

……塑性變形—變形帶……再結晶……再結晶組織……

塑性變形 — 變形帶

しばしば簡単に考えたことがよく観察すると複雑な現象であつたりする。結晶に亜粒界があり、モザイク・ブロックから構成されているように絵で明かになつたものと割り切つてしまうと、とんでもない誤りをしていることがあるかもしれぬ。塑性變形を研究してみると是まで一本の $\bar{1}$ 線と考えたものが、電子顕微鏡で高倍率を以つて調べると $\bar{1}$ 線の束であつたり、また光学顕微鏡で見えなかつた $\bar{1}$ 線と $\bar{1}$ 線の間、多くの細い $\bar{1}$ 線が存在していたりする。山口珪次博士がアルミニウムの $\bar{1}$ 線が直線ではなく不規則なうねつたもの¹⁾だということを發表した。これが転位論の発展の萌芽となつたと云われるが、電子顕微鏡で見ると一層これが明確に見られる。こんな一見簡単な事実を注意したことから $\bar{1}$ 現象はカードのような $\bar{1}$ ではなく、転位の移動として学説が確立し、益々進展しているわけであるから、簡単にものを割り切ることは禁物であろう。

塑性變形の現象をアルミニウムの単結晶で調べると $\bar{1}$ 線がどういう挙動をするか明白となつたが、これ以外に變形帶の生成が知られて来た。これも新しい発展であつた。

いまアルミニウムの単結晶の試片の両端を固定して引張つて見ると、變形をうけた鋼の試片に屢々見られるルーダース線と称した帯状の模様に類似した $\bar{1}$ 帯とは異つた模様が見られる。これを變形帶と称している。

變形帶については1950年頃²⁾から注目されたもので Honeycombe, Cahn, Chen ³⁾ などによつて研究された。この變形帶については筆者の研究室

においてもその頃から同様に高村仁一博士が研究を進めていた。その結果は、 $\bar{1}$ 方向に直角な $\{110\}$ 方向に生じることを認めたが、それは上記の人々の研究と一致した。

この他高村博士はなお $\bar{1}$ の領域と變形帶の境界でX線アステリズムが生じることを明かにしているが、いづれにしてもこれ等のことは理論的に興味があるが、詳細なことは省略する。かような方面の研究はなお進歩しつつあることをつけ加えるにとどめたい。

變形帶というものは単結晶を両端を固定して引張ると所謂 $\bar{1}$ が一定の $\bar{1}$ 面で $\bar{1}$ 方向に生じるとすると、試片がそのままでは $\bar{1}$ 得ない状態に達する。その無理を避けて變形するために生じる一種の $\bar{1}$ 現象である。これが亜鉛などではそれをキック・バンドといつている現象と同じものであると考えてよい。

塑性變形に関してはこれ位に話をとどめておいて次に再結晶のことに觸れたい。

再 結 晶

冷間加工を施した金属を焼鈍して軟くすることは周知の事実である。しかしこれも簡単なことのようにまた複雑である。アルミニウムについても不明の点が多く、最近問題となつた点を挙げて説明したい。

アルミニウム加工材を焼鈍して軟くすることを系統的に研究したのはフランスのグラール氏であつた。これについては既に觸れた。また再結晶粒の大きさと加工との関係などはジェフリー博士などの研究で一應明確となつたが、しかし再結晶の本質についてはまだ不明な点が多い。

加工硬化を受けた金属を加熱すると温度が低

1) 理化学研究彙報 8 (1928) 289, 9 (1929) 277.. 2) Proc. Phys. Soc. 63A (1950) pt, 6, 672.

3, 4) Imperfection in Nearly Perfect Crystals (1952) p. 142. 5) 西村、高村 Technical Reports of the Engineering Research Inst. Kyoto. Univ. Z (1952) No. 7.

いときは硬度が変化しないで電気抵抗が減少し、或いは内應力が除去される。かような現象を恢復と称していた。現在でもこの恢復現象が何であるか明確ではないが、ポリゴニゼーションもこの恢復現象の一つと考えられる。

再結晶はかような現象と異つて新しい結晶の核が生じてそれが生長するのであつて、この再結晶にも、第一次再結晶と第二次再結晶とがある。しかもそれが簡単な現象でない。

再結晶について問題となる点は先ず再結晶温度について考えなければならぬ。従来は純度が高い程再結晶温度が低く、アルミニウムでも純度が高いと高加工度の材料なら常温で既に再結晶が進むと云われていた。しかし99.9%以上の最純アルミニウムについて再結晶温度を調べると、純度が高くなると再結晶温度が低くなると簡単に云えないことが明かになつた。

これは東洋アルミニウム株式会社の川島浪夫博士がアルミニウム箔の再結晶温度を高村仁一博士の協力で調べた結果から明かになつた。即ち再結晶開始の温度をX線で調べて見ると99.9~99.99%純度では純度が高くなるにつれて再結晶開始の温度で高くなる。これは常識と異なるものであつた。もつとも99.998%のような純度となると常温でも再結晶が進むと考えられていたから、結局はこの間に再結晶開始温度が最高を示す純度があるという事を知つた。

この研究は全く海外の文献によらず独自の立場から行われたものであつたが、フランスでも同様な研究が同時に行われていた。これは、偶然の一致とも云えるものであつた。即ちショサー氏は99.998%のような最純度アルミニウムは165°Cで再結晶をするが、99.99%となると325°Cのうな高い再結晶温度を示すということを知つて不純物の影響であるとした。

この結果を知つたから川島浪夫、中村雄造両氏は少量の不純物がアルミニウムの再結晶に及ぼす影響を調べた結果、銅、マグネシウム、亜鉛のような元素は再結晶の開始温度を高くし、

鉄と珪素(0.05%以上)とは低くする。またマンガン、チタンはその固溶範囲では再結晶開始温度を高くするがその温度範囲は狭くなることを知つた。要するに含まれる微量の不純物の影響が共に再結晶温度を低くし或いは高くする結果となつて示されることになるのである。

筆者がフランスのクラサール博士に川島氏の論文を送つたに対してデルコンを含むと同様な現象を認めたということを知つて来た。我が國のアルミニウムを分光分析したがデルコンの存在を認めなかつたが、デルコンも再結晶温度を高くするものであろう。

再 結 晶 組 織

次に再結晶組織について述べたい。

再結晶組織は主として加工度と加熱温度に支配されるから、再結晶によつて生成した結晶粒の大きさを調べて再結晶図が造られる。しかし、再結晶粒の大きさを支配する要素はかく簡単でなく、その加工されるまでの履歴にも関係することが大きい。これを簡単に加工度と焼鈍温度とを因子と考へて取扱われている。従つて再結晶図と云うものもアルミニウムといつても取扱う素材によつて異なるわけであるが、その詳細な研究はまだ出来ていない。

現在明かになつている点は加工度がある程度を越すと始めて再結晶をする。その再結晶粒は種々な方位の結晶粒の集合となるがこれが第二次再結晶である。加工度が高くなると焼鈍温度が高いと上記のような第二次再結晶をおこして異状生長を生じ粗大粒子となる。この間の関係は銅では比較的明確になつていて80%以上の高加工度で第二次再結晶をせしめると所謂立方体組織と称して立方格子の面と方向が板の面と圧延方向と一致したものになる。しかしこの状態では完全に安定でなくお高温度で加熱すると立方体組織とは異なる安定な単結晶となることが明かにされている。

アルミニウムでは再結晶組織が〔112〕の方向であると云われて銅ほど正確に決定されてい

6) Calvet, Compt. rend. 200 (1935) 66 7) Rev. Métallurgie, 47 (1950) 167. 8) このことは高村博士が日本金属学会で発表した。

い。この点はなお研究を進めたいと考えている。なお再結晶に関係した問題として結晶の生長の現象を結晶粒界という問題と関連して取扱うことが一課題となつている。これにもアルミニウムを利用してその粒界の移動を観察して論じられている。

この他再結晶の活性化エネルギーの測定をしたり、理論的な面の進歩につれて一方実際実行方面では再結晶した焼鈍材の方向性とが、圧搾によつて生じる表面の肌荒れの現象などが問題とされ、それを理論的な研究と結びつけることが必要であるが、これは工場における技術者の使命であろう。

