

合金の固態溶解度に関する研究(第一報)

合金の固態溶解度測定に就て

(昭和六年第五回化學研究所講演會報告)

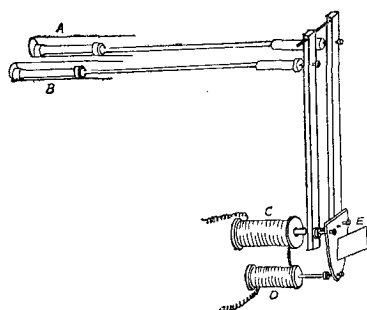
所 員 理學博士 宇 野 傳 三

研究員 理 學 士 吉 田 定

研究員 理 學 士 香 取 三 郎

合金の固態溶解度を決定するには、種々の方法行はるゝも、多くの場合好結果を得られざるを以て、從來最も廣く採用せらるゝは鏡査法のみなり。然れども此の方法は甚だ繁雜にして、通例可成多くの實驗を経ざるべからざるが故に、著者の一人⁽¹⁾は嘗て一種の示差熱膨縮計にて、銀銅合金に於て 銀に對する銅の固態溶解度の測定を行ひ、比較的簡單に良好なる結果を得たり。其後改良示差熱膨縮計⁽²⁾を考案したるが、著者等は更に之に幾分の改造をなし、第一圖に示すが如き裝置を作れり。但し圖は其の主要

第一圖 示差熱膨縮計の主體



A, B: 夫々試料合金並に標準金屬
を裝置せる透明石英管

C, D: 電磁石裝置

E: 反射用平面鏡

部のみを表したるものとす。

今測定中に起る試料合金の酸化を防ぐ爲め、真空の下にて此の裝置を使用し、示差熱膨縮變化は之を寫眞印畫紙上に自寫せしめて、アルミニウム・銀合金並に珪素・銅合金の場合に就て各研究を行へり。而して標準試料としては、前者の場合には純銀を選び、後者の場合には純銅を選びたり。

(1)アルミニウム・銀合金の場合

- (1) D. Uno, Dissertation, T. H. Aachen, (1929) S. 5.
M. Haas & D. Uno, Z. Metallk., **22** (1930) S. 154.
(2) M. Haas & D. Uno, J. Inst. Metals, **42** (1929) p. 332.

本合金系の状態図に関する研究は、Petrenko⁽¹⁾氏、Hoar & Rowntree 両氏⁽²⁾等に依り 前者は 450°C 以上、後者は 600°C 以上の場合に就て行はれたるが、其の中 本研究に關係ある部分のみを結合して、圖示すれば第二圖の如し。尙圖中には本研究の進行中行はれたる Westgren & Bradley 兩

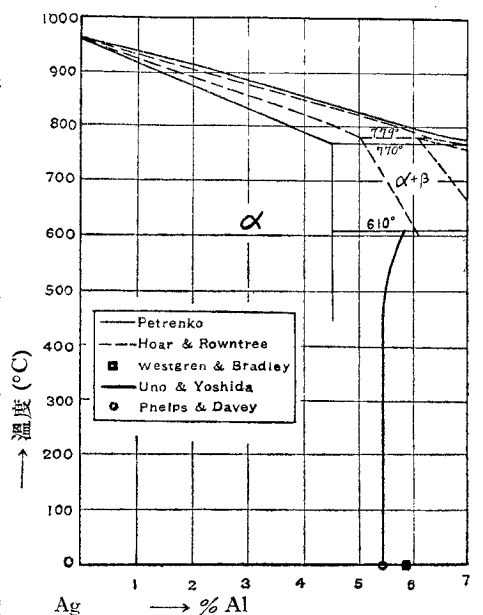
氏、⁽³⁾並に其以後發表せられたる Phelps & Davey 兩氏⁽⁴⁾の X 線的研究結果をも示し、更に比較に便ならしむる爲、本研究の結果をも合せ記入せり。

今本實驗に供せられたる試料合金は、直徑 10 mm、長さ 150 mm の金型鑄物を直徑 6 mm、長さ 50 mm の棒狀(但し棒の兩端各 2 mm の部分は直徑 7 mm とし、且つ一端は半球形をなす)に仕上げたるものにして、鑄型の温度は特に -10°C 内外となし、以て成分金屬相互の擴散を妨けしむる事に努めたり。

