

シルミン組織に関する研究(第三報)

理 學 士 小 藤 甫

緒 言

過去数年間 Si—Al 系合金が工業上著しく重要な位置を占むるに到つたのは、主として其機械的性質を、少量の Na 又は弗化ナトリウムの添加により著しく改善する所謂改良法(Modifying Process)の發見に歸せねばならぬ。従つて、今日迄に此 Si—Al 系合金改良の機構に關し、熱理分析法及び鏡査法による多くの金相學的研究が行はれた事は云ふ迄もない。又 X 線を應用したものとしては、Jeffries⁽¹⁾の X 線分光術に準據した結晶構造(Crystal Structure)の吟味並に篠田重治氏⁽²⁾の Laue 法に基く結晶組織(Crystalline Structure)の査察等を擧げる事が出来る。就中、前者は此種の標準(Normal)及び改良(Modified)合金内に於ける Si 原子の状態を明かにし、後者は主として之等の合金が金型鑄造せられた際に生ずる纖維狀組織に就き數量的考察を進めたものであつて、共に上記の改良理論の増補改訂に與る所尠くなかつた。

併し乍ら、今日と雖も尙此種の合金に於て、其顯微鏡組織の改良法により細緻となる際、果して眞實の微結晶の大きさ並に配列状態(Configuration)が之に伴ふものなりや否やを斷定すべき實驗的根據さへ、未だ完全に確立したとは考へられぬ。況んや、過冷説(Undercooling Theory)或は大谷博士の所謂三元組織説(Ternary Constituents Theory)の如き、現在一般に信ぜられて居る Si—Al 系合金の改良理論と、空間格子論に基ける結晶學の見解とを結合すべき具體的驗證が完備せりとは決して謂ひ難い。

之等の不足を補ふ目的で、筆者が嘗て行つた Si—Al 系合金に關する研究の連續と

(1) Chem. and Met. Eng., 27, 369(1922)

(2) 京都帝國大學工學部水曜會誌, No. 5, 5(1927)

して、⁽¹⁾此種の種々なる組成の標準合金に就き、先づ 鏡査、熱理分析 及び 熱膨縮の測定を爲し、次で Mo 對陰極より發生する X線を用ひて其内構を調べて見た。而して、更に 其純共晶に近い組成のものに、獨り Na のみならず、Li, K の如きアルカリ金屬、並に、Mg, Ca の如きアルカリ土金屬を始め、或る特殊な點に於てのみ Na と類似した性質を有する種々なる金屬又は非金屬を添加した改良合金に就き、同様な實驗を繰返したのであつた。斯くして得た結果を綜合、比較すると、次に述ぶるが如く、在來の改良理論には猶多少修正すべき餘地がある様に思はれる。

試 料

本研究に於ては、其内徑 10 耗、長さ 100 耗の U 字形砂型内に 750°C で鑄造せられた種々なる組成の Si—Al 系に屬する標準並に改良合金を試料として使用した。

就中、標準合金の試料は、豫め Si 22 %を含有する豫備合金と純度 99.8 %の Al とを種々の割合に混じて alundum cement で裏付けされた morganite crucible 中で熔融し、斯くして得た Si の含有分が夫々 7.13 及び 22 %の融液から之を鑄造したのである。又改良合金を製作するに當つては、Si 13 %を含有せる標準合金の融液に、800°C に於て Na を始め種々なる第三元素即ち所謂改良劑 (Modifier) を少量添加した。第一表の第 1 及び第 2 行目は此際改良劑として使用せられた元素名並に之等の有する Na と類似した性質及び其他の特徴を示して居る。又第 3 行目は主として用ひた試料に就て、之等改良劑の添加分を表したものである。

尙後に述ぶるが如く、本研究には上記のものゝ他、種々なる組成の試料が目的に應じて隨時使用せられたが、其製法は大體に於て曩に述べた所と變りがない。更に、實驗結果の統一を圖る爲め、總ての實驗には U 字形鑄造物の鉛直な部分のみが用ひられた事を茲に附言して置かう。

(1) H. Kotô; The Anniversary Volume dedicated to Prof. Masumi Chikashige, 303 (1930)

第 一 表

	改良剤	添 加 分 (重量百分比)	顯 微 鏡 組 織		改 良 效 果
			初 期 晶	共 晶	
アルカリ金属属	Na	0.1	無 し	シルミン組織	極めて著し
	Na	0.5	同 上	同 上	同 上
	Na	1	極めて少量の Al	同 上	上の二者に比して稍劣る
	Na	3	Al	同 上	上に比して更に稍劣る
	Li	0.1	dendritic Al	Siが微細なる球状を成して析出す	Na に亚いで著し
	Li	0.5	dendritic Al の他に数多の Si_2Li_3 と思はるゝものゝ晶粒	同 上	同 上
	K	0.1	Si	殆んど標準合金のそれと變りなし	殆んど無し
	K	0.5	極めて少量の Si	Siは中央部のみ球状をなし、他は微細なる針狀結晶をなして析出す	稍認むるを得
	K	1	極めて少量の Si	Siの大部分が微細なる針狀結晶となりて析出す	可なり著し
アルカリ土金属属	Ca	0.1	標準合金* に比し初期品の Si は減少す	Siが標準合金のそれに比し稍小なる針狀結晶となりて析出す	稍部分的には認むるを得
	Ca	0.5	Al の dendritic なる初期品が極めて少量中央部に析出す	主に針狀共晶より成り、部分的には、非常に微細なる組織を成す	部分的には可なり著し
	Mg	0.1	Al に包まれたる Si	Si の針狀結晶より成り、且つ其周圍に Al の初期品が析出す	殆んど無し
	Mg	0.5	極めて少量の Al	大部分 Si の針狀結晶より成る	部分的には可なり著し
Naの如く揮發性を有するもの	Te	0.1	Si	Si の針狀結晶を含む	無 し
	Te	0.5	Si	同 上	同 上
	As	0.1	Si	同 上	同 上
	As	2	標準合金に比して初期品の Si は減少し、且つ其周圍に Al の初期品が析出す	Siが標準合金のそれに比し、稍小なる針狀結晶となりて析出す	稍部分的には認むるを得
Naにも不溶なるものも Si の	Bi	0.1	Si	Si の針狀結晶より成る	無 し
	Bi	4.5	Si	同 上	稍部分的には認むるを得
	Sb	0.1	Si	同 上	無 し
	Sb	0.5	Si	同 上	稍部分的には認むるを得

