得たので ($\text{FeAl}_3\text{FeSi}_2$) と定めた。この化合物の鉄と珪素との割合を原子量か

ら計算して見ると大体において 1:0.5 となることに注意して欲しい。この鉄と珪素の割合を示す直線の先に、三元化合物が在ることは明白である。次に鉄—アルミニウム—珪素系三元合金の総合状態図を武田修三氏、六崎賢亮兩氏が発表した。同氏の論文を見るとこの複雑なる三元系を全体に亘つて熱分析と顕微鏡組織とで決定しているが、アルミニウム側にはグワイヤなどの実験を土台にしているように考えられ、余り実験的な資料が與えられていない。

兩氏の論ではデイクスなどと同様にアルミニウムと平衡する化合物に二種あつて、それぞれ K_5 ($\text{Fe}_6\text{Al}_5\text{Si}_5$), K_6 (FeAl_4Si) としている。そのため、筆者と異つた状態図が與えられてゐる。即ち



の包共晶反応がそれぞれ 620° と 615° に生じてしている。同氏の論文を仔細に検討して見ると完全にこれ等の証明がなされたとは考えられない。多くの想像が含まれているように見られる理論的に間違いがなくとも実際と一致しないものは意味がない。

大日方一司氏等の研究

大日方一司及び平沢誠兩氏は²⁾ "アルミニウムに対する鉄及び珪素の舉動について" と題して共晶の過冷と偏析について論じている。それには武田修三氏による状態図を引用して K_5 と K_6 の化合物の存在を肯定したまゝ実験が行われている。しかしその区別を明確にする方法がなされていないから疑問が生じる。包晶反応が完全に進行するためには、長い時間を要するこ

1) 鉄と鋼、26 (1940) 335 2) 日本金属学会誌 5 (昭和16年) 369

とを経験しているから唯徐冷して偏析した結晶の状態からの判断では、無理でなかろうかと考えざるを得ないのである。

一方 K_5 と K_6 が存在するとしてその位置が余りに近く、殊にこの化合物附近の合金は鑄造が困難で試料が多孔質なために顕鏡が困難となるから、正確な位置の決定が出来ないことから何れが正しいか、最後の判定が出来ないまゝ今日に及んでいた。

かような未稍的な問題は工業的な観点からは余り意義がないと考えて今迄追究しなかつたのであつた。しかしこの問題を再び追究する必要が生じて来た。

再び同じことを同じテーマを繰り返す努力をしなければ解決しないことになるのである。無駄なようであるが総て研究は賽の河原の石の如く、積んではまたこわし積むうちに最終の結論に達する。顧みると以前発表した仕事の不完全さが明かに指摘されて恥しくなることがある。これは画を描いているときは上手に描けたと思つた画が、時間を経過して見るとその拙さを、また画いた気分から、自己の精神的低さを感じて破りたくなると同じことが研究にも見られるのである。

いづれにしても一生は研究に過して未完成のまゝ過ぎゆくのであろうが、一生のうちにレオナルド、ダ、ビンチのモナ、リザのような名作を研究に残してみたいが、科学の進歩は次から次と生れる新しい事実のため、その解決に追われて、とてもゆつくりと一つの仕事に専心することは許されない現在である。やがてバトンを後進の人々に譲つて行かねばならぬが、それまでに過去の仕事の再検討の必要性が他の方向からも要求される。最近アルミニウムの純度が所謂 99.99% 以上に達し得たことから、アルミニウムに対する他元素、殊に鉄と珪素の影響を徹底して調べる必要が生じ、そのため状態図の再検討を生じた。

古川孟氏と川島浪夫氏の研究

かゝる方面の仕事として最近わが國では注目すべき研究が二つある。一つは住友電工の古川孟氏の研究であつて電線用に供されるアルミニウム地金中の鉄と珪素の成分範囲の検討によつて、適当な成分範囲を決定された。今迄アルミニウム電線に関して單にその純度と電導率を規定しているが、鉄と珪素との成分範囲は検討されていない。

電線としては電導率の最もよい焼鈍温度がある。それは $280^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲にある。これは鉄の固溶度に基づく⁴⁾と稱している。

また珪素が固溶し、電導率を悪くするから CaSi_2 となるようにカルシウムを加えると、電導率が増すという発表がある程度であつた。これは CaSi_2 がアルミニウムに固溶度がないということに基づいて考えられたものであつた。また鉄は FeAl_3 として含まれるがその固溶度は極めて少く Roth の研究では最高 0.04% とした。

古川孟氏の研究は珪素が 0.1% 程度であると鉄が 0.3% 程度であつて電線として使用し得られることを実証したが、これは要するにアルミニウムに於ける鉄と珪素との挙動という問題に歸することになる。こゝにもアルミニウム側の状態図を確立することが必要となつた。

また川島浪夫氏はアルミニウムの箔製造の一研究として焼鈍による再結晶温度が純度の差異によつて影響されることが著しいことを発見した。この問題は更めて述べたいが、これにも鉄と珪素の含有量が大きい役割をなしていることを知るのである。この問題は箔のみでなくアルミニウムの焼鈍に關した大きい問題であつて、こゝにもアルミニウムに於けるこれ等の元素の固溶度とそれに関連した析出現象が研究の対照となる。

上記の如き理由から新しく Al-Si-Fe 系の状態図の検討を要することになつた。

第一に問題としたのは珪素はアルミニウムに 578°C で約 1.65% 固溶し、これが常温では、約 0.05% まで減少すると云われている。このため珪素の析出現象が問題となる筈であるが、今迄

3) 未発表、同氏学位論文

4) Roth, Z. Metallk. 91 (1939) 299

析出現象には殆んど研究されていない。恐らく鉄の含まれるアルミニウムを以てしてはこの析出現象を純粹に取扱うことが難しいからであつた。この析出を筆者の研究室では先づ電子顕微鏡で調べることにした。

その結果から、珪素がアルミニウム結晶の(111)面と(100)面に板状をなして析出することが明かになつた。この珪素が如何なる結晶状態か明かでない。恐らく中間相と考えるが、その点までは研究が進んでいない。これはX線分析に俟つ以外ないであろう。

また焼入れてから焼戻すにつれて析出に伴う膨脹収縮曲線をとつてみると CuAl_2 の析出に似た曲線が得られる。即ち、加熱につれて 200°C 位から著しく膨脹し、次いで収縮が生じる。この膨脹収縮変化からアルミニウムに於ける珪素の固溶曲線を求めると従來與えられていたものと殆んど一致した。かような析出に伴つて時効硬化が認められるかどうか、硬度変化などは今後の研究にまかしたい。

三元化合物は二種類か否か

これに鉄が加えられると珪素と鉄とが三元化合物を造るために珪素がそれぞれ固溶することが少なくなつて、ある鉄の量になると全く固溶する珪素がなくなることが膨脹変化から明かになつた。その限界を求めるとそれが三元化合物に含まれる珪素と鉄との割合に相当し、大体に於いて $\text{Fe}:\text{Si}$ が $1:0.5$ と考えられる。これが境界をなしている直線を検討して見ると、先に述べた筆者の與えた状態図に於ける三元化合物の存在位置と一致する。即ちこの境界線の先に $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_2$ が存在することは、この化合物に於ける Fe と Si との割合が $1:0.5$ と考えてよいからである。しかるにこの割合は K_5 ($\text{Fe}_6\text{Al}_{15}\text{Si}_5$) では大略 $1:0.4$ となり K_6 (FeAl_4Si) では $1:0.5$ に近いから、極めて接近した位置にあることもこれから明白であり、また FeAl_4Si か $\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ かは実際の位置を決定して見ないと判明

がつかぬ。

たゞ $\text{Fe}:\text{Si}$ が $1:0.5$ の割合を平衡関係の境界が存在することのみが間違いないと云える要するにアルミニウムと平衡する三元化合物が二種類あるかどうかの決定にはなお時間が必要である。何れにしても $\text{Fe}:\text{Si}$ が $1:0.5$ の化合物の固溶度が殆んどないということが決定された。

またアルミニウムに微量固溶すると考えられる鉄が FeAl_3 として析出するとき珪素と異つて先づ収縮を生じて膨脹に移る型式のものらしいことが判明した。この変化は極めて微かに認められるに過ぎなかつた。

現在研究を進めているから、やがてこの問題が完全に解決するか、或は次代の人々にバトン^①を渡して行かなければならぬかは、暫く時をまつことにしたい。とにかくかかる基礎的研究は我が國で是非とも完成したい。(以下次号)

(17頁より続く)

C_6Cl_6 を用うれば結晶粒微細化に対し表記した如き利点のあるのは事実でその結果鑄物工場のコストが節減される事になる。價格と云うものは絶えず変るので、節減の程度を弗で表わすよりも奪る百分率の形で表わす方が當を得て居ると思われる。第3表に示された数字は月に約600,000封度を熔解する或る鑄物工場についての6ヶ月間の調査の結果である。

使用の經濟性

勿論この節約はヘキサクロロベンゼンのコスト及び準備費によつて相殺されるのであるが、アルコアの経験によればこの額は節約された費用の10%以下であつたのである。重油加熱が採用される場合には 1750°F まで過熱する時の坩堝の消耗が瓦斯を焚く場合より $\frac{1}{3}$ 大きいのである。1944年以來、アルコアの鑄物工場ではヘキサクロロベンゼンを使つて約7,500万封度のマグネシウムがうまく処理されて來たのである。

(以下次号)

① この研究は日本金属学会で昨秋発表した

續 輕 合 金 史 (第六回)

京都大学教授 工学博士 西 村 秀 雄

アルミに於る鐵の固溶度の問題……デュラルミンの進歩と学的裏打ち……デュラルミン状態圖の推移……三元化合物決定の困難……三元系状態圖とP化合物……

アルミニウム-鉄-珪素系状態圖について調べていると新しい文献があるのを発見したから追加しておきたい。

アルミニウム¹⁾における鉄の固溶度に関して K. T. Edgar が共晶溫度 655°C で 0.052% であるが、溫度が低くなると著しく減少して零に近くなるということを発表している。極めて微量の固溶度の測定は困難な仕事であり Edgar の研究の正確さが問題となることが多いと考えられる。他の現象から検討してみる必要もある。筆者の研究室では電子顯微鏡でこれを捕えようと試みたが出来なかつた。恐らく析出は粒界のみ生じるのでなからうか。なお調べて見たいが難かしかろうと思われる。