終戦以来我が國で特に問題となつたものにアルミニウム板製品を陽極酸化を施すと皮膜に模様が生じることが問題となつた。これは素地の肉眼的結晶模様がそのまま示されているものであるが、マグネシウムを含むアルミニウム合金で、固溶体結晶が擴散が不十分なきその状況が陽極酸化に影響して均一な皮膜が生じないということをフランスでも証明している。これと同様のことが種々の形態で生じたものがアルマイト皮膜の模様であつて、要するに原因は鑄塊とその後の熱処理、加工工程によつて必然的に生じる肉眼的な組織のむらである。それは小林藤二郎氏が究明して明白にした⁹⁾。

今後はどうしてこの模様の生じないような製造工程を確立するかを残された問題である。

いづれにしても簡単に割り切つて解決したとして残すと、また問題が生じる。根強く徹底して同じことを新しい観点なり手段を構じて観察し、その上で新しい途を開くことが望まれる。

純アルミニウムを用いた研究は学術的な方面も利用に関する問題も種々残されているから、全部を尽したとは云えない。しかしどんな方向に進歩しつつあるかを大体記述した。

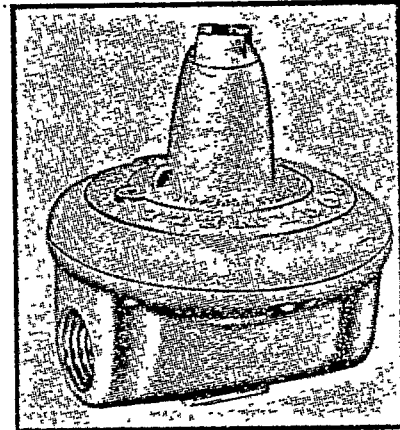
(以下次号)

9) この問題には大日方博士が曾て本誌に論じておるから詳細のことは略する。

(15頁の続き)

ブ用に優秀な材料であるから、ロックウエルの

技術者は殆んど大多数の油会社が今後二、三年間に日常の用途に用いるメーターのケースをアルミニウムに切替えるであろうと云つている。このメーターは新型自動車に必要な高オクタン価ガソリンにも使われるであろう。



ロックウエルのアルミニウム製ガス供給調節器は鑄鉄製のもの僅か1/3の目方であり錆びたり腐されたりしない。

この工場のアルミニウムに拂つた誠意は既に償われた。そしてそのアルミニウム製メーターは外觀において、寿命において、運送費の安いことにおいて、その競争相手のメーターを凌駕しているのである。種々の他のロックウエル社の石油工業およびそれに類似の工業用のオリフイス・メーター、積算器およびその他の器具も亦農場用ポンプのディスクメーター、タンクトラックメーターおよび特殊目的用バルブのように部分的にアルミニウムで出来ている。

一言にして云えばアルミニウムはメーター用として完全無缺な金属材料である。

孔雀印 輕金属板製品



板東アルミニウム
株式会社

堺市大濱南町九九番地
電話堺局四四五(代表)・四四五二番

續 輕 合 金 史 (第12回)

京都大学教授 工学博士 西 村 秀 雄

デュラルミンの時効の研究に見られる國民性……
時効硬化の歪硬化説……ノット成生硬化説

デュラルミンの時効の 研究に見られる國民性

國民性というか、とにかくそれぞれの國民には個性があるように感じられる。それはその國土のもつ地理的條件、氣候などによつて、また歴史により長い間に培われた人間性がある型にはめられる結果として生じたもので、個々の人の性質は異つてゐるが、全体としてある色種に塗られることになるらしい。それが研究態度にも多少あらわれて見られるのである。己が國が科学の進歩に立ち遅れた結果もあつて輕合金に關した分野を考えても急いで追いつこうとして漸く追いついたと考へたとき戦争に突入して、またある遅れをとつてしまつたため個性を發揮するまでに至つていない結果海外の模倣に終始するかのように見えるが、実は日本人の人真似が上手であるのでなく、各種の事情から落ちついて自分の道を進むことが許されなかつたのでである。己が國の歴史を見ると時代によつては多くの独自の文化が発達し残されたのはこれを証明している。これから己が國独自の進歩發達を望みたい。

しかし現在の様な工業の進歩は資本と資源が科学の進歩と相俟つて始めて実を結ぶ時代となるとただ頭腦と手だけではどうにもならぬ。その結果工業面が益々遅れる結果となる。しかし基礎的な學問の方面では根氣よくあることに喰いついてゐると新しい進歩の糸口が見つかることがある。この点では英國人など根氣よく一つのことにあきないで研究をつづける人があるのに感心する。これは度々述べたように傳統の力ということに關連して我々が學ばなければならぬところであらう。この例はデュラルミンの時効の研究にも見られる。

デュラルミンの發達に伴うて時効硬化の本質を闡明しようとする研究がどう進んだか、その初期の發展については詳細に記した。しかし、その後それがどう進展して、今日に及んでゐるか、余り學術的な記載となるため、觸れなかつたが、金屬結晶の本質が明確になるにつれて時効硬化に關した問題がそれと關連して論じられるようになった。その發展の過程を展望するとこの研究態度にも國民性が反映する。

米國でアメリカが銅のアルミニウムに固溶する固溶度が高溫度から低溫度になるにつれて減少することを發見し、それが所謂析出硬化の説を生んだ。英米の學者によつて時効の硬化は析出相によるより干渉であるとした。これが初期の階段であつた。これについては詳細に述べたから繰返さない。

しかし時効に伴う種々の變化を測定すると析出のみで説明が出来ない現象が生じることから析出に伴う歪硬化の説が生れた。

時効硬化の歪硬化説

時効とともに析出が生じるが、それに伴うて結晶格子に歪が生じる。この格子歪が生じるため、丁度冷間加工された金屬が硬くなるように硬化が生じるとした。

始めより干渉説を説いたローゼンハインが、その後復元現象として知られた現象の説明に用いてゐる。即ち焼入して常溫で時効すると硬化する。それをある溫度迄加熱して時効すると一旦硬化したものが軟化してから再び硬化する。この第一段の硬化は溶質相が析出に基く格子歪によるが、析出相が溫度が高くなつたために収縮して歪がとれ軟化するのであると考へた。また第一段の硬化によつて格子歪が生じると擴散

¹⁾ J, Inst. of metals. (1930)

を阻止するために析出が進行しないようになる。また凝縮の現象も擴散を伴うものであるから、それも進行が阻止され、第二段の硬化を生じるも硬化の飽和状態に達して基質は溶質に対して依然として過飽和の状態に残るといふのである。

いづれにしても析出ということが前提になっているものであつた。

己が國では今野清兵衛氏の研究に本多光太郎博士が中間状態説ともいふべきものが採りいれられていたが、この中間状態の説明はなされていなかつた。それが小久保定次郎博士²⁾の研究で歪硬化として説かれるようになった。この歪は析出を生じるまでの過程と考えられたもので析出は全く生じていないものと考えた点が析出に基く歪硬化と異なる点であつた。

タンマン³⁾はまた時効硬化は析出とは異なる格子内の変化であつて、ある特定の結晶面か方向に過飽和に固溶せる原子によつて \bar{r} の抵抗が増すのであろう。析出と析出相の生長は寧ろ \bar{r} に対する抵抗を減じると考えた。

己が國では本多博士の歪硬化説が提持されたが合金によつて明かに析出相を実証出来る場合に硬化が生じることも明白になつた。従つて己が國では輕合金でも種類によつては時効硬化が歪硬化であり、或は析出硬化であると考えた人もあつた。例えば水谷延三郎氏⁴⁾の如きはかかる見解を以て時効硬化を説明している。

歪硬化説の考へる基礎は加工硬化を格子歪のため結晶の \bar{r} が生じないという考へに基いたものであつて硬化といふことの根本的な解明を施したものでなく、既に金属の塑性変形に対して転位論が発達しつつある現在では明確を欠いた説明となつてしまつた。