* 本表に於て標準合金と稱したのは、Si 13%を含有する標準 Si—Al 系合金の事である。

實 験 結 果

I. 顯微鏡組織、冷却曲線並に熱膨縮

第一版は種々なる試料の顯微鏡組織を示したものである。之等の試料の内、標準合金に屬するものに就ては、Fraenkel,⁽¹⁾ Edwards⁽²⁾ 其他の人々⁽³⁾によつて Si—Al 系の二元系状態圖が與へられて居るが、其改良合金に關する三元系状態圖は未だ完成せられたとは謂ひ難い。併し乍ら、Al—Na, Al—Bi, Bi—Si, Al—Li, 其他 Al 或は Si の第三元素と成す二元系状態圖は夫々 Mathewson,⁽⁴⁾ Gwyer,⁽⁵⁾ Williams,⁽⁶⁾ Assmann⁽⁷⁾等によつて測定せられて居る故、之等の結果から大略其試料の状態が推知出来る。而して、之等の状態圖から想像すると、第一版に示した様な試料は普通主として共晶より成り、唯 Si を 7% 及び 22% 含む標準合金試料のみが、夫々 Al 及び Si⁽⁸⁾ の初期晶(Primary Crystallite)を可なり多量に混有するものと考へられる。

先づ第一版の第一圖、第二圖 及び 第三圖に載録せられた標準合金の顯微鏡組織を見ると、何れも Si の針狀結晶を含む共晶が表れて居る。併し乍ら、Si の含有分が 7%, 13%, 22% と次第に増加するに連れ、最初第一圖に於けるが 如く可なり大なる Al の初期晶が認められたものが、第二圖の如き極めて僅かの Si の初期晶しか現れぬものに變り、更に 第三圖に於ては 此 Si の初期晶が著しく發達したものとなる。之等の顯微鏡組織に於て 認め得た事實が、曩に 状態圖から想像した所とよく一致し

(1) Zeits. f. anorg. Chem., **58**, 154 (1908)

(2) Chem. and Met. Eng., **28**, 165 (1923)

(3) e. g., Roberts; J. Chem. Soc., **105**, 1383 (1914)

Rosenhain, Archbutt and Hanson; Eleventh Report to the Alloys Research Committee of the Institution of Mechanical Engineers, (1921)

B. Ôtani; J. Inst. Met., **36**, 243 (1926)

A. G. C. Gwyer and H. W. L. Phillips; J. Inst. Met., **36**, 283 (1926)

(4) Zeits. f. anorg. Chem., **48**, 191 (1906)

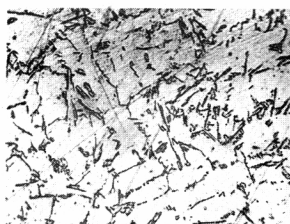
(5) Zeits. f. anorg. Chem., **49**, 311 (1906)

(6) Zeits. f. anorg. Chem., **55**, 1 (1907)

(7) Zeits. f. Metallk., **18**, 51 (1926)

(8) 嚴密に云へば、之等は Al に極めて微量の Si の溶解せる α 固溶體 及び Si に極めて微量の Al の溶解せる β 固溶體であるが、簡單の爲め以後單に Al 及び Si と 夫々呼ぶ事にしよう。

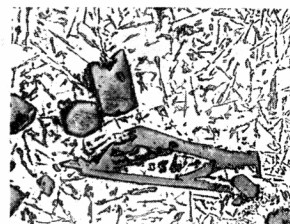
第一版



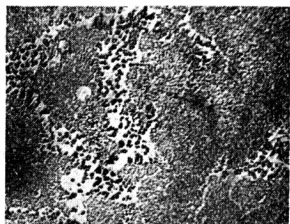
第一圖 7 % Si 標準 $\times 100$



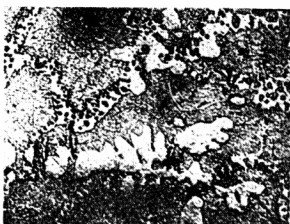
第二圖 13 % Si 標準 $\times 100$



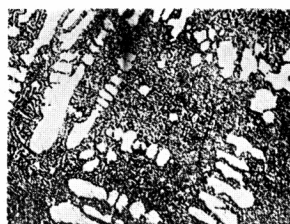
第三圖 22 % Si 標準 $\times 100$



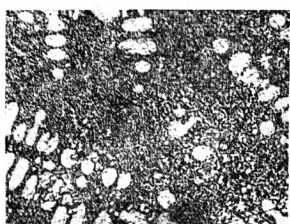
第四圖 0.1 % Na 改良 $\times 100$



第五圖 3 % Na 改良 $\times 100$



第六圖 0.1 % Li 改良 $\times 100$



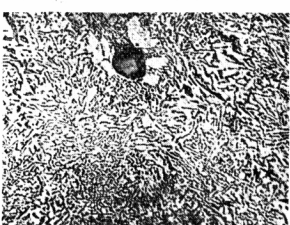
第七圖 0.5 % Li 改良 $\times 100$



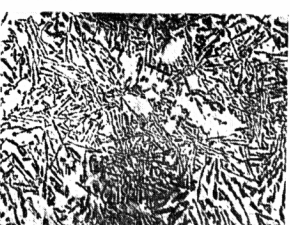
第八圖 0.1 % Bi 改良 $\times 100$



第九圖 4.5 % Bi 改良 $\times 100$



第十圖 1 % K 改良 $\times 100$



第十一圖 0.5 % Mg 改良 $\times 100$



第十二圖 0.5 % Ca 改良 $\times 100$



第十三圖 0.5 % Sb 改良 $\times 100$



第十四圖 2 % As 改良 $\times 100$



第十五圖 0.5 % Te 改良 $\times 100$

て居る事は云ふ迄もない。

斯の如き、顯微鏡組織と狀態圖との一致は獨り標準合金のみならず、改良合金に就ても亦認められる。第一版に於ける 第四圖以下の顯微鏡寫眞並に 第一表の第 3 行目は、種々なる改良合金を鏡査して得た結果の一部を示したものである。之等を見ても判る様に、觀測した限り試料の顯微鏡組織は何れも前記の狀態圖に基く想像を裏書したのであつた。夫れ故、本研究に使用した總ての標準並に改良合金の試料が何の特異なものとは考へられぬ。