また $FeAl_3$ の化合物が Fe_2Al_7 であるということ A. J. Bradley²⁾ と A. Tayer の兩氏が発表した。これを大日方一司氏が低温では Fe_2Al_7 が安定であつて高温では $FeAl_3$ が安定であるようで、なお検討の余地があるということを書いてある。が、恐らく結晶学的な見地から Fe_2Al_7 なる形態が安定な構造をもつとするなら、これは正しいであろう。それにしても $FeAl_3$ と Fe_2Al_7 の変態の溫度が何度か知られていない。

また Al-Fe-Si 三元素についてもアルミニウムにおける鉄と珪素との固溶度について H. W. L. Philips と P. C. Varley が英國の J. Inst. Metal, 69 (1943) : 22 に発表したところによると、珪素の固溶度が 550°C で鉄が約 0.03% で珪素は 1.2% と減少する。450°C では鉄が 0.03% で珪素が 0.4% から約 0.2% までになるとなつている。筆者の研究室で研究し、この珪素の固溶度の変化が三元化合物固溶度を境界にして著

しく異なることを発表したが、この点が兩氏の結果に明確でないように思われる。要するにこの問題は極めて細かい問題であるが、アルミニウム中の鉄の固溶度と同様に観点を異にして調べることが望ましい。

またアルミニウム固溶体と平衡すべき三元化合物が 2 種あることも最近 J. N. Pratt, G. V. Raynor³⁾ 兩氏によつても確認されている。α, β, として示されている。この点も検討し直していることは既述のようであり、これ等の化合物のアルミニウムは固溶するときの溶解が $FeAl_3$ か Fe_2Al_7 かの固溶度同様に少いことが考えられる。

要は FeSi が大体 1:0.5% の割合を境界として固溶度が著しく異なることが問題となることであつて工業的用途などにはこの点考慮すべきであろう。研究が進めばまた書き加えたい。

デュラルミンの進歩と学的裏打ち

輕合金史をもつとも花々しく飾るものはデュラルミンの発達である、この発展の経過は書いた。しかしこの工業的な進歩の蔭には多くの理論的裏付けがあり、それが進歩を助けている。工業生産に従事する人にはとにかくこの蔭の力を無視し勝ちであるが、しかし学術的な裏付けなくしては進歩が遅い。ただ経験のみでは廻り道をして目標に達するに時間がかかる。デュラルミンの進歩にも金属学の発達が役立つことは忘れてならぬ。総て近代工業の進展は科学がこれを支持し、これを発展せしめている。デュラルミンに関しても同様であつて、その大畧は既に書いたから、それは繰返さない。しかし多少重複するかもしれないが裏付け

1) A.I.M.E. (1949)-225 2) P.Roy.Soc.A166 (1938) 352. 3) J.Inst. Metals 76 (1951) 211

となつた状態図に関する問題と時効硬化に関する学説のその後の発展について述べてみたい。これは未だ詳細に書いていない。

先づ状態図について述べたい。デュラルミンの時効硬化はこれをアルミウム固溶体から CuAl_2 の析出に伴う現象として取扱われたため、デュラルミンの基礎をなす合金系をアルミウム銅素として考えられた。これは時効硬化の理論を取扱う上においては必要なことであつた。この問題は現在でも研究がつづいている。いつの日になつたら研究が終るか、次から次と問題が生じて未だに盡きない。

状態図はそれと異つて正確に定まると大体において決定して新しいことが僅かに追加される位である。しかし複雑なものは容易に最後の段階に到達しない。

デュラルミン状態図の推移

デュラルミンは始め $\text{Al-CuAl}_2\text{-Mg}_2\text{Si}$ の三元系として取扱われたが、筆者はこれを Al-Cu-Mg 系として扱うことが合理的であると考えて、 Al 側の Al-Cu-Mg 系合金の状態図を研究し、その結果 Al と平衡すべき三元化合物に S と名称を與え、その固溶度が超デュラルミン $24S$ の時効の原因をなすことを提稱した。これは既に書いた。その後獨逸などでもデュラルミン系合金を Al-Cu-Mg 系合金として取扱うようになった。

この合金で筆者の研究室で始めて発見した S 化合物は丁度均一な單相の試料が得られたから分析した結果、 $\text{Cu}44.37\%$ 、 $\text{Mg}17.07\%$ 、 Al 残分 (28.56%) となつたから $\text{Al}_{13}\text{Cu}_7\text{Mg}_8$ としたのは CuAl と Mg_4Al_3 を結ぶ線上の化合物として (7CuAl , $2\text{Mg}_4\text{Al}_3$) が最も近い組織と考えたためであつた。これを Laves と Witte⁴⁾ の兩氏の研究より Petrov⁵⁾ が $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_2$ なる化合物とした。大日方一司氏、六崎賢亮⁶⁾ 氏はその結晶構造を X線調べて $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_2$ が正しいとした。兩氏の研究には筆者も試料を提供した。しかし完全に S 化合物となつたもの

がなかつたのでそれに近いものであつた。

また森永卓一⁷⁾氏は筆者と同様に Al-Cu-Mg 系の Al 側についてやゝ廣い区域に亘つて再検討をした。その結果は大体同様の状態図が與えられた。 S 化合物は大日方氏などと同様に $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_2$ とした。

さて S 化合物は $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_2$ とすると大体 $\text{Al}43.5\%$ 、 $\text{Mg}15.7\%$ 、 $\text{Cu}40.8\%$ となるからこの成分の合金試料をその後繰返して造り熱処理して均一化した⁸⁾が、どうしても均一相の部分が見当らなかつた。最近も繰返したがどうも $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_2$ とすることを決定し兼ねた。

戦争中は海外の文献が入手し得なかつたため海外の研究成果を知ることが出来な⁹⁾いで過した。その後英國では Roynor¹⁰⁾ その他の人々によつて S 化合物を Al_2CuMg としていることを知つた。その文献を直接見ることが出来な¹¹⁾ことは遺憾である。それはとにかく Al_2CuMg とすると $\text{Cu}44.8\%$ 、 $\text{Mg}17.5\%$ 、 Al 残分と計算される。筆者の分析成分と一致する。恐らく筆者の研究を土台としたものなることが明かである。

三元化合物決定の困難

こゝでかような三元化合物などの決定が困難なる原因を書くことにしたい。今後の研究する人々の参考になると考えるからである。

$\text{Al}_{13}\text{Cu}_7\text{Mg}_8$ とした理由はタンマンなどが三元化合物は2種の二元化合物を結ぶ直線上に存在するのだとしているから、上記のような2種の化合物の複化合物と考えたから複雑なものとなつた。これを Al_2CuMg とすると CuAl_2 と Mg を結ぶ直線上の化合物となる。かように考えると無理がない。 $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_2$ では CuAl_2 と Al_3Mg_2 とからなる複化合物と考えられたものであるが、上記のように実際と一致しないから、 AlCuMg とすることが正しいと考えている。今後三元化合物の一般的な生成機構とか組成の規則性などの問題が解決するとかような困難は解消するであろう。

4) Metallwirtsch. 15 (1936) 15. 5) I. Inst. Metals, 62 (1938) 81. 6) 日本金属学会誌, 5 (1941) 121. 7) 日本金属学会誌, 6 (1942) 577

三元化合物は二元化合物と異つてその自身に融点のあるものはなく、包共晶反応などを経て生成されるため、鑄造のまゝでは徐冷しても均一相とならない。長時間の焼鈍を必要とする。またS化合物の如きも同様であり、なお緻密な試料を造ることが困難であつた。焼鈍を空气中ですると酸化する。真空を用いるとマグネシウムの蒸発があり、アルゴン瓦斯のもとで熔解して徐冷しアルゴン瓦斯中で焼鈍するなど工夫すると正確なものが得られたと考える。しかし最近のようにアルゴンが比較的容易に入手し得られなかつたから苦勞した譯である。又 Al-Cu-Mg-Si 系には4元化合物が存在することが明らかになつてゐるが、これはただ存在することのみ附記するに留めたい。

Al-Cu-Mg 系に関してはS化合物が漸く認められ24Sなどの合金の析出相たることが一般的に知られるようになった。これのみは残された成果であつて、デュラルミン系合金が使用される限りこれは續くであろう。最近米國の75Sの合せ板がわが國でも造られている。この歩留の悪い板の製作には苦心を重ねられているらしい。いづれにしてもこの75Sは我が國の E. S. D. に範をとつて造られていることは既に述べた。これ等の合金はいづれも Al-Mg-Zn-Cu 系合金である。主体は Al-Mg-Zn 系合金である。

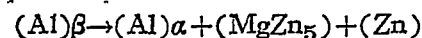
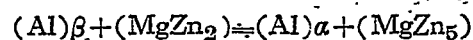
三元系の状態圖とP化合物

この三元系の状態圖に少しく觸れたい。この状態圖は比較的早く研究された。G. Eger が Zeitschrift für Metallkunde の、前身であつた Inter. Z. Metallographie の4巻(1914年)の29頁に発表したものがある。これによつて大体の相面が明白になつた。現在Pと稱している廣い範圍に固溶体を造る三元化合物があることも既に知られた。その後 Fuss⁸⁾ 或は W. Sander と K. L. Meissner⁹⁾ などによつても研究された。またP化合物は Laves, Löhberg, 及 Witte の諸氏によつて $Al_2Zn_3Mg_3$ とせられていた化合

⁸⁾ Z. Metallk. 16 (1924) 24. ⁹⁾ Z. Metallk. 14 (1924) 14.