第三圖は鑄造合金の場合の示差熱膨縮

第 二 圖

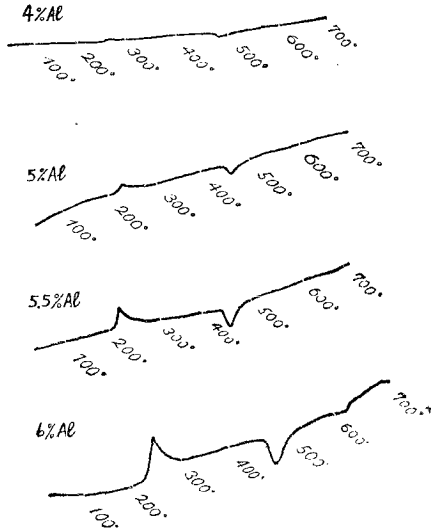
Al-Ag 合金の Ag 側に於ける綜合狀態圖



曲線にして、圖に於て見るが如く、既に 4% Al 合金の場合、270°C 並に 445°C の二箇所に於て甚だ微弱ながら、膨脹並に收縮現象現れたり。此の變化は 5% Al、5.5% Al、6% Al の如く順次に Al 含有分の増加に伴ひ、漸次顯著となるを見るべく、其中 6% Al 合金に於ては 上記二變化の外、610°C に於ても 曲線の方向に急變を認むべし。然るに之れら鑄造合金を 750°C 迄加熱したる後、之を爐中放冷せしめ、所謂標準組織となしたる場合は、第四圖に示すが如き示差熱膨縮曲線を得たり。圖に於て明かなるが如く、4% Al、5% Al 並に 5.5% Al 合金にありては、其の曲線中に何等の

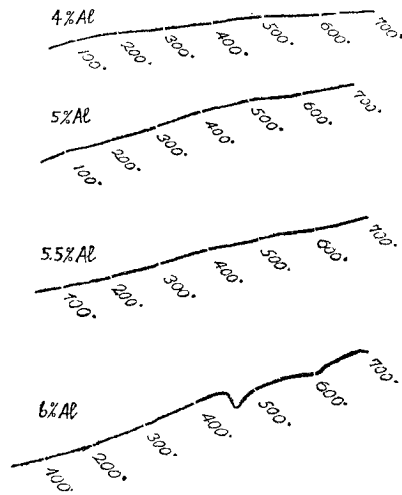
- (1) G. I. Petrenko, Z. anorg. Ch., **46** (1905) S. 47.
- (2) T. P. Hoar & R. K. Rowntree, J. Inst. Metals, **45** (1931) p. 119.
- (3) A. F. Westgren & A. J. Bradley, Phil. Mag. **6** (1928) [VII] p. 280.
- (4) R. T. Phelps & W. P. Davey, A. I. M. E., Inst. Metals Div., (1932) p. 234.

第三圖 鑄造試料の示差熱膨縮曲線



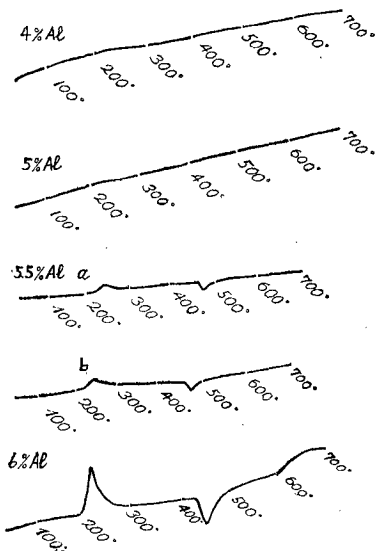
第四圖

標準組織の場合の示差熱膨縮曲線



急變をも認め難きも、6% Al 合金にありては、470°C に於て著しき收縮現象を現出せり。今第三圖 及び 第四圖の比較に依り明瞭なるが如く、鑄造合金は單に 750°C 迄の加熱に依りて、容易に成分金屬相互の擴散行はれ、不均一組織より均一組織になれる