茲に注意すべきは、三元組織説の改良理論等から推して、Na の場合に見る様な著しい改良効果は Na と同様に Al 及び Si に對して溶解度の少い Bi 或は Sb の如き元素が添加せられた場合に著しい様に考へられぬでもないが、事實は之に反して居る事である。即ち、第一表第 4 行目に示すが如く、之等の元素を添加した試料の組織は決して細緻でない。筆者は 斯る事實を更に 確める爲めに、種々なる割合で此範疇に屬する Pb, Cd, Tl 等の元素を添加して見たが矢張り何等改良効果を及ぼさなかつたのであつた。

尙、嘗て Si—Al 系合金の改良せられる原因は Na の揮發性に歸すべきものと考へられて居た事もある。斯る見解の正否を確める爲めに、筆者は Na と同様に 揮發性を有する P, S, Se, Te, As 等の添加せられた試料に就き、前と同様に鏡査を行つて見た。其結果は第一表を見ても判る通り、悉く著しい改良効果が認められなかつた。又、假令多少此効果の存する場合でも、Na 等を添加した場合と其趣を異にする。例へば、Te を添加した場合の改良効果は少量では起らず、其適量が約 5% なる事を發見した。之等の事實に徴しても、改良効果の起因を單なる添加物の揮發性のみに歸するのは無理な様に思はれる。

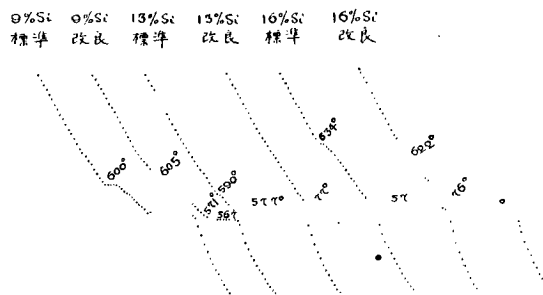
然るに、Li, K の如きアルカリ金屬並に Ca, Mg の如きアルカリ土金屬は、其 Al 或は Si とす狀態圖が Na のそれと非常に異つて居るものに於てすら、Na に似て可なり大なる改良効果を呈する。而も此効果はアルカリ金屬に於て特に顯著である。

以上三種の添加物に就て查べた事實から、Si—Al 系合金の改良せられる際に起る反應は熱力學的なものでなく、寧ろ 原子的な特性を帶びたものと推測されぬでもない

い。

次に、筆者は上記の改良機構を更に究める目的で、之等の試料の内、Si の含有分が 16 % 以下の標準並に改良組織のものに關して冷却曲線を取つて調べて見た。其結果第十六圖に示す如く、Na によつて改良せられた合金は標準合金に比して、Si の少い方

第十六圖 冷 却 曲 線



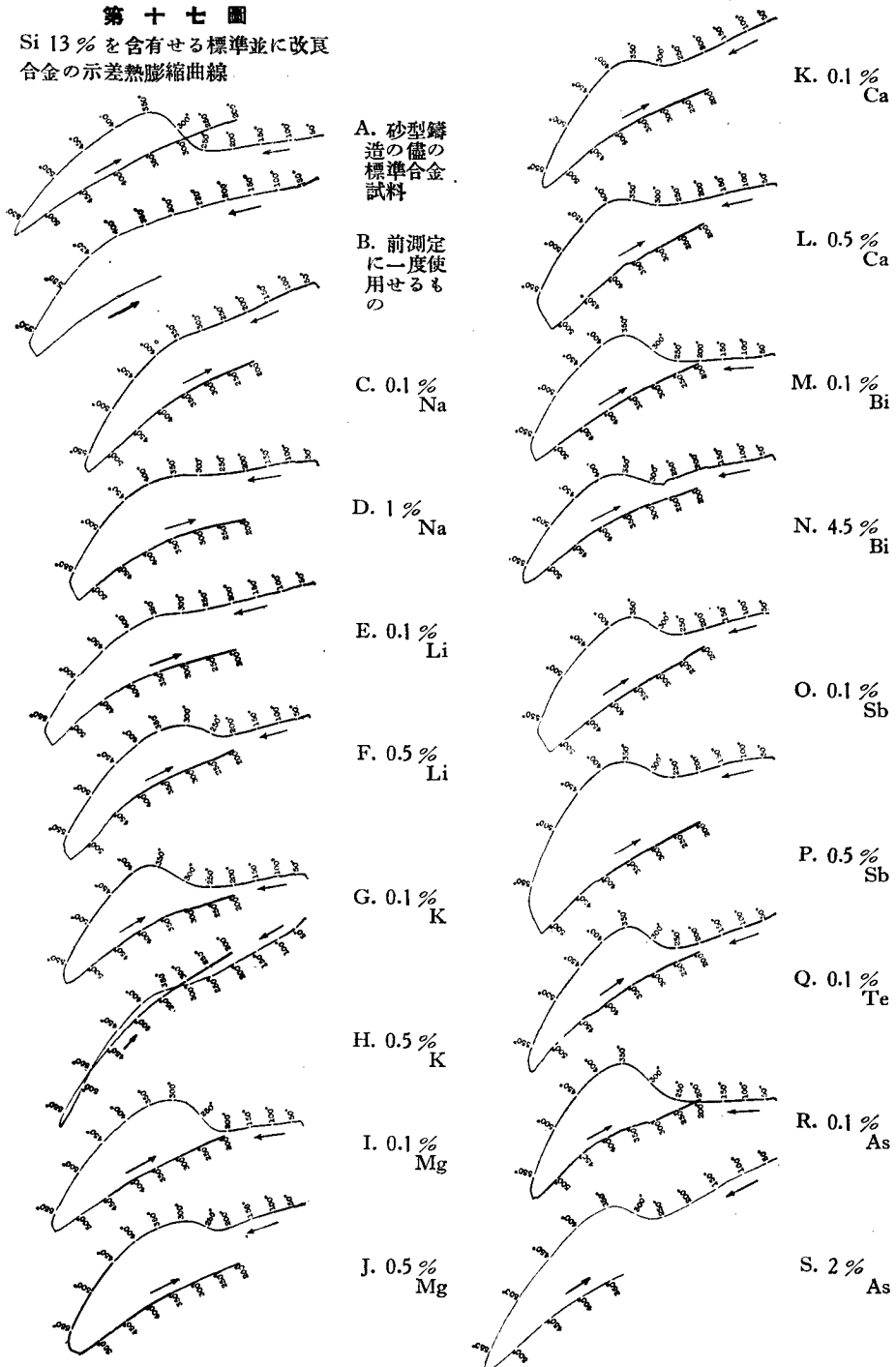
の側で初晶點の上昇を示す事 及び 其他の點に就き、嘗て大谷文太郎博士の發表されたものと殆んど一致した冷却曲線が得られたのであつた。殊に、之等の曲線の内、標準合金から得たものでは 同博士のそれと同様に、過冷現象を徵表する窪みが初晶點 及び 共晶點に於て 認められるのに反し、Na によつて改良せられた合金のそれには却つて斯る複雑な彎曲が少く或は全く現れなかつた事は特筆せねばならぬ。上記の事實は同博士の主張せられた如く、過冷説に對して一つの反證を與へるものではあるまいかと考へられる。