次に現在時効現象の第一階段として考えられている固溶体内のプレストン、ギニエ層の生成にさきがけ、また \bar{r} 干渉説に関連性をもつて考えられたのが、メリカ氏のノット硬化説である。

ノット生成硬化説⁵⁾

メリカ氏は輕合金の時効現象に理論的な説明を試みた最初の人であつた。同氏の析出硬化説は \bar{r} 干渉説の先驅をなしたものであつたが、その後研究が進むにつれて、それでは説明が困難な現象が生じることを認め、従つて始めの説明を訂正することが必要となつたのである。例を銅を含むアルミニウム合金にとると焼入してから 150°C 以下で時効せしめると硬化を示すがそれには全く析出相の認められないこと、即ち硬化が析出に先立つて生じることを知つたからそれ以上の温度での時効は微細な粒子の析出に伴うて硬化が生じ、それ以下の温度では固溶体結晶における格子変化と一應は考へたが、これは同じ時効による硬化現象が異なる原因によつて生じることとなるから矛盾が生じることになる

それでメリカ氏は低温での時効硬化の進行には固溶体内に原子の擴散が生じていると考へたのである。これはヘングステンベルグとワサーサマン⁶⁾が時効につれてX線分析のスペクトル線の強さが増して副射の擴散部が減じることを發表した。それから格子内に原子の擴散が生じていることが考へられ、銅を含むアルミニウム合金であるなら、結晶格子内に CuAl_2 として析出まである特定の場所に銅原子が集合して来るのであろう。これをノットと稱した。ノットとは結節ということでもまた集合体という意味もある。要するに時効の第一階程として結晶内を銅原子がある特定の位置に擴散集合する。その集合体を指したもので少くとも2箇の銅原子からなる。銅原子が集つた周囲の格子が歪み、それが \bar{r} を妨げるため硬化の現象が生じると考へたのである。

メリカはX線分析で格子常数の測定をしたが銅原子の集合体の存在を指摘し得なかつた。また当時擴散で濃度が高くなるということは擴散が濃度差で生じるという考へかたからノットが

(44頁へ続く)

²⁾ Science Reports Tohoku Imp, Univ, 19 (1930) 365. ³⁾ Z, Metallk, 22 (1930) 365. ⁴⁾ 古河電工 (昭和14年) 金属特輯号 ⁵⁾ A. I. M. E. 99 (1932) 13. ⁶⁾ Z, Metallk. 23 (1932) 13.

創業十周年記念式と大型ロール増設の披露を行い、賓客100余名と従業員400余名が秋晴れの一日を歡び祝つた。

高岡は古來有名な宣徳銅器の産地であり、その鑄造業者が多かつたが、戦時中整理統合を余儀なくせられ、活路を開く爲北陸輕金属を創立した。初代社長は理研電化の現社長神田博氏、土地の名門なる木津誠一氏が専務となり、アルミニウム釜の製造工場として本邦最大の業績を擧げ、終戦後も隨一の生産を續けて來た。その營業方法は全國販賣業者への直接卸が多く、これは富山の売樂の長所を採つたやり方で、堅実無比な地盤を築き上げた。其後木津氏が社長となり、近年板製品の製造に着手し、原料板自給の爲、曩にアルマイト会社名古屋工場の圧延設備を買取つて稼動中であつたが、今度優れた國産機として知らるる江崎鉄工所製のプレス類及

び川副機械製作所製の大型ロールを新たに設備し、地方には稀に見る輕金属加工の綜合工場が完成した。私は微恙の爲出席出來なかつたが、当日は工場で、祝賀宴は高岡ホテルで盛に行われた由である。この高岡ホテルは数年前、私が同地へ赴き、このホテルで晝食を喰べていたとき、這入つて來たばかりの風呂場から火事が起り、焼け出されて北輕の車で逃げ出したことを憶えている。あの時は北輕も鑄物だけの工場だつたが、今度は次のような設備を加え立派な圧延加工工場になつた。木津氏は未だ壮く、前に高岡市商工会議所会頭なども勤め、更に將來を嚮望される人だ。

北輕の新ロール工場 総建設費一億円、建坪 500 坪、鉄筋総アルミニウム張り建家、大板圧延機、ハトニ二段四連式一セット、重油反射炉一基、重油加熱炉一基、150 噸ドロ잉プレス一台、同 80 噸一台、5 噸クレーン等

(9頁の続き)

生じる説明に困難があつたように思われた。然し現在ではこれ等の問題も解消している。擴散は濃度の差で生じるのでなく活性に基く事が明かになつてゐるから別に矛盾でなくなつてゐるかようにメリカ氏の説は歪硬化と析出硬化説から一步前進したものであつたが、しかし多くの欠点をもつて總ての現象を説明するに至らなかつた。

しかしノット硬化説を支持するような研究も發表された。例えば英國でゼンキンスとバックナル両氏は一定温度で時効せしめ硬度が最高値に達する時間を求め、その時間の対数と絶対温度の逆数との關係を求めると直線で示される。一般に化學反應の速度と温度との關係のように

$$A = C e^{m/T}$$

なる式で示されるとした。但しAは最高硬度に達する時間でTは絶対温度を示している。

かような關係は加工硬化した材料の再結晶の場合にも求められているが、mが再結晶の活性化エネルギーに相当する。時効の場合ではノツ

7) Jenkins, Bucknall, J. Inst, Metals, 57 (1935)141 時効硬化とクリープとの關係なる論文でその一部に輕合金について論じている。8) 全上

ト生成の活性化エネルギーに相当する筈である。両氏は擴散によつてノットが生成するとすればかような關係が存在すると考えたのでノットの存在を証明したのでなかつた。

両氏はなおアルミニウム合金以外の合金についても同様な關係が生じることを認めて、ノット生成説を支持したに過ぎなかつた。

この論文を見ると、その論争の方に興味がある。佛國のポートバレとシュブナル両氏は、 Mg_2Si を含むアルミニウム合金について膨脹變化を測定して結果から 20° と $79^\circ C$ の間では析出速度Vは次式で示されるとした。

$$V = V_0 a^b P$$

但し V_0 は最初の速度で a は恒数である。これとゼンキンス、バックナル両氏の式と比較して根本的に大差ないことを述べているが両氏は析出という言葉を用いていることに注意しなければならぬ。両氏はクロムと炭素を含む鉄ニッケル合金から炭化物の析出現象を例に示して過飽和固溶体から析出の生じる第一階段として固溶体の均質性の乱れが生じるもので特定箇所にもノットの如き集合体が生じる必要はないといっているが均質性が乱れることの意味は説明していない。(以下次号)

人間の知識には限度がある。実際に研究した結果、何か明らかになつてかという点と究局の点は矢張り不明であると断言せざるを得ない。一生かゝつて仕事をして何が得られたか。わかっていることがわかつたと答えざるを得ない。とにかくある限度に達してゆきづまる。これが人間のもつ知識の不足というか、とにかく不明の問題を残して行く。尙く期間は長くとも30年を越えることはなく、総て油の乗つて仕事の出来るのは僅かに10年か15年であろう。その間ある仕事を根気よくつづけて行く人がある。それをまた次の時代の人が新しい考えを以て受けついで進歩の道を開いて行かねばならぬ。

ゲーラーの業績

英國人の根強さは矢張りこんなところにも見られる。ローゼンハインに指導されてデュラルミンの時効硬化の仕事始めたゲーラー女史は現在まだ同じ道を歩みつゞけている。

ゲーラー女史の業績を少しくたどつて見ると一層その感を深くする。ゲーラーとプレストン両氏の共同研究¹⁾では時効は二階段に進行することが明白になつた。先づ固溶体から原子が分子の形をなして飛び出すか、それが凝縮して結晶をなして生長する。この第一階段で格子歪が生じて硬化が増し第二階段ではそれを打ち消すようになる。最高硬度は第一階段が第二階段の作用で追越されるようになる時に達する。これは電気抵抗が第一階段に関連して変化するから電気抵抗の測定からこの関係が明かに見られるとした。それ以後この問題に両氏の仕事が集中されている。