物の結晶構造が体心立方格子と決定された。いづれにしてもこの合金を全体に亘つて新しく再検討したのは獨逸では N. Koster¹⁰⁾ と W. Wolf¹¹⁾ であり、又わが國では濱住松二郎氏であつた。兩氏の状態圖を比較検討して見ると大体において一致しているが中化合物のP初晶面附近の解釋に差があることを知つた。そのため筆者の研究室で村上陽太郎氏が研究して Koster 氏等の與えた状態圖が正しいとした。

またこれまで発表されたこの三元状態圖には固態變態が調べていない。米國で N. L. Fink¹²⁾ と L. A. Willey がアルミニウム側の固態の平衡關係を調べたものがあるだけであつた。これは E. S. D. 或は 75S などの合金の熱処理などとも關係ある問題であるから、矢張村上陽太郎氏が研究して Al-Zn 側に



の不変系反應がそれぞれ313°Cと276°Cに存在することを知つた。(以下次号)

¹⁰⁾ Z. Metallk. (1936) 155 ¹¹⁾ 鉄と鋼 (1936) 258 ¹²⁾ Trans. A. I. M. E. (1937) 78

昭電野村昌委常務逝く

昭和電工常務取締役野村昌委氏は昨年3月以来肝臟腫瘍の爲病臥中であつたが、5月2日11時58分逝去し、4日青山斎場で同社社葬が執行された。同氏は日銀水戸出張所長から昭電入をした人である。

鍋、湯沸等用最高級プラスチック
ホ-製 ツマミ 類
ダイヤ印特許ツマミ、同上セット
ライト印ツマミセット
牛乳沸、飯蒸握柄
水杓柄等金物附属木製并
プラスチック製品全般製作

小林木材産業合名會社

大阪市阿倍野區天王寺町南三丁目十四番地
市電新家林寺町電停南、関西線貨物駅南側
近鐵南大阪線河堀口駅下車東北一丁
(朝陽高校運動場東隣)
電話 天王寺 ㊦ 四〇五九番

京都大学教授 工学博士 西 村 秀 雄

Al-Cu-Zn 合金の狀態圖

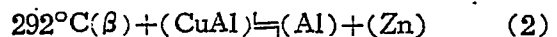
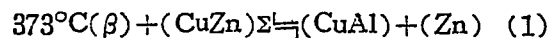
E.S.D 或は 75 S の如く強力輕合金は將來も飛行機に用いられるであらう。この合金は Al-Cu-Mg-Zn 系合金と考へられるものであるが、これを構成する 3 元合金系のうち Al-Cu-Mg 系並に Al-Mg-Zn 系については既に述べたから次には Al-Cu-Zn 系合金の狀態圖について述べることにする。

Al-Cu-Zn 系合金は現在殆んど使用していない。工業用には英國で 2 L S、獨逸では獨逸式合金と稱して鑄造用に供したことがある。わが國でも全様に用いた。従つてこの狀態圖についてはかような合金の基礎的研究の一端として行はれたものである。このことは既に記述したのであるが、狀態圖については多く觸れなかつた

さて Al-Cu-Zn 系合金の狀態圖はアルミニウム側を始めて調べたのは Levi Malvono¹⁾ であつたが Jares²⁾ 氏によつて大体の液相面が明白にされた。かように全く不明な 3 元合金を局部的とはいへ纏めることは、当時としては相当に骨の折れる仕事であつたと考えられる。1919年の發表であるから米國で Merica³⁾ などがデュラルミンについての研究を發表し析出機構の理論的な説明を始めて與えた年である。その後筆者がこの合金系を研究することにした経緯は記述したように 2 L S などの基礎的な面を調べるのが目的であつた。Al-Zn 系 2 元系に存在する (Al)β ≡ (Al)α + Zn の變態は現在偏析變態と考へているが當時はこれを共析變態と考へていた。純アルミニウムとして 99.8% 程度が最高であつた時代で、一般にそう考へた。しかし (Al)β と (Al)α とが全じ結晶構造だということは最近に判明したのであるから、(β) は Al 固溶体とは異なる結晶構造をして

共析變態 (β) ≡ (Zn) + (Al)

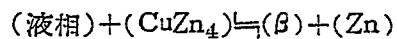
をすると考へた譯である。筆者はこの (β) の共析變態がどう 3 元系において變化するかを主眼として固態變態を調べ、それに関聯して先づ液相面の決定を行つたのであつた。その結果が Jares の與えた液相面を少しく異ることにしないと、固態變態との關聯が固難なことを發見した。而して (β) 相に於ける固態の不変系反應として



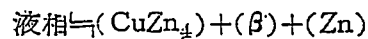
を考へた。この温度は充分燒鈍した試料の加熱による示差熱分析によつたものであつて、既に反應が生じる區域と一般に生じる區域とを決定して、上記の反應を考へたものであつた。

次に Jares の與えた狀態圖と異なる点を述べたいが、それについて Hansen と Gayler³⁾ 兩氏が筆者とは全く關係なく全時にこの合金系を研究して 1925 年に發表したものがあつた。兩氏の考へと筆者の研究結果との比較を同時にすることが都合がよいから Jares の發表を土台に検討したい。

第 1 圖は Jares の發表した狀態圖の亜鉛側の液相面を示した。これに O₁, O₂, O₃, O₄ の 4 不変点が示されている。この不変点について Jares は O₄ は



とした。しかし Haughton と Bingham⁴⁾ は



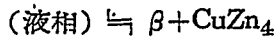
とすべきとしたが、Hansen もこれは前者が正しく Jares の如く包共晶反應であるとしている、著者も全様にこれは 3 元共晶でなく包共晶反應とした。Al-Zn 系の共晶点は 380°C であるが O₄ の不変点は 385°C で明かに 5°C 高

1) J. Inter. Z. Metallk. 10(1919) 1. 2) 京大工学部紀要 5 (1926) 1. 3) J. Inst. Metals, 34 (1925) 125. 4) J. Inst. Metals (1920) 261.

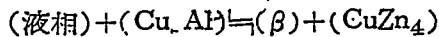
輕金屬時代 No. 228 (1928-7) (2)
2-5

いから包共晶反応であるべきである。

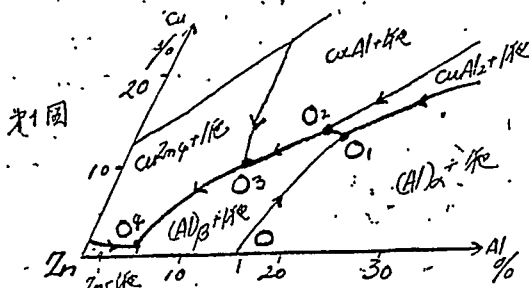
O₃ を Jares は



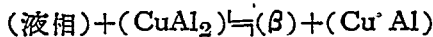
とした。しかしかような反応が3元系における不変点として示すは理論上からも誤であるが、Hansen はそれを指摘して



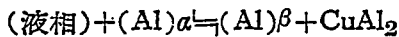
の包晶反応とした。第1図からも当然かくあるべきものであるが、著者も全様の不変点でその温度は 400°C とした。



O₂ は Jares が

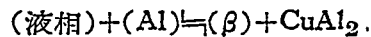


としてその温度を 418°C とし、Hansen はそれを認めた。筆者はこれを

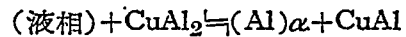


とし、その温度を 425°C とした。

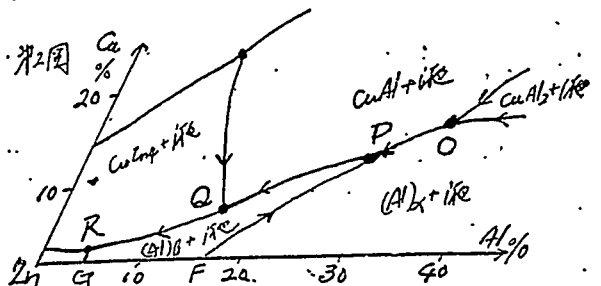
また O₁ は 424°C に生じるもので



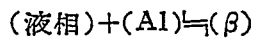
とした。筆者はこれを 450°C で生じる



とした。第2図は筆者の與えた液相面の一部で第1図と第2図とを比較するとその差が明白となる。



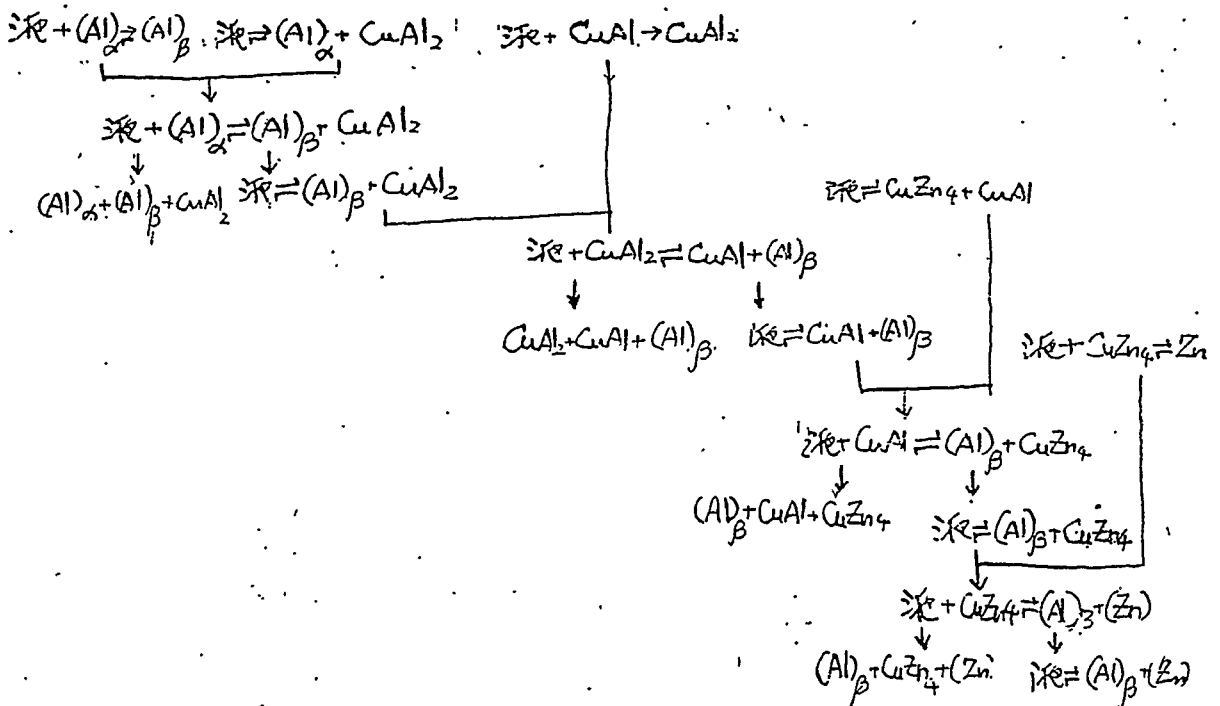
ここで、先づ Al-Zn 系合金の状態図に関して検討を加えて見たい。この合金は既述のように以前 443°C に認められた