尙茲に附言すべきは、標準合金 及び 第一表に擧げた改良合金の試料に就き、之等の熱膨縮を改良自寫式示差熱膨縮計⁽¹⁾を用ひて測定すると、第十七圖に示す如き結果が得られた事である。同圖は基準試料として純アルミニウム(純度 99.8 %)を使用して得た示差熱膨縮曲線を示して居る。第十七圖 A 曲線は砂型鑄造の儘の標準合金試料から得られたものであつて、その加熱曲線に於ては 350°C 附近で大なる異常膨脹を示す。然るに、該測定に一度使用した試料から取られた B 曲線には斯る著しい異常膨脹が認められぬ。更に斯る異常膨脹は獨り標準合金試料のみならず、第十七圖 C 以下の

(1) 宇野、吉田 及び 香取；化學研究所講演集，第三輯(昭和八年)152 頁。

第十七圖

Si 13% を含有せる標準並に改良合金の示差熱膨縮曲線



曲線に示す如く、第三金屬を添加した合金試料に於ても亦之を認める事が出来る。併し乍ら、アルカリ或はアルカリ土金屬を添加して得た試料の或るものに於ける如く、著しい改良効果が認められた試料に限り、上記の異常膨脹の著しくない事は注意すべきであらう。

II. 結晶組織

X線による研究としては、先づ前述の顯微鏡組織が果して試料内に於ける微結晶の大きさ及び配列状態に關し、正確な知識を與ふるものなりや否やを確める爲め、Laue法に準據して試料の結晶組織を調べて見た。此際には種々なる組成の標準合金並に Na, Li 及び Bi を添加して得た改良合金の試料が使用せられたのであるが、干涉圖形を撮る便宜上、各鑄造試料の縦軸 (Longitudinal Axis) に平行及び直角に夫々厚さ約3耗の二種の薄板を截り取り、之等を其厚さが約1耗になるまで研磨したのであつた。斯くして得た薄板の表面に垂直に細い不均質X線線束を衝てると二種の干涉圖形が得られる。而して、其一つは鑄造試料の縦軸に平行に、又他の一つは之に直角にX線が投射した場合に夫々對應するものなるは云ふ迄もない。便宜上、前者を縦投射 (Longitudinal Incidence) による干涉圖形と謂ひ、後者を横投射 (Transversal Incidence) による干涉圖形と呼ぶ事にしよう。

第二版及び第三版に載録してあるのは、斯くして撮つた干涉圖形の一部である。之等を見ても判る様に、同一組成の試料から撮つた圖形には、其縦投射によるものたると、横投射によるものたるとを問はず、本質的な差異がなかつた。

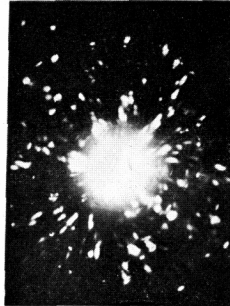
次に之等の干涉圖形から、試料の結晶組織を調べて見よう。

先づ標準合金の場合、Si 7%を含有する試料から生じた第十八圖及び第十九圖は多少延びた Laue 斑點の不規則な聚合より成り、此試料が輕度の纖維的な性質を帯びた比較的大きな晶粒よりなる事を示して居る。然るに、Si 13%を含有する場合の干涉圖形第二十圖及び第二十一圖は主として數本の放射帶 (Radiating Band) より成り、試料の大部分が纖維狀組織によつて形成せられて居る事を示すが、尙之等の放射帶と重合して幾つかの Debye-Hull 環が現れて居る故、試料の一部分は比較的小さい微結晶の不規則な聚積より成るものと考へねばならぬ。更に Si 22%を含有する場合