第五圖 焼入試料の示差熱膨縮曲線



る事を知るべし。

更に注目すべきは 6% Al 合金に於ても 230°C 附近の膨脹現れざる事なり。

今鑄造合金を 750°C に於て、一時間焼鈍を施したる後、之を氷水中に焼入し 其の示差熱膨縮曲線を測定したるに、第五圖に示すが如き結果を得たり。圖に於て 見るが如く 5.5% Al 合金(曲線 a)に於ては 240°C 並に 480°C に於て 膨脹又は收縮を示し、更に 6% Al 合金に於ては、鑄造合金の場合と同様に 610°C に於ても、曲線の方向に急變を生じたり。

以上各種試料の示差熱膨縮曲線を比較する

時は、 250°C 内外に於ける膨脹は 明かに焼入効果に外ならざる事を知るべし。次に 5.5 % Al 合金を 750°C に於て 10 時間焼鈍を施し、成分金屬相互の擴散を充分に行はしめたる後、其の示差熱膨縮曲線を測定したるに、第五圖曲線 b に示すが如くに曲線 a と全く同様に成れり。

之より考ふるに本合金に於ては、其の組織を均一ならしむる目的を以て 焼鈍を施す場合、僅に一時間の加熱に依りて足る事を知り、尙銀に對するアルミニウムの固態溶解度は、室温以上約 500°C 迄は約 5.5 % Al なる事、並に 610°C に於ては 約 6 % Al なる事等を決定し得たり。即ち第二圖に於けるが如く 室温より約 500°C 迄は成分軸に垂直となり、それより 610°C 迄は幾分溶解度を増加するが如く、固態溶解度曲線を圖示したる所以なり。尙圖中には示さざりしも 610°C 以上にては固態溶解能は再び減少し、固相線附近に於ては Petrenko の結果と同様約 4.5 % Al となるが如し。

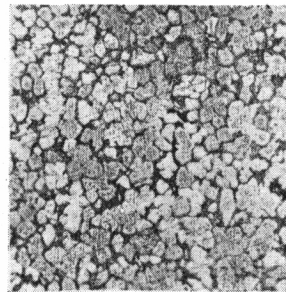
Phelps & Davey 兩氏⁽¹⁾は本合金の空間格子 parameter の測定によりて、第二圖に示したるが如く 室温に於ける固態溶解能を 5.4 % Al と定めたり。而して Stauss 氏は兩氏の得たる結果より推定せば、5.4 % Al となすは甚だ無理にして、寧ろ 4 % Al 附近にあらずやと批評せるも、今 Phelps & Davey 兩氏の推定値を其の儘採用せば、偶然乍ら本研究と能く合致するものと謂ふべし。

寫眞第六圖は 5.5 % Al 鑄造試料の顯微鏡組織にして、明かに復相組織なり。従つて示差熱膨縮曲線上に變化を認め得たるものとす。

寫眞第七圖は同試料の標準組織にして、僅少々第二相の存在を認め得べし。然るに示差熱膨縮曲線上に何等の變化をも認めざるは、之れ本試料が固態溶解度曲線附近に位する事を教ふるものに外ならず。

第 六 圖

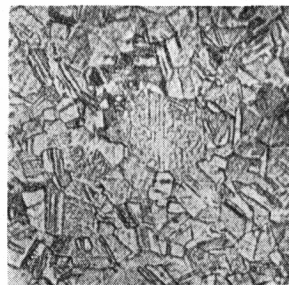
5.5 % Al 合金の鑄造組織



×100

第 七 圖

5.5 % Al 合金の標準組織



×100

(1) 前出。

第八圖
5.5% Al 合金の焼入組織



×100

愈明かとなれり。

(2) 珪素・銅合金の場合

本合金系の状態圖の研究は、過去 25 年間に於いて多くの學者⁽¹⁾に依り行はれたるが、今本研究に關係ある部分のみを綜合し、一枚の圖に於て表さば第九圖の如し。尙本研究の進行中、發表せられたる五百旗頭氏、⁽²⁾並に Kaiser & Barret 兩氏⁽³⁾の研究結果をも同圖中に掲げたり。