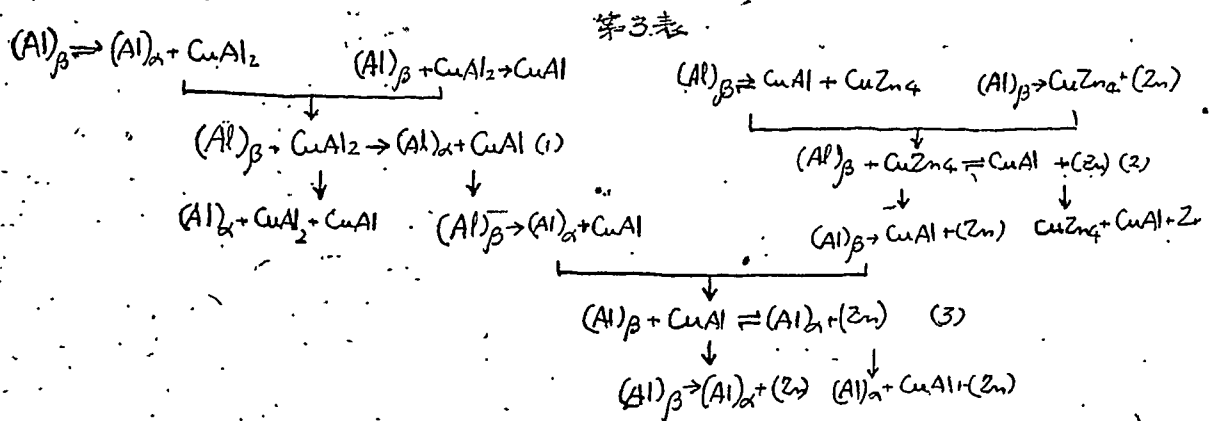
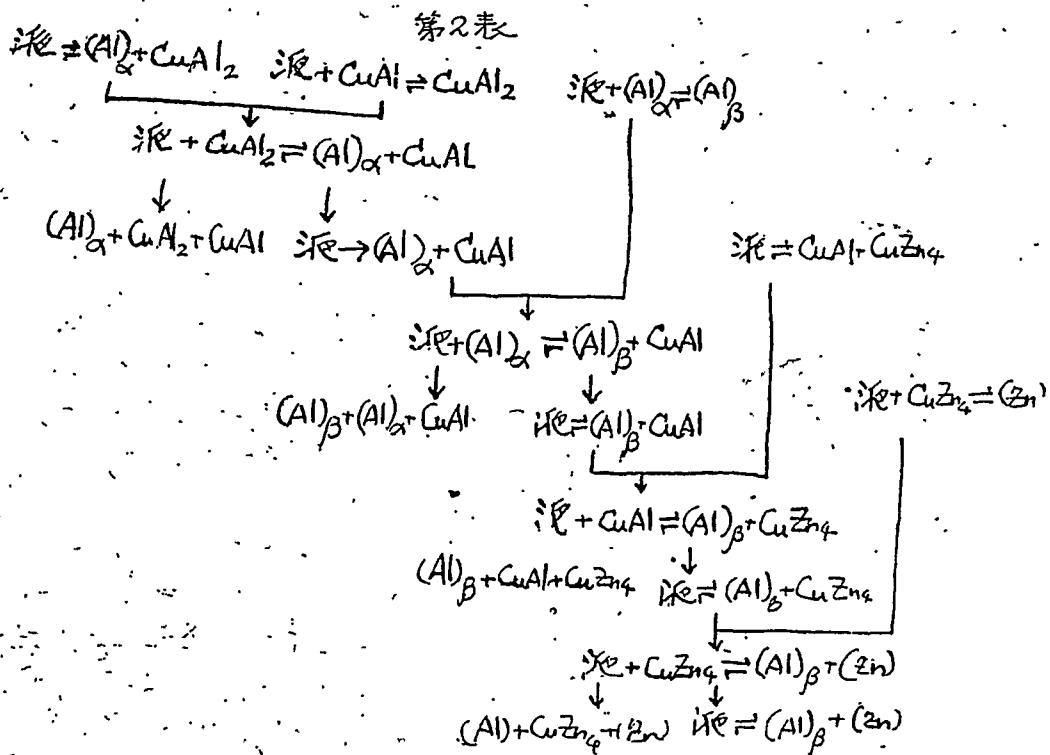


なる包晶反応は存在しないことになった。即ち (Al) と (β) とは全一固溶体相で高温では連続していることが明白となった。このアルミニウム固溶体は温度が下ると結晶構造の二相に分離する。これを (Al)α と (Al)β とするが本質的には全一結晶構造のものである。

従つて純粋なアルミニウムであれば第1図に

表1





示されるO点の包晶点は存在しないことになる
443°C の包晶反応が認められた理由はアルミ
ニウムの純度が低かつたため不純物の影響であ
る。これについては既に述べてある。

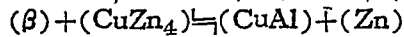
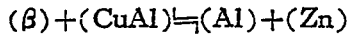
従つて、第1図の(β)と(Al)と初晶面は連
続している筈であつて、問題は Jares の與えた
O₁ 或は筆者の與えたP点が純度の高いアルミ
ニウムを用いて生じるかどうかである。しかし
筆者は、Al-Zn-Si 系状態図について研究して
(Al)に固溶する不純物が含まれるなら Al-Zn
系の 443°C に相當する包晶反応が生じること
の一例を示した。

この結果から考え Al-Zn-Cu 系合金でも全
様の現象が生じると想像されるから O₂ 或は P
点とした不変点は存在すると考えて別段差支え
ない。これは 99.99%以上の純度のアルミニウ
ムと全程度の亜鉛、銅を用いて再検討しなけれ
ばならぬ。第1表は Jares 又は Hansen の状
態図の凝固過程を表示したもので第2表は筆
者の状態図のものである。これだけでは Jares
の與えた如くなるか、筆者の如くなるかは直ち
に決定し難い。固態変態との関係を調べる必要
がある。若し固態変態が Hansen の與えた如く

$$\beta + (\text{CuAl}_2) \rightleftharpoons (\text{CuAl}) + (\text{Al})$$

$$\beta + (\text{CuZn}_4) \rightleftharpoons (\text{CuAl}) + (\text{Zn})$$
 が生じるか、或は筆者の與えた

*) 日本金属学会誌 4 (1940) 116.



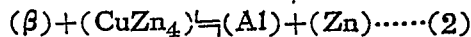
が上記の凝固反応と関聯して生じるかを、理論的に検討してみ、何れが正しいか判定されねばならぬ。

先づ Hausere と Gayler 兩氏の状態図について考えて見る。

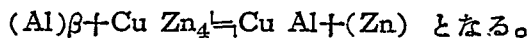
兩氏の論文を調べて見ると Jares の與えた第1圖に示す不変点をそれぞれ熱分析によつて検討し、その不変点の示す反應を確認している。しかし熱分析のみでは反應自身を直に決定し得ない。しかし第1圖の反應が生じるものとして (Al) β 相を主体として考えると固態反應として第3表に示すよう不変系平衡反應が生じることになる。この表を見ると Hansen がいう如く 270°C にて



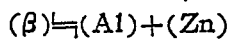
生じるこの包共析点は存在するが 265°C で



が生じるとした (2) の反應は考えられない。

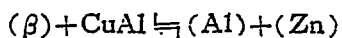


而して (1) の反應は 270°C に (2) の反應は 265°C に生じるとして、なお CuAl の在存のもとで

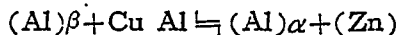


の反應が 245°C で生じるとしている。

要するにこの反應は



であるわけである。これは第3表の (3) の反應即ち

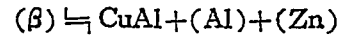


と一致する。(2) の反應が生じる組合せは一寸考えられない。

なおこれら等の不変点の温度に考察を加えると冷却曲線から求められている。Al-Zn 系の偏晶反應は冷却曲線では 265°C となるが加熱では 280°C となる。かような固態變態は冷却のときが過冷され易く加熱では過熱は少い。従つて加熱曲線をとると、平衡温度に近いと考えてよい。Hansen の與えた 265°C 270°C 240°C は Al-Zn 系の偏晶反應温度 270°C よりは低いから、包共析變態の温度とすることは不合理である。また 240°C の如く



を認めるとすると、これは 270°C より高い筈であり低くなれば



の偏共晶反應と云うべき、3元共晶反應のような反應でなければならぬ。いづれにしても、

Hansen と Gayler の研究結果の考察が理論的には不十分であると云える。常温での平衡關係は Al-Zn 側で (Al) + CuAl + Cu₂Al, (Al) + (Zn) + CuAl が存在することになる点は、筆者の與えた状態図と全一となつてすることに注意して欲しい。

また浜住松二郎氏が液相面を検討して Jares と全様になるとした。これも Hansen と Gayler の兩氏の解釋が、固態變態の導き方に間違のあることを指適したと全様である。従つて、Jares のような液相面の不変形反應を考へることに無理があるのでないかと考へる。

筆者がこの状態図を求めため実験結果と理論とを一致せしめるのに苦心をしたが、なを再検討を要することは云うまでもない。この合金系はアルミウム合金として現在使用していないが、しかし亜鉛を主体とした合金がザマクなどと稱してダイ鑄物合金として廣く用いられているから、必要な合金系である。理論的につづけて検討を加えて見たいが、余り長くなるからそれは次號にゆづりたい。3元状態図に親しみのない讀者には恐らく興味のない記述であらうが、これも筆者が腦裏に残された一課題として輕合金の發達の過程において考へた一駒として讀んで頂きたい。(以下次号)

6) Sci, Rep Tohoku Univ. 8 (1928) 73

米アルミ屑相場

(六月上旬のニューヨーク渡仲買人買相場)

混ぜ鑄物屑	8½¢/lb	(¥67,461.40)
アルミ クランク ケース	9~9½¢//	(¥71,429.70~75,380.00)
アルミ 新細切レ屑	11½~12¢//	(¥91,271.30~95,239.60)
古板屑	9~9½¢//	(¥71,429.70~75,380.00)
新グライ屑	7~7½¢//	(¥55,556.40~59,524.70)

續 輕 合 金 史 (第八回)

京都大学教授 工学博士 西 村 秀 雄

Al-Mg-Si 系合金……結晶の不完全さ……アルミニウム結晶の下部構造……蝕像

3元合金系の話はもう一つしておきたい。それはAl-Mg-Si系の合金系である。この合金が現在アルドライ、アンチコロダル或は61Sなどとして用いられていることは記述を繰返す必要がないであろう。またこの合金がAl-Mg₂Siの準2元系として一般に取扱つていることもよく知られたことであり、既に述べたところでもある。