実際硬度の最初の最高値に達するより早く電気抵抗が増し、変化が余り見られなくなるので

ある。

かようなゲーラー女史など英國学派の人々の仕事を説くに当たり獨逸でワツサーマンとウエツル両氏の仕事を簡単に紹介したい。

その頃までは CuAl_2 がアルミニウム固溶体から析出されるとき直に CuAl_2 の形態をとるものと考えたが、両氏はそれが CuAl_2 の平衡相でなく、その後 O' -相として確認されたものであることを発見した。これは時効硬化の現象の説明に重要な意義をもつものであつた。

この O' の結晶構造を正確に決定したのではなかつたが、この中間相は時間が経過すると安定相に変わる。それは温度が高い程早いものとした。従つて低温では O' のまゝに容易に変化しないことを知つた。

この O' なる名称は米國の Fink と Smith の与えたものであつて、その後英國では $\alpha\text{-CuAl}_2$ と $\beta\text{-CuAl}_2$ として區別していることもあるがわが國では専ら $O'\text{-CuAl}_2$ といわれる。

この O' の析出相が顯微鏡組織で見られるかどうかをフイックとスミスが試みて(111)面に析出相が析出すると考えたが、これはその後の研究で(111)面は $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 面で析出面でないことを知られたが、いづれにしても O' 相の存在を明確にした。

ゲーラー女史はその後4%銅を含むアルミニウム合金を焼入して130°Cで長時間焼戻し、始めて析出相が存在するのを認めた。

これは(100)面に発達した $\alpha\text{-CuAl}_2$ と称した中間相であるとした。この $\alpha\text{-CuAl}_2$ は O' 相と同じものである。

またゲーラー女史はプレストン氏と共著で先に時効の進行に二階段あるということを発表したが、それについて新しく見解を加えた。それ

1) J. Inst. Metals, 41 (1929) 191. 2) Wassermann, Weerts, Metallwirtschaft 14 (1935) 605.

3) J. Inst. Metals, 66 (1940) 67. 4) J. Inst. Metals, 60 (1937) 249.

は第一の段階では溶質原子が擴散をするが、それは溶媒たる固溶体結晶のある結晶面に集つて来るような擴散方式をとるといのであつて、析出はその結晶面に生じるのである。そのため結晶の格子常数に変化がなくして、歪を生じる結果となるのであろう。第二段階ではその溶質原子が溶媒原子と結び化合物に相当した分子を造り、それが凝結して微粒の析出相を形成すると考えたものである。こゝにおいて現在の時効の理論に、余程近づいて来ていることが認められる。

このある特定の結晶面に溶質原子が集るといふ説には多くの批判をうけたが、しかし結局これは正しい解釈であつたと云えるのである。

これ等の學説が発展するまでに同じような実験を繰返し、異なる角度から研究してうまい英國人の根氣のよさは、學ばなければならぬところであらう。

とにかく老國のように考えられた英國學界近頃の飛躍を見ると、佛國人の天才的な仕事振り、獨逸人がものを纏めてそれを工業生産に及して行く根強い努力などと合せて、いづれも世界の學界を指導して工業生産の基礎を造つて行く。歐洲が近代科學の發生地であること以外に國民の優秀さが認められる。

今後は米國、ソ連の工業力がその資源、資力でこれ等の基礎科學を土合に世界の文化の進歩をどういふ方向に動かして行くか、金屬の世界のみを見ても興味がある。

とにかくゲーラー女史の論文には現在の時効理論の皮切りといふものがあつたが、その論文に対する議論にはテラー氏転位論から格子欠陥と結晶の硬さとの關係が論じられているものがある。即ち時効の第一段階に於いて格子欠陥が部分的に集つて、それが硬化を生じるのでないかとも論じられている。この説の正否は別にして、こゝに転位論が時効にも關係して考えられて来たことに注目したい。

焼入してから常溫加工を施したものは時効が促進されるかどうかは屢々議論されていたもの

であるが、結局加工硬化は促進されることが明白となつた。しかし焼入によつて結晶に辻りが生じるといふことは余り考えられていなかつたが、フイックとスミス⁶⁾両氏はゲーラーその他の人々が時効硬化が二段階で進むといふ説に反対して時間、硬度曲線に二段階の硬化が生じるようになるのは試料が部分的に不均一な硬化を示すがため、冷水に焼入ををすると辻りの線が生じているのが見られ、焼戻するとこの領域に析出が生じる。しかし沸騰水とか513°Cの油に焼入すると辻り線は見られない。時効による析出は局部的でなく一般に亘つて生じていることを顯微鏡的に証明して、塑性變形を受けた結晶は時効が早く進行し、塑性變形を受けていない結晶は遅れて時効が進むため、この両方の効果が重つて硬度に示され、二段階に進行するように見えるのであつたと考えた。

フイック氏とコーヘン氏

時効の二段階を支持したコーヘン⁶⁾氏は、この説には明白な証明がされていない点を指摘して反対している。冷水に焼入すると辻り線が見られる。また辻り領域で析出が促進されることは事實である。それはその後の研究でも明かにされている。しかし焼入れの後辻り線が明白に見られないときでも時効が進むと二段階に硬化することはある。また仮に塑性變形を受けていない部分と受けている部分の進行が、二段階の変化に示される程、差を生じて進行するかどうかも明白に証明されたものでなかつた。

固溶体結晶自体にも溫度差が部分的にあり得ることも考えられる。塑性變形のみが、二段階の変化を示す原因とは考えられないであらう。

コーヘン氏はデュラ⁷⁾ミンの時効についてA. I. M. E. に發表した。新しい硬化が三段階に進むことを云い出した。同時に硬度以外に電氣抵抗、膨脹收縮變化、格子常数も測定して、その變化と硬度變化との關係を論じている。硬度は例えば150°Cで時効すると100時間以上にまた第三の山が見られるとした。これは一般的

⁶⁾ A. I. M. E. 122 (1936) 284. ⁷⁾ 上記の論文の Discussion. ⁷⁾ A. I. M. E. 133 (1939) 95.

の時効現象と考えたのである。

これに対してゲーラー女史はデュラルミンの如き複雑な組成の合金の時効は各種の析出相に関連して生じるから簡単でないとした。

コーヘン氏は析出が局部的に生じるという説を持して抵抗膨脹、格子常数の変化などの説明を試みているが、これはゲーラーの批判のようにデュラルミンの析出相は $CuAl_2$ のみでなく少くとも S 化合物をも考慮に入れなければならぬから三段階に硬度変化を生じたとして直に一般的な時効硬化の現象として考えることは早い。

一方に於いてこの頃に佛國のギニエ氏⁸⁾と英國のプレストン両氏⁹⁾によつて銅を含むアルミニウム合金の時効の第一段階として銅原子が母格子のある格子面に集合することを X 線で確認し

8) Guinier, Colvet, Jacquet, J. Inst. Metals, 65 (1939) 121. 9) Preston, Proc. roy. Soc. A 167 (1938) 526. 10) この現象は Guinier 氏によつてその後詳細な研究がなされ、X 線の拡散 (Diffusion) として論じたもので多くの文献があるが略する。

た。この考えは既にゲーラー女史とプレストン両氏の仮説が正しかつたことを実証されたものであつて、現在かような集合層をプレストン-ギニエ層¹⁰⁾というのである。

この発見は時効現象が発見されたと同様な大きい功績であつた。要するに X 線を巧に應用してその解釈から上記のような結論を与えたものであつた。O' 相の析出を生じない前に於いてラウエ寫真に放射線状のパターンが得られ、それが時効の進行によつて変化して行くことを知つたのであるが、既に述べた¹⁰⁾と思うが篠田軍治氏がデュラルミンの時効の進行につれて X 線寫真の斑点の変化することを発表した。恐らくこの変化がこのプレストン-ギニエ層の生成に係したものでなかつたかと考えると、もつと突つこんで調べて貰つたらと思つている。

しかし眞実をつかむことは難しい。あることが判明してそれを放棄すると大きい魚を逃がしてしまうことになる。どんなことも根気くらべである。矢張り深く考え、廣く進んで行くことが望ましい。(以下次号)