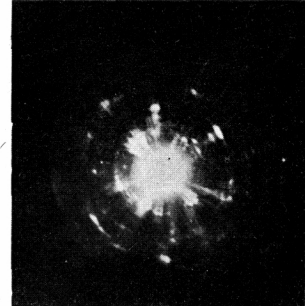
第 二 版



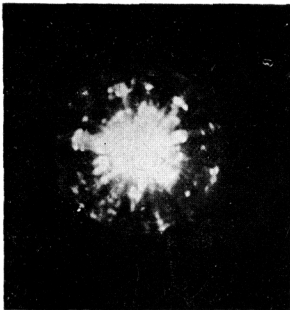
第十八圖 7% Si
横 投 射



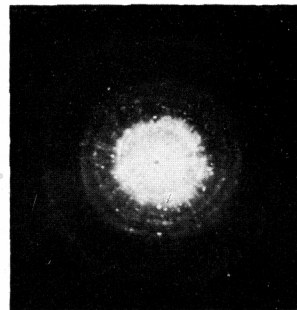
第十九圖 7% Si
縦 投 射



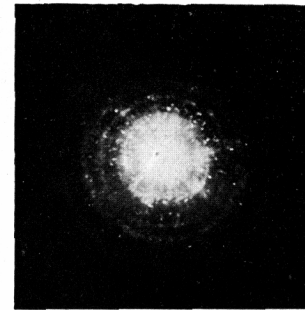
第二十圖 13% Si
横 投 射



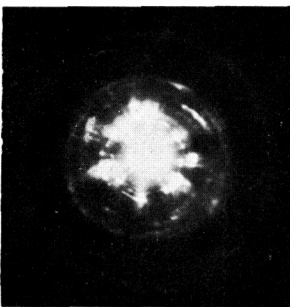
第二十一圖 13% Si
縦 投 射



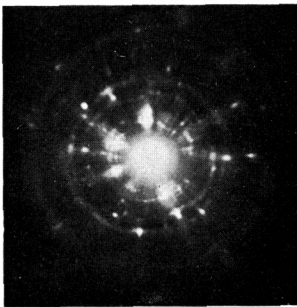
第二十二圖 22% Si
横 投 射



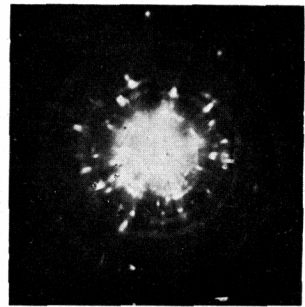
第二十三圖 22% Si
縦 投 射



第二十四圖 0.1% Na
横 投 射



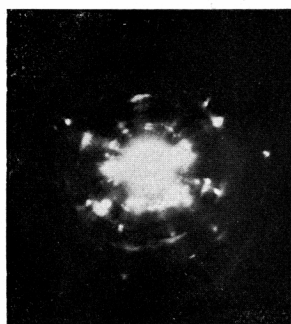
第二十五圖 0.1% Na
縦 投 射



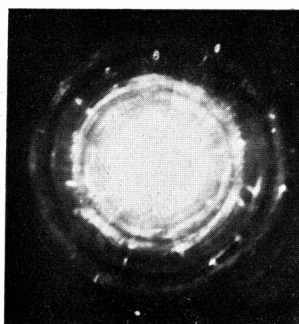
第二十六圖 3% Na
横 投 射

に到つては、之に 對應する干涉圖形第二十二圖 及び 第二十三圖に幾つかの Debye-Hull 環と無晶の Laue 斑點とが重合して現れ、試料は小さい微結晶の殆んど無秩序に集積したものと見做す事が出来る。尙上記の干涉圖形第二十圖に現れた放射帯に就

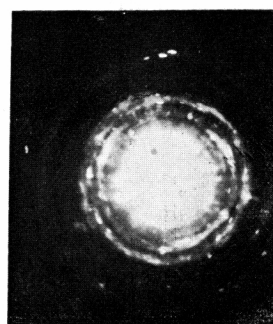
第 三 版



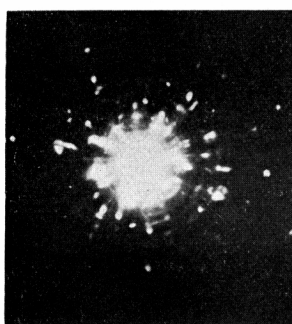
第二十七圖 3% Na
縦 投 射



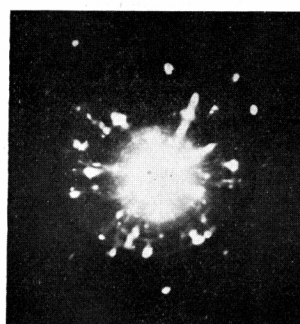
第二十八圖 0.1% Li
横 投 射



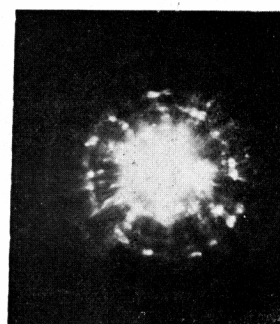
第二十九圖 0.1% Li
縦 投 射



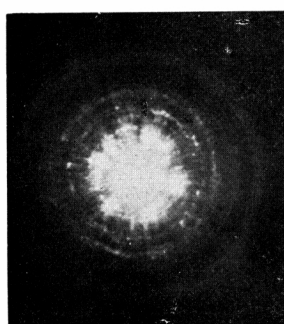
第三十圖 0.5% Li
横 投 射



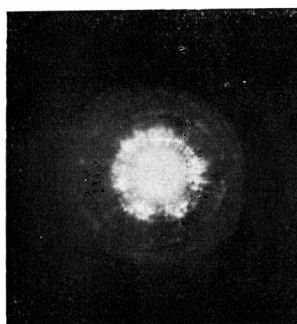
第三十一圖 0.5% Li
縦 投 射



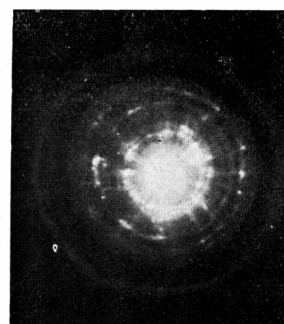
第三十二圖 0.1% Bi
横 投 射



第三十三圖 0.1% Bi
縦 投 射



第三十四圖 4.5% Bi
横 投 射



第三十五圖 4.5% Bi
縦 投 射

き吉田式新型結晶儀⁽¹⁾を用ひて測定すると、此場合に纖維狀組織を形成する微結晶の

(1) U. Yoshida ; Japanese J. Phys., 133 (1927) and S. Takeyama ; Memoirs of Coll. Science, Kyoto Imp. Univ., A, 11, 467³ (1928)