しかしAl-Mg-Si系として取扱うことが本筋であることは云うまでもない。この3元系状態図についてはロザナ¹⁾氏が発表した。同氏によるとマグネシウム5.5%、珪素14%、アルミニウム残分のところに3元共晶点

液相 \hookrightarrow (Al)+珪素+Mg₂Si

がある。その温度は559°Cとした。いままでに発表されたものは同氏のもの¹⁾が主であつて、ソル²⁾でBotschwarなどによつて主として固態溶解度を研究し500°Cの恒温状態図を発表している。いづれも原本を見ることが出来ないのだからこれ以上のことを書くことが出来ぬ。

これ以外に研究されたものを見ない。

以上で状態図に関する話とはとめることにしたい。直接工業材料に関しない合金系、あるいは工業材料の主体をなすものでないものに関する研究は数多くあるが、それは学術的には大切なもの、或は何かの問題を解決するために行われたものなどで、余りに学術的になるから必要があればまた記述することにする。

この頃は科学が著しく進歩するから幅広い範囲に互に関連性が生じて一のことだけで総てを解決することが難しくなつている。輕合金史も矢張輕合金のみに限定して書くことが出来なくなつた。例えばデュラルミンの時効硬化の現象に関して近代的な解釋を試みようとするために

も結晶というものの本質を理解して始めて可能となるのである。

X線の発達によつて、結晶構造の解釋をラウエ、ハル、デバイ、ブラグなどの人々によつて巧みなされたが、しかしそれは結晶構造を模型的な完全さをもつものと考えたのであつたが、研究が進むにつれて結晶の不完全さという問題が、各方面から闡明され、現在ではこの問題を無視しては金属の性質を論じられなくなつている。そのために物理学の深い知識を必要として單なる古典的な金属材料の知識ではも早何も解決し得ない時代に移つている。

物理学を専攻し、特にこの方面に興味をもつて研究する人でない限り恐らく今後の発達に追随し得ないと考えるが、金属材料を取扱う上からもかゝる方面のことを多少常識的に知らねばならぬようになつた。極めて常識的な記述であるが先づ結晶の不完全性ということを書いてから、輕金属に関する問題に進みたい。

結 晶 の 不 完 全 さ

金属に限らず一般に結晶は原子が規則正しく配列された格子として考えた。しかしその配列が完全に均一なものとして取扱うことが難しくなつて、種々の不完全さがあるとするに至つている。これは原子が缺けた隙間³⁾であり、また原子の配列の一種のづれ(これを轉位といつている)などがあり、そのために格子に歪みが生じた部分があることなど、云わば微視的な缺陷以外にまた一つの結晶と考えられるものが、多少結晶方位が異つた小部分からなつて必ずしも均一でないことなど明かにされて、とにかく人工的に造つた結晶は原子的にも巨視的にも均質でないといふべきであらう。

¹⁾ Losana, Metallurg. Italy. 23 (1931) 367 ²⁾ Botschwar, Gorew, Korolkow, Metallurg. 8 (1933) No.1 ³⁾ Dislocation

アルミニウム結晶の下部構造

かような結晶の不完全さの生じる原因には、その融体から凝固過程に生じるものとその後の処理によつて生じるものがある。純金属の結晶が液状をなした高温度から冷却され、融点以下になつて始めてその結晶の核が生じて凝固するが、この凝固の過程として先づ樹状に発達し完全な結晶となる筈であるが、天然の鑛物のように非常にゆるやかに生長しないかぎり、生成した結晶には不完全さが残される。そのため結晶にはそれを構成する亜結晶 (Sub-grain) が認められるのみでなく、なおその下部構造としてモザイク・ブロックがある。微視的な缺陷としての空隙、転位などが格子構造に残される。また亜結晶界、結晶の粒界にも不完全さが認められ歪が残された状態となる。

かような缺陷構造は單なる焼鈍で多少結晶の生長、転位の移動などが生じるが完全に消失しない。冷間加工をすると所謂⁴⁾の現象、これは転位の移動と考えられているが、それは複雑なる機構で転位の拘束による加工硬化の現象が生じる。益々不完全さが増すことになる。

かような現象を理論づけ、実験的な証明をなす必要がある。そのために屢々アルミニウムが用いられる。次にはアルミニウムがどんな役目をしているかを述べる。それが軽金属の歴史に大きい関連をもつこととして見のがし得ないことを知るであろう。

アルミニウムは現在 99.99% 以上の純度のものが容易に得られる。これが各種の実験に供される理由の一つである。不純物が多いと不純物の影響のため純粋なものが取扱えないことになる。その他種々の取扱う上に便利な点があるためにアルミニウムが選ばれる。しかしアルミニウムで知られたことが総て同種類の金属に適用されるかどうか、これはそれぞれの金属について一應調べる必要があるが、まだ多くの金属について研究されていない。

アルミニウム結晶は面心立方格子の結晶構造をしていることは既に知られている。これは結晶の基礎的な構成であるが上に述べたようにアルミニウム結晶は結晶全体が均一に模型的な格子構造をしていない⁴⁾。モザイク組織をなしていると考えねばならぬ。総て金属結晶がモザイク組織をしていることは⁵⁾顕微鏡組織或はX線で調べて明かにされている。一方電子顕微鏡の発達によつて分解能力が高くなつたため、従来光学顕微鏡では判明しなかつた細い組織が見られるようになった。その第一の應用として純アルミニウムの結晶を腐蝕して生じる腐蝕像を電子顕微鏡で調べると、小さい立方体の集合からなることが明かにされた。これをモザイク・ブロックと稱した⁶⁾。これは獨逸で1941年、既に発表されたものであるが、当時わが國ではまだ電子顕微鏡は発達されていなかつたことと戦争のため研究が中絶されたため、余り注目されなかつた。終戦後わが國でも電子顕微鏡が製造されるようになり、筆者の研究室では高村、村上兩氏の努力によつて電子顕微鏡の利用の第一歩として、このモザイク・ブロックの顯出を試みて成功した⁷⁾。それは昭和23年であつた。これがわが國における電子顕微鏡をアルミニウムの研究に用いた最初であつたと考える。これ等の研究はその後金属結晶の下部組織として発表した。これにはアルミニウム結晶に見られる亜粒界 (Sub-boundary) のモザイク・ブロックについて論じてある。

少しく理論的になるが亜粒界、モザイク・ブロックの存在は各方面の問題と関係があるのでもう少し論じて見たい。

結晶が融体にて核の生成から樹状晶の生長する現象は恐らく不連続な析出であつて、融点よりの過冷の程度に支配されるがある大きさのブロックが結晶して、熱の発生のため附近が加熱

⁴⁾ A. Goetz [Proc. Natl. Acad. Sci 16 (1930) 99] が始めて蒼鉛で明らかにした。 ⁵⁾ 蒼鉛の結晶について知られたがアルミニウムでは G. Crussaro, A. Guinier, Rev. Metall. 46 (1949) 61. などの研究がある。

⁶⁾ A. Rapp, H. Hanemann, Z. Metallk 33 (1941) 64 ⁷⁾ 島津評論 5 (1948) 43. ⁸⁾ On The Sub-Structure of Metallic Crystals, Tech. Report. E. R. I, Kyoto Univ. Vol. 1 (1951) 1.

されて結晶の析出がとまり、次にある程度過冷されるとまたブロックが凝固するというような過程で生長する。そのためにモザイク・ブロックが生じるのでなかろうかと考える。またこの樹状品のある枝の部分と他の枝の部分とが接觸したところが互に多少方向が異なるため亜粒界となることも想像される。

またこのモザイク・ブロックは冷間加工で変形破壊されることも電子顕微鏡で明白にされた。

若し微量の不純物が存在すると、恐らく亜粒界、粒界に集まることになる。純度のよいアルミニウムの如き結晶の粒界では極めて狭い範囲に格子の歪んだ領域があつて結晶粒界でも、モザイク・ブロックはあまり亂れていないことなども判明した。

とにかくわが國が戦争のため5年以上も海外の文献を見ることが出来なかつた。そのために云わば盲目となつていたのが、漸く文献が入手されて海外の進歩の跡が明かになつて見ると、総てが新しく研究分野が開かれているのを感じられたのであつた。もつともこれ等の問題は必ずしも新しく知られたというものではなく古くより知られていたものであつて、例えば結晶の生成が上記の如く不連続なものであることは相則で有名なギブスが既に1878年に提示したものであつた。これ等のことは C.H.Desch の The Chemistry of Solids (1934) に歴史的な記述がなされているから明かである。しかし新しい観点から見る必要が生じたのはX線、電子顕微鏡などの発達によつて得られた結果である。

モザイク組織に関しても銅を含むアルミニウム合金の時効現象に関して英國の Preston 氏と同時に析出過程として銅の集合状態の生成を明かにした。A. Guirier 氏が C. Crussard 氏とともに1949年にモザイク組織の綜説的な解説⁹⁾をなしている。それは極めて初歩的な記載であるが、これより考えても、結晶の下部構造の探

究は戦後の発展した分野であることは明かである。筆者がこれを紹介して以來、わが國でも若い人々の間に研究対象として採りあげられ研究が行われている。

次に結晶の粒界が問題となる。これも単結晶と異り、集合状態としての性質は粒界の存在に負うところが多い。これが論議の対象となつたのは既に述べたパイルビー氏などの提稱した非晶質説において過冷によつて生じた非晶質が粒界に存在するというのであつた。これは否定されたがしかし粒界の結晶構造が歪を受けた不完全性を示すことについては異論がなくなつたと考えられるが、粒界についての表面張力、結晶生成による粒界の移動、粒界析出などの問題がなお議論の対象となつている。これ等に関してもアルミニウムを用いて研究が多く行われていることは漸次説明する。

これ等の問題について特にアルミニウムで研究されたものを二、三拾つてみる。

蝕 像

先づ蝕像ということを説明したい。鑛物学では必ず書かれていることであるが、結晶面が腐蝕されると、その面の対象關係を示す幾何学的な腐蝕像が生じる。金屬結晶にもかような蝕像が生じるが、これで結晶面を決定したりする。佛國のラコンブとポシヤール¹⁰⁾兩氏はアルミニウムの結晶の蝕像を巧みに顯出せしめた。この腐蝕液は現在ラコンブ液と稱されているが、塩酸2、硝酸1の割合に弗酸を全容量の5%を加えたものである。アルミニウムの純度が高い程、美しい形状の蝕像が得られる。この蝕像のところを電子顕微鏡で調べると、先に述べたモザイク・ブロックの集積であることが明かになる¹¹⁾また電解研磨でも同様に蝕像が得られる。

また蝕像の形から結晶の方位が決定出来ることがある。また亜粒界も判明する¹²⁾。アルミニウムの単結晶でかような現象が明白となつたこと
(10頁へ続く)

⁹⁾ Rev. Metallurgie 46 (1949) 61. ¹⁰⁾ Lacombe, Beaujard, Rev. Metallurgie 4 (1948) 317.