ワシアルミ株式会社

取締役社長 鍛冶精一
高岡市横田町七八番地
電話高岡七九九・一七四八番

目録
銅合金 機械鑄物
輕合金 機械鑄物
輕合金 日用品 金物

J.I.S. 日本工業規格表示許可工場 (第一九〇七号)

本社 東京都板橋區志村長後町一六〇二

電話赤羽 ⑧ (三三二一〇・三三二一三番
三四七二・三四七三番)

關東輕金屬再生工業株式會社

輕金屬再生塊

圧延用・脱酸用・鑄物用



井本輕合金工業株式會社

了ルミ鑄物 (家庭用品、機械用)

取締役社長 井本千代吉

大阪市生野區中川町三丁目三七番地
電話天王寺 ⑧ 六九一二番

續 輕 合 金 史 (第14回)

京都大学教授 工学博士 西 村 秀 雄

時効現象の研究……拡散現象……ギニエとゲーラーの歩み

時 効 現 象 の 研 究

輕合金の時効現象も漸次明白になつて來た。しかし総てが解決したというものでなく、他の方面で新しい学説が生れ、或は新しい研究が進むとまた一応理論的に解決したかに考えられた事実すら、再検討が必要となつて來る。鉄鋼の焼入硬化のような問題も未だに論争的となつていて不明な点が残されている。オーステナイトから焼入でマルテンサイトが生じる機構は単に機械的な剪断応力の作用として考えた従來の説明では解明されない問題があり、塑性変形の研究の進歩とともに発展して來た轉位論を導入して考える必要が生じている。時効硬化についても同様であつて研究はいつまで続くか根氣競べである。

わが國では戦争以來かような基礎的な研究に努力する人が少なくなつたが、もつと多くの若い人が我々の開いた道を行つて欲しいが、現在の学界の状態はいささか淋しい。

とにかく、書き続けてきた様に時効現象の研究は進んで來たが、現状ではどこまで明白になつていて纏めて説明することにしたい。

今まで説明して來たことを総合すると、過飽和固溶体結晶から析出が進む段階を Al-Cu 系については次のように考える。

- 1) 固溶体内における擴散現象
- 2) プレストン-ギニエ層の生成
- 3) θ' -CuAl₂ の生成
- 4) θ' -CuAl₂ に変態

このうち 1) と 2) とが析出までの機構であつて、3) と 4) とが析出現象になる。

これ等の現象と硬化とをどう結びつけるかが

時効硬化を解明することになるが、第一に固溶体結晶内の擴散現象と硬化はどういう関係があるかを知るまえに、擴散がどうして生じてゆくかその機構を考えねばならぬ。

それと硬化は加工硬化と同様に轉位論との関連をもつ必要が生じる。要するに硬さというのは加工硬化の難易で測つている以上、そう考える必要が生じる。

擴 散 現 象

さて擴散現象であるが、これは時効とは切り離して多くの人々によつて研究されている問題である。これにも機構は論争の点となつていて、固溶体結晶内の擴散はワグナー Wagner¹⁾ が原子位置の交換によつて生じると考えた。其後格子間に侵入して擴張するということが考えられまた轉位のような格子缺陷の存在を仮定してその位置に原子が移動するとする考えも生じた。この考えは轉位の一種の移動のようなものであるから勢い硬化が生じるということにも結びついて來る。擴散に関しては文献も多いがその主要なものを挙げた。しかし時効硬化との関連性については余り論じてあるものを見ない。既述のようにまた濃度の高い方へ原子移動が生じることは活性化エネルギーの問題として取扱うことが理論的に可能となつたから、これは問題ではなくなつたが、どうして擴散とともに硬化するか、単に格子歪が生じるという考えでは不充足である。

ギニエとゲーラーの歩み

また時効が常温加工にて促進されること、これも轉位論の説明にまつ必要が生じている。

1) Z. Physik Chem 38, (1938) 325 2) W. Jost; Diffusion und Chemische Reaktion in Fester Stoffe (1937) W. Seith, Diffusion in Metallen (1939), Chalmers; Progress in Metal Physics 1. (1949) 4. (1953)

プレストン・ギニエ層の生成については全く疑問がなくなつたと云えるが、しかし Al-Cu 合金の場合のこの層が (100) 面に生じて (100) 面以外の面に生じないか、他の合金系では必ずしも (100) 面のみにプレストン・ギニエ層が生じるものでないから、何がそれを支配するか不明である。

それはとにかく (Al-Cu) 合金を考えてこの (100) 面にプレストン・ギニエ層が形成されて次に O' 相が析出するが、この O' 相は (100) 面上に板状になつて形成される。かような母体格子と関連性のある析出を連続析出³⁾というがフランスではまたエピタクシー⁴⁾と称している。

連続的な析出とは別に粒界に析出が生じる。これを不連続な析出⁵⁾というているが、この析出の機構と連続的な析出とに機構上どう差異があるか、まだ説明せられていない。

かような種々の疑点が残されているが、英國のゲーラー女史の説を述べて検討してみる。

ゲーラー女史は先づ母体格子の (100) 面に銅原子の集ることに始まる。銅原子がアルミニウム原子より小さいから、これにつれて格子の局所的収縮が生じて比重が増すであろう。しかし格子常数に変化が生じないのは、かような局所的な集合のためであると考えた。同氏の局所的集合がプレストン・ギニエ層を指しているものと考えてよい。

女史の考えでは時効の初期に収縮のみが生じているが、実験的には膨脹して収縮するのではないかと思われ、この点は実験をもつと正確に行うて再確認する必要がある。若し初め膨脹が生じるとすると、この初期の現象に対する考えを訂正する必要がある。

また拡散に伴うて加工硬化と同じ現象が生じる。そのために硬度が高く、また電気抵抗が増すのであるとしている。この点は上記のように拡散現象に轉位論的な説明を必要とすると硬化は明かに説明せられるが、硬化の原因を深く掘り下げていない感がする。

次にこの銅原子の集合が超顕微鏡的な粒子の

析出となると多少歪が除去される。即ち銅原子が局所的に集合してその集合体が大きくなつてある大きさの限界に達すると母格子から析出するようになって歪を徐々に拡散を生ぜしめる。銅原子の拡散、歪硬化、析出による歪の除去の各効果が互に作用して時効の第一段階としての硬度の変化のない時期が生じる。この段階で電気抵抗は減少する。

この説明では析出粒子というものがプレストン・ギニエ層とどういう関連性があるか、また何を指示しているか明白でない。多結晶の試片を以て測定している以上、各結晶に於ける反応の進行の差が生じるから、平均質としての硬度が示されるためであるか、硬度の変化が殆ど示されない段階があるのか、それ等の点は単結晶で調べる事が必要となる。マイクロ・ビカースのような硬度が局部を測り得るようになったから、もつと結晶内の正確なことが判明しよう。

第二の段階は O' を造るために銅原子の位置の再編制が生じる。その段階では顕微鏡的にも X線でも O' の検出が出来るのは時効が充分進行してからであるから、ただ歪のない部分で起るであろうと考えた。

次いで O' が CuAl_2 に変わるが、それは時効温度によつて異なるが、極めて徐々に進行する。この間には硬化は生じないとした。

ゲーラー女史の O' が析出するまでの考え方はギニエ氏の研究からは多少異なる解釈を与えなければならぬ。ギニエ氏は所謂プレストン・ギニエ層が生じてから O' 相の析出までの機構を固溶体が規則格子変態をすると同じく、先づ規則正しい格子を形成するが X線分析からそれは完全なものでない。それから O' 相が突然に析出すると考えた。

またゲーラー女史が歪を受けていない部分に O' 相の析出が生じると考えたが、寧ろ歪を受けた部分に生じるものであるとした。恐らくギニエ氏の考えが正しいであろう。

析出は歪を受けた部分が析出の活性化エネルギーが多くなると思われるからである。

³⁾ Continuous Precipitation ⁴⁾ Epitaxial ⁵⁾ Progress in Metal Physics 1. (1949) 223,