共通軸の方向は 等軸晶系結晶の偏菱形 24 面體 (Icositetrahedral Face) (211) の面の一つへの法線と一致する事が判つた。又計算の結果、第二十圖、第二十一圖、第二十二圖 及び 第二十三圖に現れた Debye-Hull 環は Al 結晶の主要な原子平面 $(111)_1$, $(100)_1$, $(110)_1$, $(113)_1$, $(111)_2$, $(100)_2$, $(133)_1$ 及び $(120)_1$ から反射せられた Mo の K_{α} 示性X線によつて生じたものなる事が確められたのであつた。

以上、標準合金に就てX線で査察した所を綜合すると、此種の試料の顯微鏡組織の粗密は Si の含有分が 7%, 13%, 22% と増大して行つても殆んど不變なるに係らず、上記の試料を構成する微結晶の眞の大きさ並に配列の秩序は次第に減少して行くものと考へねばならぬ。

斯の如き試料の顯微鏡組織とX線で檢べた結晶組織との間の不一致は、獨り標準合金に於てのみならず、改良合金に於ても亦認められる。例へば、Li 0.1% 及び 0.5% を夫々添加して得た二種の試料を比較して見ると、其改良効果は後者に於て 稍著しいに係らず、前者よりの干涉圖形が第二十八圖 及び 第二十九圖に示す如く長い數本の放射帶 及び 幾つかの Debye-Hull 環のみより成れるに反し、後者よりのそれには更に Laue 斑點が現れて、微結晶の大きさ並に其配列狀態の秩序が増加せるを示して居る。又 Bi を添加せる試料はアルカリ金屬を添加せるものに比して其顯微鏡組織が粗く、従つて大なる晶粒より成れるものと思惟せられるが、アルカリ金屬の場合よりも其干涉圖形に於ける放射帶の分布は不規則であり、従つて其内構には秩序が乏しい。

更に今迄述べて來た標準並に改良合金に就て得た實驗結果を綜合比較すると、上記の不一致は一層著しく認める事が出来る。Si 22% を含める標準合金は Na 3% を添加せる改良合金に比し、其顯微鏡組織の粗なる事云ふ迄もないが、X線で査べた結果が第二十六圖 及び 第二十七圖を第二十二圖 及び 第二十三圖と比較しても判る様に全く反對となつて居るが如きは其適例である。

尙、アルカリ金屬を添加した改良合金試料が生じる規則正しい放射帶並に Debye-Hull 環の成生機構は、標準合金の場合と全く同一なる事を茲に附言して置かう。

唯上記の考察に於て、試料を截り取り研磨した際其表面に機械的原因による歪曲を受けはしまいかと云ふ事が疑問として殘される。斯の如き歪曲を消失せしむる爲めに

は、截り取った各試料の表面を化学的に腐蝕し去るのが理想である。併し乍ら、本實驗に用ひた試料に於ては 何れも 之を鹽酸と弗化水素酸の混合溶液で腐蝕すると、其犯される程度が不均等なため組成の變化其他の困難な事の起るのが認められた。茲に於て筆者は止むを得ず純アルミニウムに就て上記の機械的原因による歪曲の程度を調べて見た。此査察には本實驗に用ひた試料と同様に製作したものと、鹽酸で其表面を腐蝕し去つたものとのX線干涉圖形を撮つて較べたが、殆んど其間に變化がなかつた。純アルミニウムの如き比較的軟かいものに於てすら、前述の如き結果が得られたのであるから、本實驗に用ひた様な硬い試料では 先づ今考へる様な歪曲の影響が 殆んど無いものと考えてもよからうと思ふ。