¹¹⁾ R. Jacquesson, T. Mahenc. Rev. Metallurgie, 48 (1951) 879. ¹²⁾ Polygonisation などという現象とも關係があるから更めて説明する。

れるのである。

應 用 の 詳 細

自轉車構造用材料としてアルミニウムは軽さと強度と耐久性と云う、有益な特性を提供するものである。

アルミニウム合金は、いろいろな形で入手出来る。そして加工し易いと云うことは大きな利点である。アルミニウムは薄板、厚板或は條に圧延することも出来、型材や管材に押出すことも出来、砂型またはダイキャスト鑄造も出来、鍛造、プレス、深絞り或は筒絞りすることも出来る。押出法は容易に安く製造出来る殆んど無制限な範囲の型材を供給することが出来る。押出用ダイスは安くてしかも需要者自身の要求通り設計することが出来る。アルミニウムを加工する技術は他の金属を加工する技術と殆んど変わらないので、製造者はそれを取扱うときは異常な問題を經驗することはないであろう。

この金属は磨き、化學腐蝕、ラッカー仕上及び陽極酸化等のような多くの裝飾的な仕上が可能である。

商業的純アルミニウムは自轉車用には小さな部品に使われるけれども、設計者に関係のあるのは主としてその合金である。これらの合金は大別して熱処理合金（熱処理工程によつてその機械性質を得る）と、熱処理に應ぜず、その機械的性質を冷間加工程度を調節することによつて得る合金とに別けられる。何れの型の合金も数種の質のものが入手出来るのである。

(以下次号)

(4頁の続き)

は他の金属にも同様であると考えられるが、不純な金属となると不純物の影響が著しいから、單純にこれ等の問題を取扱うことが困難なことが多い。

以上では金属の加工したときの結晶の変形に伴う現象がどうなるか、析出硬化との関係などにも関係が多いが、それは次に述べることにしたい。(以下次号)

(附記：金属結晶における缺陷構造については次

の著書を参考にして欲しい。

Imperfections in Nearly Perfect Crystals
Symposium Held at Pocono Manor
Oct. 12~14, 1950

また、古い発達の跡をたどるためには

C. H. Desch: The Chemistry of Solid (1934)
を見て欲しい。僅か15年程の間に、いかに金属物理学が進歩したかを知ることが出来る)

(16頁の続き)

来る。このクラッド板が片面クラッドである場合、アルミニウムと銅の夫々の耐蝕性が利益を齎すことが屢々ある。例へば石炭焚の温水ボイラーの如きものに用いる場合、水にふれる側に銅の面が出るようにし、アルミニウムの面を火にふれる所に使い、その耐亜硫酸瓦斯性を利用する事が出来る。

④電気方面への利用 この銅-クラッドアルミニウムが最も沢山使われるのは、何と云つても電気工業である。今日軽量なことゝ安いことゝアルミニウムの電気導体需要増大の強い傾向があり、まゝ銅とアルミニウムの電気導体を接触させなければならない場合に遭遇する。この場合、この接触部は化学的腐蝕を起したり、電気抵抗を増大したりする可能性がある。片面クラッドの銅クラッドアルミニウムの座金又ははさみ金を銅及びアルミニウムだけで出来ている導体間にはさむことに依つて、導体を腐蝕から防ぐことが出来る。

同様に、この銅クラッドアルミニウムは、ケーブルの突出部、鐵付点、コネクティングクリップ用とするのに適している。銅クラッドアルミニウムは単一の金属には見ることの出来ない多くの特性があり、もつと変つた有用な用途が発見されるかも知れない。

カイザー社もアルミ値上 別項の如く米國アルコア社はアルミニウムの建値を引上げたが、カイザー社も7月20日附で次の如くアルミニウム地金の建値引上を行つた。レーノルズ社も近く同様の措置を取るだろうと見られている(EMJ市況誌：7月23日)

インゴット 21.5仙(1封度に付)

ピ ッ ク 20.0仙(クク)

アルキヤンも米國賣値を値上 カナダのアルキヤンもその販賣會社アルミニウム・イムポート會社に命じ米國向アルミニウム販賣建値を封度に付5仙引上げ、ピック20仙とした。

續 輕 合 金 史 (第九回)

京都大学教授 工学博士 西 村 秀 雄

……Al—Cu—Zn系三元合金の狀態圖の再検討……

總て反省ということが必要であると度々書いた。これは誰でも誤りが無いとは云えないからである。研究のことは實驗結果は正しいが、その判定を間違ふことがあり、誤りでなくとも、また測定方法が正確を缺いたため正しい解釋が與えられないこともある。99.99%以上の純度のアルミニウムを以て研究した場合と99.8%以下の不純物の多いもので研究したときとで結果が異なるのは當然であろう。それもそれで正しいと考えねばならぬ。進歩につれて新しい立場で古い仕事を總て再検討する必要があるのはどこにも理由がある。Al—Cu—Zn系の狀態圖について一應今迄の研究の結果が研究者によつて異なることを述べて問題の点を擧げて於いた。理論的にこれを解明してどうなるか、今後検討するならばどこに重点を置けばもつと誤のない狀態圖が得られるかを述べてみたい。余り理論的で輕合金史としては歴史を離れた記述であり或は難解な点があるかと考えるが許して欲しい。一つの狀態圖の完成にすら、どれだけ考えねばなら

ぬか、研究者の苦心がどんなものであるか、その一例として讀んで欲しいために書くのである。

さて前號で Jares の與えた説明の狀態圖が正しいとして Hauson と Gayler が Al—Cu—Zn系の固態平衡を研究して二種の不變系反應が生じるとした。この不變系反應を凝固反應と關連して表出して見る第2の不變系反應が成立たないことを知つた。これは一應そのままにして筆者の與えた狀態圖の再検討に移ることにする。

第2圖として與えた脆相面には次の不變系反應点が與えられている。

- O 液 + CuAl₂ ⇌ (Al)_α + CuAl
- P 液 + (Al)_α ⇌ (Al)_β + CuAl
- Q 液 + (CuAl)₂ ⇌ (Al)_β + (CuZn₄)
- R 液 + CuZn₄ ⇌ (Al)_β + (Zn)

この不變系反應で凝固し、3固相平衡が生じる。これを (Al)_β 相を主体として考えると

- (Al)_β → (Al)_α + CuAl
- (Al)_β → CuAl + CuZn₄
- (Al)_β → CuZn₄ + (Zn)

の一變系反應となる。

これから固態變態がどう進行するかを考える」と第4表と第5表との二種類が與えられる。

この二つの表を比較して見ると第4表では不變系反應として

- (Al)_β + CuZn₄ ⇌ CuAl + (Zn) (1)
- (Al)_β + CuAl ⇌ (Al)_α + (Zn) (2)

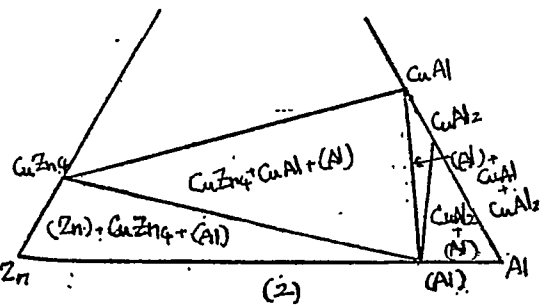
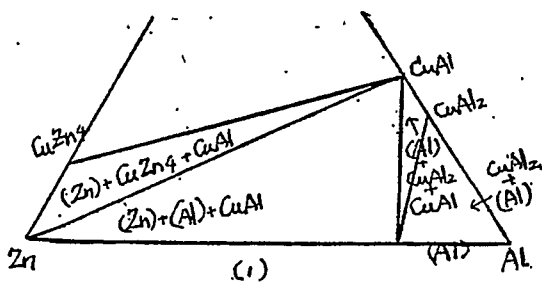
が與えられる。筆者は實際にこれが成立つと考へた。

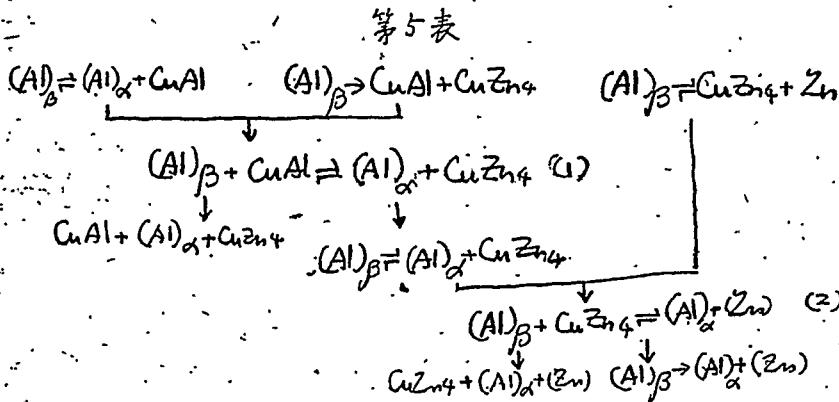
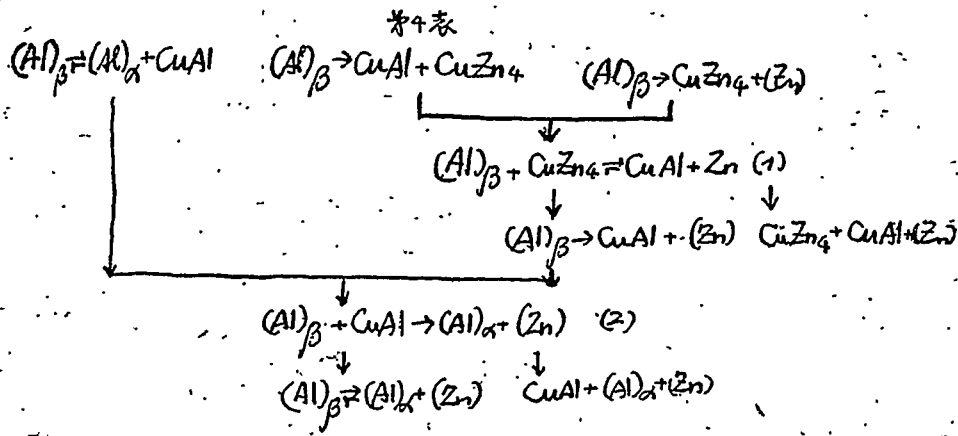
第5表では