アルミニウム合金に限らない、固溶体の固溶度が冷間加工の加工度が異つたものを焼鈍すると異つてあらわれることが証明されている。要するに今迄固溶範囲と考へた濃度で冷間加工を受けてから焼鈍すると析出が生じる。また析出は粒内析出が明白でなく粒界析出のみが見られるようなこともあつて、従來固溶体とした範囲のものは準安定状態であつたと考へなければならぬものがある。

これから考へても歪のない状態で O' 相の析出することは事実と反するようである。ギ=エ氏のように規則格子変態と同様の機構を以て析出が進むとした方が無理のない説明であろう。また O' が CuAl₂ となることは徐々に生じているが、実際にはその進行は殆んど考へられない程遅いであろう。

以上のように時効現象についても検討を加えて行くと問題が多い。今迄行われた研究は Al-Cu 系合金が主体となつているが、例えば Al-

Mg₂Si 系合金とか、Al-Zn 系合金となるとそれぞれ析出状態が異つているから大体の現象が同様であろうと考へられるが、細かい問題となると同じ理論で總て解明せられるとは思われぬ矢張研究を続けなければならない。それにしても純粹な物性論の領域にはいつているから、單に工業関係者のみでなく、廣く物理学専攻の人々が、関心をもつて欲しい。

従來は工業的な研究と學術的な分野との差が比較的近づいた。現在でも技術と理論とが一致しなければならぬが、しかし轉位論が日常の圧延作業と直接関係するものでない程、深く物を考へて來た。時効現象の研究でも同様である。

しかし理論が常識化されて実際の仕事に適用されるまでになる日がやがて來るではあらうが現在ではその域に達していない。

1月號正誤 表紙説明2行目「輕金屬化されねばならぬ」は「化さねばならぬ」。11頁「小松原 嶽次郎」は「嶽次郎」。55頁8行目「第一期年間160万噸のアルミナ」とあるは「16万噸」の誤り。



日本輕金屬株式会社代理店
アルミニウム・非鐵金屬・カーバイト

株式會社 大信洋行

大阪市西区江戶堀上通一丁目八番地
電話④二二九七・三六〇七・一八番
新土佐堀④三三三番
東京支店 東京都中央区京橋二丁目八番地
電話⑤四七三九・八二七一番
工場 東京都大田区西六郷二丁目三三番地
電話⑧四三三六・四四番



太陽アルミニウム株式會社

取締役社長 竹中橋一雄
常務取締役 土橋博夫
本社 静岡県静岡市曲金二丁目二三番
電話⑤四三三〇
出張所 東京都中央区銀座八丁目三番
電話⑤二三四一
出張所 東京都池袋一丁目一四番
電話⑤二三四一

輕金屬圧延並板製品



輕金屬壓延製品
アルミニウム・アルマイト製品
理研電化工業株式會社
取締役社長 中山次郎
専務取締役 神田博
本社 静岡市曲金二丁目百番地 電話静岡四三〇一三
東京支店 東京都中央区日本橋江戶橋二丁目八番地
電話⑤四七三九・八二七一番
大阪出張所 大阪府南区瓦屋町三番丁五三番
電話⑤三三四一
名古屋出張所 名古屋市中區榮町一丁目十番地
電話⑤三三四一
東京海上ビル三階 電話本局三三六

續 輕 合 金 史 (第15回)

京都大学教授 工学博士 西 村 秀 雄

レエナー氏の格子缺陷説…残された多くの疑点…時効研究に望ましき廣い視野

最初輕合金に時効現象を認められた頃はこの現象が輕合金特有のもの如く考えられたがそれが研究が進むにつれて一般的な現象であることが明白になつた。しかし時効の本質を究明するためには取扱い易いこともあるが輕合金の必要性も手傳つて矢張輕合金が対照となつた。一方塑性変形の本質をつくために努力が拂われて転位論が提稱されて以來結晶の本質を始め各方面に新しい検討を加える必要が生じ研究の分野が広がつた。

即ち一般に結晶構造の不完全さということに問題がむけられて来た。今迄は単結晶は原子配列の整つたものとして取扱つたが、実験結果からそれでは説明のつかぬことが多く、結晶構造の不完全さに新しく問題が生じ検討を加えなければならぬことになつた。

それでは結晶の不完全さが、どうして生じたか、それは簡単に答えられない。融体から結晶が生長する機構に関してフランク、リード両氏の説のように転位の発生が輪の形をなして進行するとして考えなど新しい理論が提出され、この方面もまだまだ進歩するであろう。とにかく未知の世界と云える。

レエナー氏の格子缺陷説

かような格子缺陷が時効硬化とどんな結びつきがあるか、レエナー氏の説を述べ、その例証としたい。同氏はゲーラー女史の考えでは複元現象を説明出来ないから1947年に新しく格子缺陷をとりあげた学説を提稱したのであつた。

レエナー氏は従来の説では時効が二段に進行するその第一段階に於いて溶質原子の移動が格子の隙間に於いて生じると考えた。先に第一段階の擴散の機構と硬化とについて格子歪が生じ

る以上、深く考えられていなかったと述べたがレエナー氏に於いて始めてこれに觸れて来た。これは自然な發展である。

そのためには溶質原子の原子半径が溶媒原子のそれより小さいことが必要となる。これは問題であるがレエナー氏はそう考えた。またこの原子の移動で生じた母格子に缺陷部分が生じるが、それは溶媒原子の自己擴散で充されてゆくであらう。

この自己擴散があることは既にアイソトープを利用して証明されているが、若しアルミニウム合金に於いてもアイソトープを利用することが出来るならばかような学説でなく実際に証明されるかもしれないが、まだかような方面にアイソトープの利用までに至っていない。

とにかく移動した格子缺陷が粒界に近く達するとそこで粒界から溶媒原子が補充される。また格子缺陷に格子の隙間から溶質原子がはいり缺陷部分を充たすと考えた。要するに時効の進行につれて諸原子の擴散につれて格子缺陷の濃度が増加するものとしたのである。かような観点から抗張力とか電気抵抗の変化を論じたものであつた。

電気抵抗は格子缺陷の濃度に比例して増し弾性限はその濃度の立方根に比例して増加するとすると理論と実験とがよく一致する。

硬度が増すのは缺陷格子が迂りに関連があり丁度冷間加工で格子がモザイック・ブロックにこわされると同じような作用をすると考えた。

かような考え方は時効が硬化を伴う以上、その機構に於いて加工硬化と同様であるということとは誰も認めていたものであるが、これを転位論の發達に伴つて、それと結びつけたものであることはよい。しかし銅原子がアルミニウム固溶体の格子の隙間を通つて移動するという前提

¹⁾ Röhner, J. Inst. Metals. 73 (1947) 285.

が正しいかどうかによつて決まるであろう。固溶体結晶内の拡散が原子位置の交換か、隙間を通つてゆくか、缺陷の移動かどうか証明が出来る方法を案出することが先決問題となる。

一般に固溶体に於ける拡散によつて硬度がどう変化するかを検討してみることが考えられるが、普通に拡散は濃度の高い方から低い方への移動であるため、濃度の高い方が硬度が高いから、濃度が減じるにつれて硬さは減じるに違いない。時効ではそれが逆の場合であつて直に比較にならぬがここに何かの実証を求める手段がないであろうか。とにかく転位論的な説明を時効硬化にもつて来ることは一進歩と云える。

次にはレエナー氏は複元現象を説明せんと試みている。複元は時効がある程度進行したものを225°C程度に短時間加熱すると軟くなるが、急冷すると再び時効硬化をすることである。この硬化したものが軟くなるのは銅原子が結晶面に集合する途中にあるものがまた分散して、焼入当時のもとの状態に近くなるためと考えられていた。

レエナー氏はこれを格子缺陷の考えを以て論じ温度が高くなるとかような格子缺陷のあるものは溶媒原子で充されないようになつて、格子缺陷としての役目を果さないようになり、寧ろ粒界のような作用をする。恐らくかような場所に析出が生じる。かような中性の領域も缺陷領域と同様に強さを増す作用をする。しかし中性領域と活性は格子缺陷が結びついて広い領域を構成することも考えられる。かような領域が箇々に離れて存在する場合より互に結び合うと強さに影響が少くなる。複元はかような中性領域の生成によるとした。