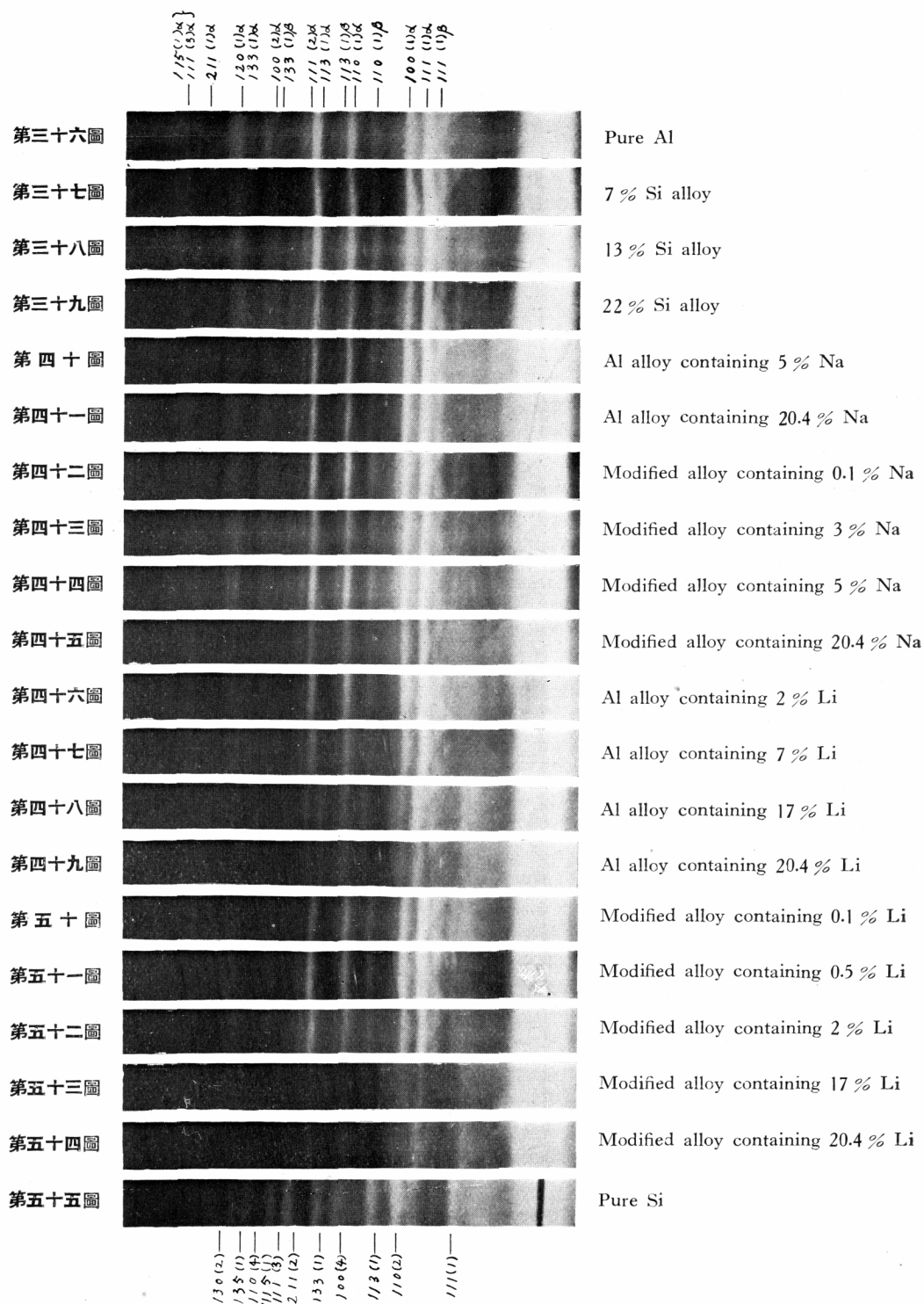
III. 結晶構造

更に Si—Al 系合金の結晶構造が改良劑の添加により受ける影響は果して狀態圖から推定した所と一致するや否やを確める目的で、標準合金並に Na 及び Li を含有する試料に就き、粉末結晶法に據る査察を行ひ、其結果を對照して見た。此研究に於ては、半徑 7.5 ㎝の Quadrant Spectrograph を用ひ、細かな粉末狀に碎いた試料を細い硝子管内に納め、静止せしめた儘、投射X線に衝てたのであつた。第四版は斯くして之等の粉末結晶から得た Mo の K 示性X線のスペクトルである。第二表は中央黒圈(Central Spot)からこれらのスペクトル線迄の距離を測定して得た數値を示して居る。

先づ標準合金から得た第三十七圖、第三十八圖 及び 第三十九圖を對照すると、之等は何れも Al 並に Si 兩結晶の主要な原子平面から反射した二種の線狀スペクトルが全く他と獨立に相重合したものであつて、唯 Si の含有分が 7%, 13%, 22% と増加するに連れ、次第に Si 結晶から反射せられた線は濃く、且つ其數を増して來るに過ぎぬ。斯く此種の合金を構成する二つの成分 Al 及び Si に對應する線が殆んど變位せぬ事は、云ふ迄もなく 兩者の間の溶解度が極めて少きを示すものであつて、曩に述べた Si—Al 系二元狀態圖の表す所とよく一致する。

上記の如き、スペクトル線の試料の組成如何に係らず變位せざる事は獨り標準合金試料に於てのみならず、Na を含んだ Al 試料から取つた第四十圖 及び 第四十一圖並

第 四 版



第 二 表

Indices of Al		(111) _{1β}	(111) _{1α}	(100) _{1α}		new Line		(110) _{1β}	(110) _{1α}		(113) _{1β}	new Line		(113) _{1α}	(111) _{2α}		new Line	new Line		(133) _{1β}	(100) _{2α}		(133) _{1α}		(120) _{1α}		(211) _{1α}	(115) _{1α} (111) _{3α}
Pure Al		2.03	2.29	2.64				3.36	3.77		3.99			4.44	4.67					5.24	5.41		5.91		6.10		6.70	7.15
7 % Si alloy	1.70	2.00	2.29	2.65				3.35	3.76		3.95			4.44	4.66	4.93					5.37		5.90		6.05		6.66	7.10
13 % Si alloy	1.70	2.03	2.28	2.65	2.84			3.32	3.78		3.98			4.46	4.68	4.93			5.22		5.40		5.92		6.06		6.70	7.13
22 % Si alloy	1.70	2.05	2.29	2.63	2.81			3.29	3.75		3.95			4.42	4.61	4.87			5.16		5.34		5.85		6.90		6.63	7.07
Al alloy containing 5 % Na		2.02	2.28	2.64				3.35	3.78		3.95			4.45	4.66						5.40		5.92		6.12		6.70	7.18
Al alloy containing 20.4 % Na		2.03	2.30	2.67				3.37	3.79		3.98			4.47	4.68						5.40		5.92		6.10		6.71	7.13
Modified alloy containing 0.1 % Na	1.70	2.03	2.28	2.64	2.80			3.29	3.76		3.95			4.43	4.65	4.90			5.20		5.37		5.89		6.05		6.66	7.12
Modified alloy containing 3 % Na	1.72	2.04	2.30	2.65	2.84			3.30	3.79		3.97			4.45	4.65	4.93			5.21		5.39		5.91		6.08		6.70	7.13
Modified alloy containing 5 % Na	1.70	2.01	2.29	2.65	2.81			3.32	3.77		3.97			4.45	4.66	4.91			5.22		5.40		5.90		6.06		6.68	7.13
Modified alloy containing 20.4 % Na		2.03	2.28	2.64				3.34	3.79					4.47	4.68						5.41		5.93		6.11		6.75	7.20
Al alloy containing 2 % Li		2.06	2.30	2.68				3.38	3.82		4.02			4.48	4.74						5.43		5.96		6.13		6.74	7.19
Al alloy containing 7 % Li		2.05	2.29	2.65				3.37	3.77		3.99			4.45	4.69						5.41		5.89		6.10		6.71	7.14
Al alloy containing 17 % Li		2.11	2.41	2.71		2.87		3.43	3.81			4.26		4.53			4.92	5.15			5.53							
Al alloy containing 20.4 % Li			2.35	2.67		2.84		3.41	3.78			4.23		4.48	4.68						5.49							
Modified alloy containing 0.1 % Li	1.71	2.03	2.28	2.62	2.81			3.30	3.75		3.95			4.40	4.63	4.93			5.19		5.35		5.87		6.03		6.64	7.07
Modified alloy containing 0.5 % Li	1.71	2.02	2.30	2.66	2.85			3.32	3.79		3.99			4.44	4.66	4.91			5.21		5.40		5.90		6.06		6.66	7.14
Modified alloy containing 2 % Li	1.71	2.03	2.28	2.63	2.84			3.31	3.78		3.98			4.42	4.65	4.92			5.20		5.40		5.89		6.05		6.65	7.10
Modified alloy containing 17 % Li			2.30	2.60				3.38	3.77			4.18		4.43							5.41							
Modified alloy containing 20.4 % Li			2.35	2.68				3.40	3.79		4.00	4.21		4.48	4.70		4.85	5.10										
Pure Si	1.70				2.80		3.28			3.96		4.34				4.92			5.21			5.64		5.95		6.39		
Indices of Si	(111) ₁				(110) ₂		(113) ₁			(100) ₄			(133) ₁			(211) ₂			(111) ₃ (115) ₁			(110) ₄		(135) ₁		(130) ₂		