本研究に於ては試料製作に際して、特に二段の中間合金を使用し、以て成分の均一を測り、更に分析に依りて精確に試料中の Si % を決定したり。

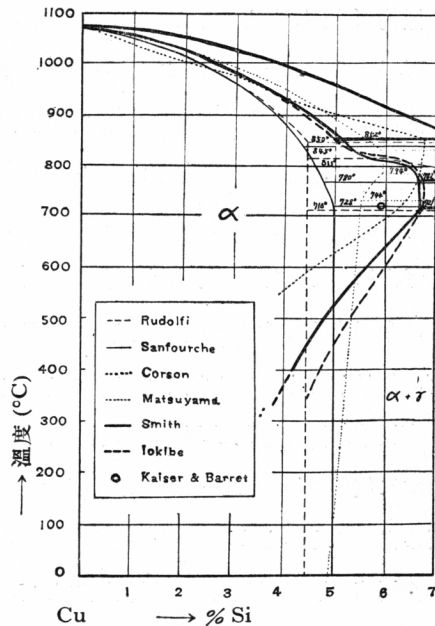
實驗に供せられたる試料合金は、Al-Ag 合金の場合と全く同様に鑄造し、且つ同形

又寫眞第八圖は其の焼入組織にして明かに第二相を認め得べく、而も第七圖の場合よりも其の量多く、且つ示差熱膨縮曲線上に於ては、240°C 附近の焼入効果を示す變化の外 480°C 附近に於ては變態を示す變化をも現出すべし。

従つて固態溶解度曲線は、本試料を焼入せし温度たる 750°C 附近に於ては、Ag 側に傾く事を推知し得べく、即ち上述の如く、610°C 以上は固態溶解能の減少する事

第九圖

Si-Cu 合金の Cu 側に於ける綜合狀態圖



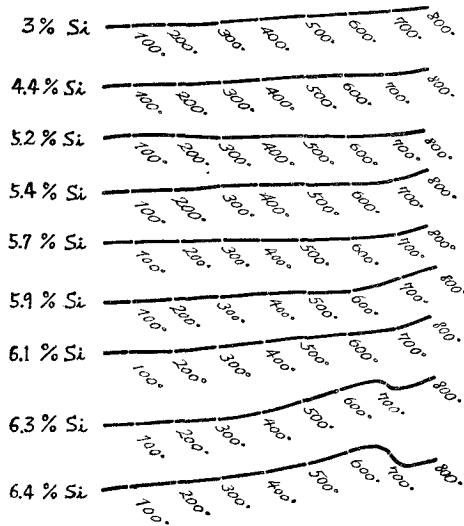
(1) E. Rudolphi, Z. anorg. Ch., **53** (1907) S. 216, A. Sanfourche, Rev. Mét., (1919) No. 4 p. 235, M. G. Corson, Iron Age, **119** (1927) p. 353, K. Matsuyama, Sci. Rep. Tohoku, **17** (1928) p. 665, C. S. Smith, J. Inst. Metals, **40** (1928) p. 359.

(2) 五百旗頭啓, 金屬の研究 **8** (1931) 433 頁.

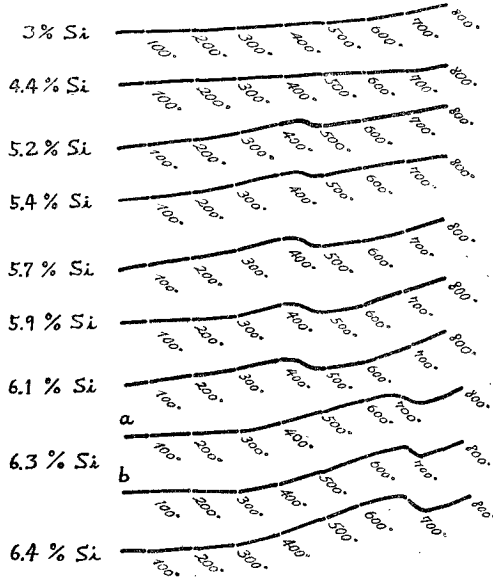
(3) H. F. Kaiser & C. S. Barret, Phys. Rev., **37** (1931) p. 1697.