残された多くの疑点

レエナー氏の説は多くの疑点が残されているし、実証されたものでもない。しかし転位論に近い考え方を導入した点では示唆を含んでいる。総て実証されて学説は価値が生じる。実験の困難な仕事は実証することが容易でないため、学理の論争にのみ終るおそれがあるが、新しい測定法が考案され、また何かのチャンスで新し

い事実がつかまされると、そこに飛躍が生じて進歩する。時効硬化の現象は十分に研究され尽くされたようでも、残された分野がある。

上記のように初期の段階の拡散に伴う硬化の説明を転位論からどう説明するか、レエナー氏は原子が格子の隙間を傳うように考えたが、置換型固溶体結晶での拡散なら位置の交換でなければならぬように考えるが、それには転位の移動を伴うであろう。これ等を実験的に巧に証明する手段を考えたいものである。プレストン・ギニエ層の生成から次に中間析出相の析出までは大体明白となつたが、ここで析出面の問題をとりあげたい。

銅を含むアルミニウム合金では θ' -CuAl₂ が(100)面に析出することはプレストン・ギニエ層が(100)面に生じることと一致しよく証明されている。しかし(100)面が析出面となる理由として、アルミニウム結晶の下部組織としてのブロックが立方体をなしているからとは、簡単に考えられぬ。

銅とマグネシウムを含んだアルミニウム合金でSの中間化合物は(100)面と(110)面に板状に析出する。この他合金の種類によつて析出相が異ると析出相の形態、析出面が同一でなく、それぞれ異つている。ここに共通な点を求めることはまだ困難である。

次に固溶体から析出相が化合物でなく固溶体の場合がある。この場合には析出現象がアルミニウム銅合金でCuAl₂の析出の場合とはかなり異なるようであり、かく考えると問題は多い。

時効研究に望まじき広い視野

今後時効現象を研究するとき広い視野から観察して従来の説にとらわれないようにしたい。鉄鋼の研究をしていると鉄鋼を特殊のものと考へて一般的な現象を狭い視野で説明しようとする傾向がある。非鉄金属材料まで眼をそそぐと案外説明が楽なものがあつたりする。

時効現象でもう一つ注意しなければならぬことは、電気抵抗の変化であつて、これが硬度の変化と一致しない。何故だろうという疑問を的確に説明されていない。上記のレエナー氏もそ

れを試みているが議論の余地が多いものである
 時効現象の主要な基礎的な問題はこれで大体
 論じ尽した。この問題を通じて感じることは英
 国人のように、同じ題目に根強く仕事をする人
 が己が國でもあつて欲しいと思うことである。

若し新しく研究を始める人があれば本軽合金
 史を読んで貰うとどんなところに問題があるか
 書いたから研究問題をどう選んだらよいか、ど
 の方向に進むべきかを知つて貰えると考える。
 何でも問題をつかむことが第一である。次に実
 験方法である。

また時効はアルミニウム合金のみでなく鉄鋼
 の分野まで問題となつて来た。従来青色脆性と
 か銅の本質のように考えられたものも、析出脆
 性であろう。応力時効²⁾ということも時効が加工
 のため促進されて生じるものであろう。ガス・
 ダービン、ジェット・エンジン用の耐熱材料に
 は高温で加工硬化を施してから一層高温で析
 出処理を施すようなものがあり、それ等の研究
 は極めて初期の段階であるが、かかる方面のた

2) Stress Ageing

めにもアルミニウム合金の時効の基礎研究が大
 切である。その結果が鉄鋼方面にも応用されて
 進歩するであろう。

急がば廻れで、腰を落ちつけて一目標に進む
 ことである。近頃は進歩が早いから次から次と
 新しいことが発表される。あわててそれを追い
 かけようと横道へそれると追いつくまでにまた
 新しいことがあらわれる。結局は進んだ道をわ
 きめをふらず進んだものが龜と兎の競争のよう
 に龜が勝つことになる。アルミニウム合金の時
 効の研究をして貰いたいということも同じこと
 であつて、最後の目標に近くなつて落伍しない
 ためにも、必要なことであろう。(次号完結)

大阪府工業奨励館のカント・メーター 大阪立府
 工業奨励館(西区江之子島)では 3,000万円を投じて最
 新の金属分析機カントメーターを輸入し、既に据付を
 完了、近く一般の分析依頼に応ずる事になり、軽金属の
 再生工業者の団体精和会の如きは各自の分析設備に頼
 らず、数分間で最も厳密正確な分析結果を得らるるこ
 の設備を利用する事となつた。同館には別に二基の分
 光分析機の設備もあり、我国に於ける此種研究所とし
 ては最新最大のもので、所管の第二部長(金属)は曾て
 本誌の技術抄録欄を担当された高瀬孝夫博士である。

<p>輕 金 屬 製 鍊 會</p> <p>東京都中央区日本橋通三丁目三 (相模組東京支店內) 電話日本橋 〇二六三番</p>	<p>輕 金 屬 ロ ー ル 會</p> <p>東京本部 東京都中央区築地三ノ一〇 電話築地 〇三二一四・一六六四一五 大阪支部 大阪市東区今橋二丁目一九 同和火災第二ビル四階四号室 電話北浜 〇五九一六番</p>	<p>輕 金 屬 板 製 品 協 會</p> <p>名古屋支部 名古屋市中區東二葉町四番 電話古屋商工會館二階 大阪支部 大阪市東區北久寶寺町二ノ五 電話三井銀行船場支店內 東京本部 東京都中央区銀座東六丁目七 (財団法人商工協會木挽館内) 電話銀座 〇二〇五六番</p>
---	---	--

續 輕 合 金 史 (第16回・完結)

京都大学教授 工学博士 西 村 秀 雄

含マグネシウム耐蝕アルミニウム合金の戦後の進展…… Whitaker 最近の発表……感ずべき英國斯学の努力……マグネシウム基合金の新傾向

含マグネシウム耐蝕アルミニウム合金の戦後の進展

続輕合金史として書くべきものは大略盡した。本稿は詳細な学術的な記述でなく時の流れにつれて如何に學問が進歩し、工業に應用されて行くかを知つて貰うために記した一種のメモである。メモを造ることはまた研究の助けにもなる。そのつもりで書きつづけた。メモも最後となつた。

最後に耐蝕合金として知られているマグネシウムを含んだアルミニウム合金についての研究を少しく書き加えておきたい。

この合金は米國で52S、56Sなどの名称で呼ばれ、わが國ではそれにならつて造つてゐる。既に度々書いたようにその合金は独逸でヒドロナリウムと稱されたものがかように發展したものである。その当時は加工材として余り問題視されなかつたものが最近になり、これに関する研究がかなり多く發表されて來た。造船方面などに加工材としての用途が増した為であろうが常に応力腐蝕割れに關した問題が多くとりあげられている点からも、そう考えられる。造船材としてはこの点が注目すべきでなからうか。

応力腐蝕割れは元來黃銅の復水器管に時期割れなど稱され認められたもので、最近英國で問題となつてその原因が探究された結果、低温焼鈍でこれが防止されることが明かになつた。それと同じような現象がE.S.Dなどの如き、亜鉛とマグネシウムを含んだアルミニウム合金にも認められた。この問題に關しても詳細に書いた。しかしマグネシウムを含む耐蝕性アルミニウム合金に同様応力腐蝕割れの生じることが問題となつたのは終戦後のことである。

構造用材として広く使用されるようになった

から、問題が生じて來たのである。

応力腐蝕割れが生じる原因は加工硬化のため内応力が残されているとき、或は応力を受けた状態で使用されている場合に腐蝕を受けると、そのため材質が弱められて内応力がそれに打ち勝つて割れが生じる。割れは結晶の粒界に沿うても生じ、そうでない事もある。腐蝕がどこかで發生し、その弱点がもとで割れが生じる。

状態図の研究からアルミニウムはマグネシウムを最高15%固溶して常溫ではその固溶度が3%程度になることは明かにされている。しかしこの状態図の示す固溶度というものは必ずしも一定ではない。加工度の異なるものを焼鈍すると異なる結果が与えられたりする。析出が常溫加工のため促進され、固溶体からの粒界析出が生じる。筆者の研究室でこの合金系を電子顯微鏡的に調べた結果は、マグネシウムが少ないときは粒内析出は殆んど認められないで、粒界析出のみが生じる。

この粒界析出が応力腐蝕割れを生じることが明白になつた。しかも或る焼戻溫度で最も応力腐蝕割れの生じ易い状態となる。150~250°Cの間では加熱時間で異り一定しないが、焼戻溫度が低いほど短時間の加熱で最も割れ易い状態となる。溫度が高く、また加熱時間がそれより長くなると粒界の析出相が不連続となり割れなくなる。

かような粒界析出と關連して粒内でも亜粒界にも、また析出が生じるであろうから、時期割れ現象が粒界に沿い、また粒内にも割れが發生することは不思議でないであろう。

また耐蝕性の上からこの金屬にはクロム、マンガンを少量加えて造られてゐるが、そのた

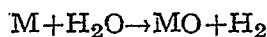
¹⁾ 水曜會誌 12 (昭和27) 34.