に Na によつて改良せられた合金試料から取つた第四十二圖、第四十三圖、第四十四圖及び 第四十五圖に於ても亦認められる。是れ、Al 及び Si の兩者は互に殆んど不溶なるのみならず、Na も亦之等のものに殆んど溶解せざる事を示すものであつて、前に状態圖から推測した結果とよく吻合する。

次に Li を含んだ Al 試料から取つた第四十六圖、第四十七圖、第四十八圖、第四十九圖並に Li によつて改良せられた合金試料から取つた第五十圖、第五十一圖、第五十二圖、第五十三圖、第五十四圖を見ると、之等の圖形に於ては、スペクトルの模様が多少今迄述べて來た所と異つて居る。即ち、上記の兩種の試料に於て、其スペクトルに Li 結晶に因る線は現れぬが、Li の添加量が増すに従ひ、Al 及び Si よりの線は僅か乍ら移動するのみならず、Al と Li との化合物と考へられるものに相當する線が次第に著しく表れる様になる。是れ、Li の添加により試料の空間格子に變化の起つた事を示すものであつて、Li と Al 或は Si との間に所謂金屬間化合物 (Inter-metallic Compound) 並に 比較的汎い範圍に互る固溶體 (Solid Solution) の存在を認める之等の二元状態圖の示す所とよく一致する。

斯く Na 及び Li の兩者は之を Si—Al 系合金に添加した場合に甚だ相似た改良組織が生ずるに係らず、之等が溶解或は化合によつて合金成分と結合せられる能力に著しい差異のあるは注意すべき事であらう。

結 論

今迄述べた所の組成を異にせる Si—Al 系標準合金 並に 之に種々なる第三元素の添加せられた改良合金の砂型鑄造試料に關する實驗結果を綜合すると、次の様な結論が得られる。

(a) 之等の試料の顯微鏡組織 及び 結晶構造は状態圖から推定した所と殆んど矛盾せぬ。

(b) 改良効果を著しく表す添加物は、必ずしも Na と同様に、Pb, Cd, Tl, Sb, Bi の如く Al 及び Si に不溶なものでもなく、又 P, S, Se, Te, As の如く揮發性を有するものでもなく、寧ろ Li, K 等のアルカリ金屬或は Ca, Mg 等のアルカリ土金屬の如く其化學的性質の Na に類似したものである。

(c) 冷却曲線は標準組織の試料に於て Na を添加せる改良組織のものに於けるよりも却つて著しい過冷現象の存在せしを表示する。

(d) 試料の眞の結晶組織は必ずしも、其顯微鏡組織と一致せぬ。

以上四つの結論から考察すると、先づ (b) により此種の合金が改良せられる原因は添加物の揮發性に歸すべきものとは見做し難い。又 (a) 及び (b) の理由に依り Li の如きものは可なり著しい改良効果を及ぼし、而も之が Al にも Si にも可溶と考へられる。従つて、Na は Al 及び Si に對する溶解度が少い爲め、鑄造後融液冷却の際、其融離によつて合金の組織が改良せられると主張する大谷説 或は Gwyer 氏⁽¹⁾ の保護膠質説 (Protective Colloid Theory) 等の如きは Li の場合には適用出來ぬ。斯く Na 並に Li を夫々添加した場合に起る現象が甚だ類似せるに係らず、其機構を全然別種のものと見做さねばならぬ點に於て、大谷説並に Gwyer 説に就ても吟味すべき餘地が残つて居る様に思はれる。更に (c) により、改良組織を試料の過冷せられた結果と見做す過冷説にも多少無理な點が無いとは謂ひ難い。最後に (d) により、改良組織の成因を説明するに當り、往々其儘で應用せられた空間格子の理論には、此場合に或る修正が必要なる事が判明する。

斯の如く、Si-Al 系合金の改良せられる機構を調べて見た結果、之に關する在來の種々なる改良理論には上記の如き難點が夫々發見せられて、其眞相を捕捉するに困難である。併し (b) に述べたアルカリ 及び アルカリ土金屬が添加劑として相似た作用をなす事實等は、或は此問題を解決すべき一つの鍵となりはしまいかと考へられぬでもない。

終りに臨み、終始懇篤なる御指導を賜はりたる宇野教授 並に平田秀樹博士に對し、厚く感謝の意を表する次第である、(第 8 回大阪講演會に於て發表)

(1) J. Inst. Met., 36, 283 (1926)