- (Al)_β + CuAl ⇌ (Al)_α + (CuZn₄) (3)
- (Al)_β + CuZn₄ ⇌ (Al)_α + (Zn) (4)

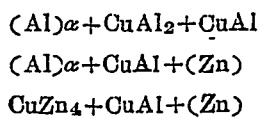
となるような組合せで、寧ろこの(3)と(4)の反應となるのでないかと考へて熱分析結果と比較検討したが、一致しないように感じ(1)と(2)となるようにして發表した。

第2圖

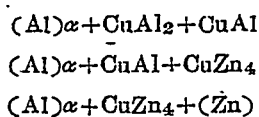




それではどれだけの差がこれで状態図に出来るかという点で第4表の場合では常温でAl-Zn側に第2圖(a)に示すような3固相平衡領域が存在することになる。即ち



第5表からは第2圖(b)



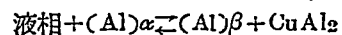
となり、要するに (Al) α と (Zn) に平衡なる第3の相が CuAl か CuZn $_4$ かどちらであるかということが問題となる。Hauson-Gaylerの状態図ではこれを第2圖(a)として示されているが、筆者も全様になるとした。従つて結論では全一である。よつて実験結果からも理論上からも筆者の状態図が間違っていない。

次には Al-Zn 系に於いて (Al) α と (Al) β とは連続した一相となるものとして考えると、この3元系がどうなるかということに話を進めたい。これは今後の研究課題である。

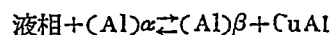
これも二つの問題に別れる。第一はAl固溶体が α, β の2相に分離する温度が銅が加はると高くなつて、液相面に達して液 + (Al) α \rightleftharpoons (Al) β の包晶反応が生じることになるとするとその結果は Jares 或は筆者の與えたと同様な液相面との関係が生じるから、これは検討を繰返す必要のない問題である。筆者の與えた如き不変点が生じるとした方が合理的であることは云うまでもない。

次には (Al) α と (Al) β との2相分離にする温度が低く液相面との関係が生じるに至らないとする。この場合を吟味する必要がある。

この場合には液面に於ける不変系反応として Jares の與えた O_1 点即ち



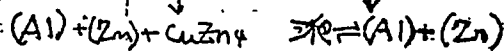
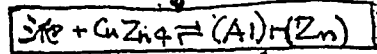
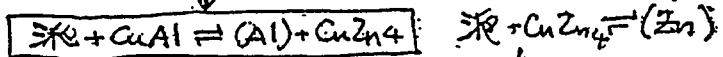
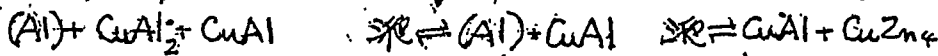
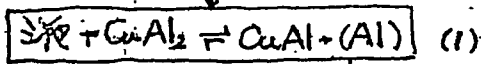
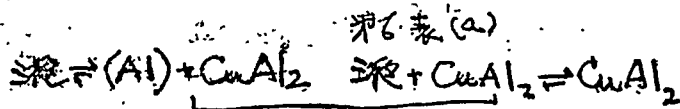
が無くなる。筆者の與えた P 点



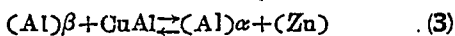
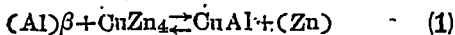
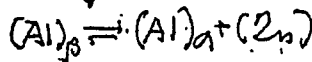
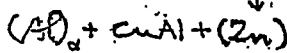
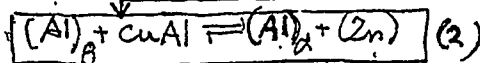
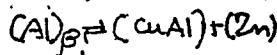
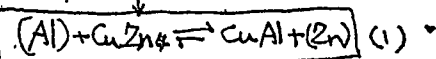
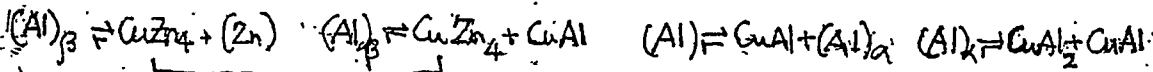
も無くなることになる。

この結果として Jares の O_1 と O_2 とは一致して筆者の與えた関係と全じくなる。この点から考えても結局液相面は筆者の發表の如くなることを考える。何れにしても全じ結果となるがこれが固態變態にどういつながりが生じるかを第6表(a)と第6表(b)に示すことにした。

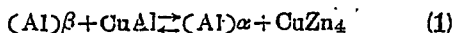
これでは恒にアルミウム固溶体は (Al) α として凝固することになり、凝固後この (Al) α が (Al) β を分離することになる。表では凝固反応と固態反応とを別々に示しているのは固態反応では (Al) β を主として考えたためである。第6表では。



第6表(b)



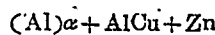
の不変系反応が生じることを示し、筆者の與えた固態平衡關係となる。第7表では



の2不変系反応が生じる場合で、これも既に述べた第5表に相應したものである。

かように考えて來ると液相面の不変点は筆者の與えたものとしても、また液 + (Al) α \rightleftharpoons (Al) β

が液相面に生じないとしても全じ結果となるから問題は寧ろ固態の平衡關係がどうなるかが問題である。筆者の發表のように

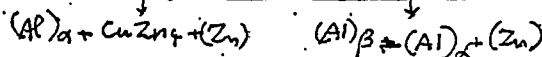
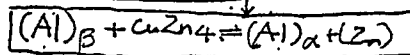
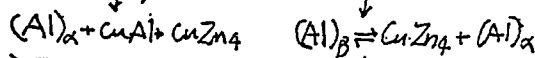
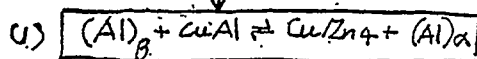
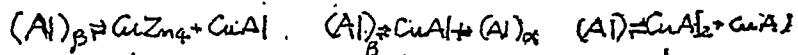


の3相共存區域が生じるか



となるか、言いかえると (Al) 固溶体と (Zn) とが AlCu と平衡するか CuZn₄ と平衡するかであつて、Hauson と Gayler の與えたものと筆者の常溫での平衡關係が全一であるから問

第7表



(29頁へ続く)

に硬い表面被膜をする必要が有ると信じている

機械加工の要素

現場の加工に関して、マグネシウムが誇りうる最も重要な性質は恐らくその優れた機械加工性であろう。現場でマグネシウムを機械加工した1½年間の経験では、マグネシウムを使うことが火事の危険があるからと云う理由で束縛されることはないが無条件で述べる事が出来る工具の寿命はこれまで如何なる金属で経験されたよりもうんと長いのである。

仕上りは期待した以上のものであり、若し専用機械が出来たら多くの利益が期待されるのである。併しながら現在に於てはマグネシウムの機械加工について次の不利な点がある。

1. 切子の処理が難つかしいような細かい切削には油性冷却剤が必要であること。
2. アルミウムに比較して屑の回収状態がわるいから材料が割高になる。
3. 部品が取扱、留付、チャック取付中にたやすく毀れること。

これらの条件はこの材料が扱い馴れぬものであり、自動車工業にはほんの少量しか使われていないことに由来するものである。

我々は組立作業においてネジを切つたり取除いたりするのに何等困難を感じない。このことは予期に反したことから、非常に優秀な仕上面が得られるからであろう。

圧力をもたせることが必要な多くのダイカスト鑄物は漏洩をとめるために機械加工後にピンホールを充填させなければならない。

このことは水硝子を用いてしかも焼かないでいゝと云う早く安い我々の方法でつねに行われて来た。この方法はマグネシウムには不満足なものであり、もつと圧力の高いもつと高価な充填物が必要であるように思えるのである。このような要素も勿論鑄物のコストの中に考えられなければならない。

我々は今日までの経験の結果として、自動車に大量のマグネシウムが應用されることを制限する如何なる重大な反對にもあわなかつたと眞實目に信じている。

(終)

(13頁の続き)

違ひはないと考えるが、再検討するとすればこの点である。

しかし何れが正しいか再検討を必要とするとしてもアルミウム合金としては関係のない區域の合金であるから、理論的な興味以外何ものもないのである。唯ダイカスト合金としては必要である。要するに Al 側では亜鉛と銅とを含んだ固溶体から析出するものは $CuAl_2$ であつて、 $CuAl$ のことは考える必要はない。

従つて E. S. D 或は 75 S のような合金の析出硬化を考えると、これを Al—Cu—Mg—Zn 4 元系合金とすると焼入、焼戻して析出する化合物は Al—Mg—Zn 系の $MgZn_2$ 或は T 化合物、Al—Cu—Mg 系の S 化合物、或は $CuAl_2$ であつて特に 4 元化合物の存在することはないこれ等の問題に關して未發表であるが筆者の研究室で村上陽太郎氏の研究がある。

上記のように Al—Cu—Zn 系の 3 元合金の状態に關して少し理論的過ぎた記述をしたのは一つの研究をしてもその完成は容易でない。どんな仕事にもどこか不完成の点が残されるものである、という一例として示したもので、筆者の仕事の一つとして完璧と思つたものはない。誰れかまた検討を加えて頂きたいものであるが状態圖の如き、既に古典的な研究分野となつた多くの努力と忍耐を要するような仕事をする人が、もうなくなるのではないか、小手先のような仕事のみで、一生をかけて纏つたものを造り上げようとする努力の人が少なくなつて行くような気がする。食事をしながら熱分析をした筆者のような縁の下の力持ちをする若い人があつて欲しい。かような意味で特に詳細に論じたのである。

× × ×

× × ×

續 輕 合 金 史 (第十回)