め粒界析出が不連続になる。これも電子顕微鏡で明かにした。これ等の研究結果はまだ全部発表していない。漸次発表してゆくことになるろう。またヒドロナリウム系合金が鑄造材としても用いられる。発達の初期は寧ろ鑄造材として用いられたとも云えるが、最近の英國の研究で興味ある問題が発表されているものがあるから、序でに記述しておきたい。

Whitaker 氏最近の発表

M. Whitaker 氏が1953年の英國金属学会誌11月号に発表した論文がある。鑄造のときの鑄型に於ける反応に関する研究の一部としてマグネシウムを含んだアルミニウム合金が鑄型内で生じる水蒸気と作用して酸化するから、その現象を論じ、ベリリウムの影響を検討している。

砂型に熔融金属を流し込むと型に含まれた水が蒸発して蒸気となり金属に觸れて酸化すると



の如き反応が生じることが多い。もしこの生じた酸化膜が保護膜となるなら酸化は進行しない筈であるが、生じた水素ガスが酸化膜を破つて反応を進行せしめ、同時に水素が金属に吸収されて、それが気泡の原因を造る。この酸化は金属の種類によつて異なるがマグネシウムのような酸化し易い元素が含まれた合金は、この現象は甚だしいと見なければならぬ。

マグネシウム10%を含んだアルミニウム合金では少量のベリリウムを加えて砂型には硼酸とか二弗化アンモニウムなどを混じてをくとかような反応を防止し得られるということである。先づ Gauthier 氏が1938年に0.03%のベリリウムで充分であると発表し、その後 Colvet と Potemkine の両氏が、1952年にベリリウムは0.0001%で充分であると発表しているが、Whitaker 氏は580°Cで水蒸気の影響を調べて、ベリリウム0.004%加えることが、一番よい結果が得られたというている。

これ等の問題はマグネシウムを多く含んだア

ルミニウム合金の砂型で鑄造材を造るときにもまた日本のように濕気の多い國で熔解するときにも注意しなければならないことである。

感すべき英國斯学の努力

わが國では1941年以後1950年頃までの外國の文献がなく、その間の研究の進行状況が不明で空白になつていた。漸く文献を入手し得たためその間の空隙を埋められるようになった。そのため英國ではアルミニウム—マグネシウム—マンガン系合金の状態図が研究されていることを知つた。恐らくこれもヒドロナリウム系合金の基礎をなすものであろうから一言附記したい。

この研究は先づヒュームロザリー派の人々によつて、同氏の理論の基礎をなすために行われていることに注意して貰えばよい。

D.W. Wakeman と G.V. Raynor 両氏によつて Al-Mg-Mn 系の Al 側にはアルミニウムを主成分とした固溶体と平衡する三元化合物が存在しその組織は $(Mn, Mg)_3Al_{10}$ 或は $MnMg_2Al_{10}$ に近いものとしている。両氏の考えた400°Cの恒温状態図では、マグネシウムが約10%迄なら Al_6Mn の二元化合物とアルミニウム固溶体とが平衡することになつているから、5% Mg 以下のヒドロナリウムの程度の合金では Al_6Mn が問題とならう。しかしこの三元化合物のことはマグネシウム含有量が10%近いものでは関係が生じると考えなければならぬ。52 S、56 S に関連して今後の研究を望むものである。

マグネシウム基合金の新傾向

最後にマグネシウム合金のことに觸れたい。マグネシウム合金は用途の関係からアルミニウム合金ほど多く研究の対照となつていない。しかし外國では矢張、絶えず新しい研究が進められていることである。

そのうちジルニウム、セリウムなどの特殊な元素を少量加えて、その特質の改善が試みられていることは注目しなければならぬ。

その主要なる性質は150~200°Cでクリープ

¹⁾ Foundry Trade J. 59 (1938) 373

²⁾ Recherche aéronautique, 29 (1952) 21

³⁾ J.I. Metals,

75 (1948) 131

抵抗が比較的高いということであつて、1947年に Murphy と Payne 両氏がマグネシウムにセリウムが加えられるとジルコニウムの含有の如何に拘らず、200°Cでのクリープ抵抗が他のマグネシウム合金より大きいことを発表しているが、次いで Mellor と Ridley 両氏がセリウムの加えられたマグネシウム合金の200°Cでのクリープ試験から同様のことを確認している。200°C程度にマグネシウム合金を使用する必要な部分があるのであろうか、これは明白でない。わが国ではマグネシウム合金について名古屋大学で久恒中陽教授のもとで西成基氏が基礎的な研究をしている。それ以外余り研究されていないようである。

マグネシウム合金に関して特に理論的な面から取扱つているものを余り見ない。これはアルミニウム合金の方が取扱い易いことによるが、またマグネシウムが稠密六方格子をなす結晶構造であるために、研究の対照として多少難かしいということもある。大きい理由は金属としてアルミニウムの方に重要性が大きいことであろう。

これで一先づ、続軽合金史を終りたい。

附記 軽合金史を書いて既に数年を経た。時代は変轉して科学の發達は益々著しい。一日停止すれば、それだけの遅れをとるのであるが海外からのニュースが遅れて来る我が国では、とかく仕事が人の後塵を拜して進んでいる有様となり、気がついたときは海外では既に研究が終つた、というようになり勝ちである。

それに發達の状態がバランスがとれていないため、種々の制限を受けて仕事が出来ないことになる。結局我が國情に合つた独自の考え方を以て進むことが必要になる。

折角進んだ軽合金界の現状が生産方面は勿論研究についても遅れたと云わねばならぬ。今後どうなるか予想はし得ないが、基礎的な仕事だけはつづけて行くことが望ましい。やがては世

界の水準を越えて仕事の出来る土台とならう。實際研究の仕事から退くべき時期に達している筆者の如きものの後につづく多くの若い人々、それも同じことをあきないで続ける人があつて欲しい。

一方に筆者はチタニウム金属工業の確立に努力を重ねる必要があり、それに主力をそそぐと軽合金の方が多少おろそかになるが、それはやむを得ないとしても、軽合金の仕事に従事している人々の間に基礎的な仕事を望みたい。

英國の戦時中から戦後にかけての研究がどんなに進んだかを、軽合金史に次いで書くつもりである。老成など云えない立派な業績を残していることを思うと、吾人も、もつと力を研究に捧げなければ、東洋の一角に於ける敗戦國が、その惨敗のままに残されるのではないかと危懼する。

終りに臨んで長いあいだ軽合金史をつづけて頂いた金物時代社に感謝すると同時に、充分調べる暇もなく、仕事の寸暇に書いた拙文を読んで頂いた讀者の方々にも、足らぬ点が多く竜頭蛇尾の感があつたと考えるが、その点は今後の文献紹介によつて補つて貰うこととして諒承して頂きたい。(昭和29年2月8日稿)

x x x
x x x

金 屬 粉 工 業 會

大阪府南河内郡南八下村引野

1) J. Inst. Metals, 75 (1947) 105

2) J. Inst. Metals 73 (1947) 105