同大に仕上げられたるものとす。

第十圖 標準組織の場合の示差熱膨縮曲線



第十一圖 焼入合金の示差熱膨縮曲線



て、温度 700°C 以下に 固態溶解度曲線の介存する事を推測せらるべし。

今 6.3 % Si 合金を 760°C に於て 10 時間焼鈍を施したる後、氷水中に焼入し其の

第十圖は鑄造合金を 800°C 迄加熱したる後、爐中放冷せしめたる、所謂標準組織を有する場合の示差熱膨縮曲線にして、圖に見るが如くに、3 %—6.1 % Si 間は殆ど何等の變化をも其の曲線上に現さざるも、之を 760°C に於て 1 時間焼鈍を施したる後、氷水中に焼入したる場合は第十一圖に示すが如く、曲線は全く異なる形態をなすべし。

今 3 %—6.4 % Si 間の合金を各曲線の形狀に依りて、之を 3 種に區分する事を得べし。

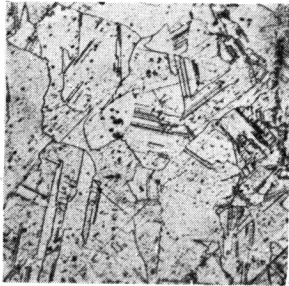
即ち 3 %—4.4 % Si 間の合金は其の曲線上に何等の變化を存せざるも、5.2 %—6.1 % Si 間の合金は孰れも 430°C 附近に於て著しき收縮を示すべく、又 6.3 % Si 以上の合金は 700°C 附近に至りて、始めて急激なる收縮を現出し、標準組織の場合と殆ど同様な曲線と與へたり。

斯くて 5.2 %—6.1 % Si 間のみ所謂焼入効果現象を惹起すべき事を知るべし、而して此の範圍の成分に於

示差熱膨縮曲線を測定するに、第十一圖曲線 b に示すが如く、同温度に 1 時間焼鈍を施したる場合と、全く同様な結果を生ぜし事は同圖の曲線 a 及び b の比較に依りて明かなり。従つて本合金に於ても Al-Ag 合金の場合と同様に 成分金屬相互の擴散を行はしむる場合に於ては、焼鈍時間は 1 時間にて足る事を知り得べきなり。

第十二圖

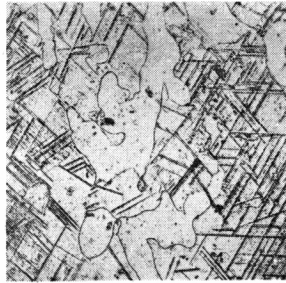
4.4 % Si 合金の焼入組織



×100

第十三圖

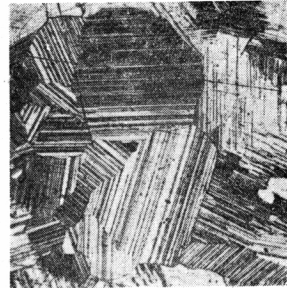
5.2 % Si 合金の焼入組織



×100

第十四圖

6.1 % Si 合金の焼入組織



×100

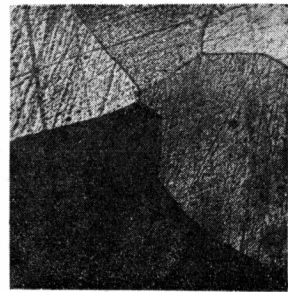
次に顯微鏡的試験に於ても寫眞第十二圖—十五圖に示すが如く、示差熱膨縮曲線の場合と同様に 3 種の焼入組織を現したり。

而して特に注目す可きは、固態溶解度曲線の横はるべき範圍の成分たる 5.2 %—6.1 % Si 間の合金に限り、Widmanstätten 組織を示せる事なり。

Kaiser & Barret 兩氏⁽¹⁾は粉末結晶法に依り、本合金に於て Si % の相違に基く Cu 側の固溶體の空間格子 parameter の變化を測定し、次の如き結果を得たり。

第十五圖

6.3 % Si 合金の焼入組織



×100

% Si	空間格子 parameter (Å)
1.09	3.6103
3.01	3.6128
5.02	3.6150
5.91	3.6151
6.36	3.6157

(1) 前出。

今空間格子 parameter と Si % とを縦横軸に取りて圖示する時は、約 5%—6% Si 間のものは 其の前後の Si % の場合に比して、著しく空間格子 parameter の變化を異にし、本研究の結果と對照して頗る興味ある合致を見るべし。

尙 Al-Ag 合金並に Si-Cu 合金に関する研究は、引き続き次報に於て發表する豫定なり。