京都大学教授 工学博士 西 村 秀 雄

アルミニウムの単結晶……塑性變形の研究……アルミニウムの下部組織

アルミニウムの単結晶

アルミニウムが金属の性質の探究に用いられる理由は容易に加工が出来るということも一つであるが、所謂単結晶が造り易いということが原因となつている。金属結晶の本質を知る爲には単結晶から始める必要があるが、それにはアルミニウムが便利である。アルミニウムの単結晶を造るに始めて成功したのは英國のカーペンター博士であつた。もつともこの方法は、既に1912年に米國でSanveur博士が歪を興えた金属が加熱されると大きな結晶粒のものとなることを観察したことが基礎となり、またセリグマン¹⁾(Seligman)とウイリアムス(Williams)両氏がアルミニウムの試片に引張變形を興えてから加熱するとき、ある變形の程度までは殆ど變化がないがその程度を越えると再結晶して大きな結晶が得られ、また變形が進むと結晶粒は細い²⁾ものとなる事実を利用して、カーペンター博士がアルミニウムの単結晶を造つたのである。すなわち先づ試片を焼鈍して均一な結晶粒のものとする。例えば550°Cで6時間加熱する。次にこれに3吋の長さの試片に対して1.6%の引張りの伸を興える。これを徐々に加熱して600°Cで1時間加熱する。かような僅かの歪を興えてから焼鈍するのである。

かようにして単結晶を造ることは歪一焼鈍法といわれ、この原理に基いてアルミニウムのみでなくその他の金属でも単結晶を造り、単結晶としての性質、殊に塑性變形の本質などを究明するに盛に用いられている。

アルミニウム単結晶を利用した研究として先

づテラーとエラム³⁾両氏の業績を挙げねばならぬ。これによつてアルミニウム結晶は(111)の面に $\bar{1}$ りが生じ、 $\bar{1}$ りの方向が[110]の方向であることを明かにされ、また二重 $\bar{1}$ りの生じる条件などを明にされた。これは金属の塑性變形の理論が、転位論にまで發展して来た初期の仕事として最も注目すべきものである。

とにかくカーペンター博士は英國のロヤル・スクルー・オブ・マインの教授であつて金属学の進歩に多くの貢献をした人であつたが、単結晶の製造について先鞭をつけた点で輕合金史にも忘れられない人であつた。わが國で全博士に直接指導を受けた人に故田村精一氏がある。博士との共著になる再結晶に関する論文もある。これはアルミニウムに關したものではないが、全氏が三菱鑛業研究所から大阪の日本アルミニウム工業に移り、戦時中活躍されたから矢張輕合金に關係のあつた人である。筆者が始めて三菱鑛業に勤務し、これを辞するに際しバトン⁴⁾を今井弘博士に渡した。そのバトンがまた田村精一氏にリレーされたのであつたが、両氏とも今はなく人生のはかなさなど、かゝる歴史的な記事を記述すると其の感を益々深くするのである。

こゝで話をまたアルミニウムにもどしたい。カーペンター博士の金属の単結晶状態に就て⁵⁾の講演を讀んでみると

"金属結晶の特長は容易に變形し、塑性變形で強さ、硬さを増すことである。単結晶の棒は極めて柔い。即ち彈性限界が極めて低い。これはGoughその他の人々のアルミニウムについての研究で明白で、700g/mm²のような應力で塑性の變形が始まる。こんな低い應力でどうして

1) J. Inst. Metals. 20 (1918) 162. 2) Proc. Roy. Soc. A. 100 (1921) 329. 3) Proc. Roy. Soc. A. 108 (1925) 28. 4) 我が國では同氏に対して日本金属学会から日本金属学会賞を昭和15年10月に贈つた。同氏が来朝されなかつたから単結晶に関する論文の原稿を真島正市博士が代読された。 5) 日本金属学会誌 4 (1940) 529.

変形するだろう”

という意味が書かれてある。実際それまでの考えで面と面を重ね合したカードが互に這りするような変形が進行すると考え、原子の動きを計算すると、変形を興えるに極めて大きな力が必要となるから疑問が生じるわけである。

全氏は續けて、金属結晶が一つの面である方向に極めて容易に這り始めるのは何故だろう、

這り抵抗が這り面に直角な應力の大きさに無関係なのは何故だろうか？

這りが進むにつれて這り抵抗が増すのは何故だろうか？

と云う疑問が生じる。これは結晶の不完全さに関係があるという点では誰も一致しているがこれをどう解釈するか、モザイク・ブロックという概念では完全にこれを説明し得ない。テラー氏が提称せる転位説は、一層事實に合っている、ということが書かれている。

ここにテラー氏の説く転位ということが始めてあらわれることになるが、これを詳細に論じることが本輕合金史の役目でないから転位論を誰でも判るような平易な例証を以て説明する山の下から山を越して向側へ出るのは容易でないが、山の途中なり、頂に近いところに居つてそこから向側へ越すのは比較的易しい、原子が規則正しく配列した状態では途中で大きな山があるようなもので原子が移動するときに大きな力が必要となるが、若し原子の配列に欠陥があつてその欠陥が移動すると考えると、山の途中にあつて山を越すに余り労力がいらぬようなもので、僅かの力で欠陥の移動が生じる。この結晶に於ける原子配列の欠陥状態を転位というのである。これが理論的の発展とその実験的な証明がアルミニウムの単結晶を用いて研究され発展しつつある。

塑性変形の研究

ここに学問の傳統の強さをまた発見するのであつて、バイルビーの非晶質説をかりて塑性変

形の説明をした迂り干渉説に端を發して英國に於ける塑性変形の研究が根強く培はれて花が咲いて来ていることは、一見獨逸の学界に見るような総てを系統化することには缺けているように見えても、英國には創造的な面を開拓しようとする意欲があることは、ニュートン以来の傳統がものを云うているのであろう。

英國人のもつ根氣というか、とにかく學問に誇をもつて仕事をする風が見える。この点わが國で真の意味の學問の傳統を造つて行く必要がある。もつとも派閥を造るのではないことを忘れてはならぬが……

遺憾であつたが戦争のためかゝる方面の進歩をしている間に我が國ではかような學術的な研究は放棄された。漸く終戦となつて基礎的な問題に着手するようになったが、遅れてしまつて

いた。筆者はこの方面の研究に電子顯微鏡を利用することを考えた。電子顯微鏡は既に獨逸で發明されて、わが國では委員会が造られ國産化に努力されたが、島津、日立製作所の國産品が廣く實用化されるようになったのは昭和2年であつた。アルミニウムの試料を用い、モザイク・ブロックの顯出、圧延材の結晶の微細化などを明確にすることが出来た。これに力を得て塑性変形の現象を正確につかむことを試みた。

電子顯微鏡でこの塑性変形の現象を捕捉する試みは米國ではベル・テレフオン⁷⁾のハイデライヒとシヨクレ⁷⁾両氏が試みた。しかし余りそれ以上の發展を見なかつた。筆者の研究室では高村仁一博士が電解研磨した試片を引張つてから陽極酸化を施し、その酸化膜をはがして電子顯微鏡で觀察すると迂り線が明確に見られるという新しい試みをなした。この研究が我が國でも塑性変形の研究に一つの刺戟を興えた。また電子顯微鏡を金属の研究に利用する一つの契期ともなつた。かような仕事の出来たのも一方に於て99.99%以上の純アルミニウムが我が國で得られるようになったためである。

⁶⁾ 転位論はその後オロワンその他の人々により理論的に發展されて、塑性変形のみでなく結晶の缺陷を取扱ふ上の基礎理論となつた。⁷⁾ J. Applies Physks 18 (1940) 1029, ⁸⁾ 昭和23年5月に日本金属学会第2分科会で一部を發表した。まとめて京大工学研究所の Science Report として發表している。

こゝに忘れてならぬことは塑性変形を転位説で論じられるようになった素因を造つた一人に山口珪次博士があることである。全氏の理化学研究所時代の仕事の一つがそれであつて、全氏も既に故人となつたが惜しいことである。

アルミニウムの下部組織

次には塑性変形の研究に関係して結晶の下部組織のことをアルミニウムについて如何に研究されたかを述べたい。

結晶の下部組織として亜粒界が存在することを述べたようであるが、亜粒界はハルスグレン⁹⁾ (Hultgren) とヘルランダー (Herlander) が高温で加工した鋼材に存在することを認め、脈状組織と称したのが注目された始めであつた。もつとも古い文献を見ると亜粒界と考えられる組織は示されていたが、注意されなかつたのである。

アルミニウムについては佛國でラコンブとボージャール¹⁰⁾ 両氏が99.99%純度のアルミニウムを再結晶せしめた試片を、電解研磨してから蝕像を顯出せしめて発見した。

またこれを、電子顕微鏡的にもキャスターン¹¹⁾ (Castaing) とギニエー (Guinier) の両氏が鋼を含むアルミニウム合金に見出した。

要するにこの亜粒界はそれまでにモザイク・ブロックとしてX線的に知られた下部組織に比較して大さの程度が異なるものである。亜粒界の生成する原因は種々あつて亜粒界の状態も異なるものがある。それを総括して称されている。

その第一は熔融状態から凝固するとき生じる結晶の不完全に基くものである。これは既に述べた。

アルミニウムを用いて実験されて明かになつた他の一つに、ポリゴニゼーションという現象がある。一種の亜粒界である。終戦後海外の文献を見るにつれ、ポリゴニゼーションという言

葉が屢々用いられているのに、その意味が何であるか解釈に苦しんだ。

完全な結晶を僅かに変形を與えてから加熱すると再結晶は生じないがX線で調べるとラウエ斑点が変形のため伸びて所謂アステリズムの現象を示したものが加熱によつて亜粒界が生じ分裂した斑点となつて示される。これは彎曲した面が多角化するものと考えられカーンとオロワン¹²⁾ 両氏がポリゴニゼーションと名づけたもので要するに多角化という意味でかく名づけた譯である。この現象は佛國のクルサル¹³⁾ 氏が1944年に認めて発表しているが、そのときはRecrystallization in Situ という言葉で示した。核の生成がなくそのままでの再結晶という意味で示したものである。その後フランスではギニエ氏がアルミニウムを用いポリゴニゼーションについて多くの研究結果を発表している。この他にもポリゴニゼーションと考えられるべき現象が認められているが、こゝにはかゝる学術的な記述を目的としないから、アルミニウムがかような研究によく用いられていることにとゞめて於きたい。(以下次号)

正 誤 続軽合金史第九回分に第八回分、
第八回分に第九回分を誤つて記載しました。

x x x x

金 屬 粉 工 業 會

大阪市東區徳井町二丁目二五番地
(但し市電内本町電停一ツ北ノ辻東入)
電 話 東 ④ 四 三 二 〇 番

9) A.I.M.E. (1946) Tech. P. 2016. 10) J. Inst. Metals 74 (1947) 1. 11) Compt Rend. 228 (1949) 228. 12) R.W. Cahn, Progress in Metal Physics, vol. II (1950). 13) Rev. Met. 41 (1949) 133.