

除できないやうな故障は一つもない。今日の我國が如何に疲勞して居るとは云ふも、年間百五十萬噸や二百萬噸の鐵が自給出來ないと云ふことは現代に於ける一つの不思議である。目下睡眠状態にある既成の官民製鐵所を醒覺せしめ、更に不足なる設備を充分に補足して、今日程度の需用を自給する爲には、多少の資金と、時日とを要することは勿論であるが、夫れとても大したことはない、若しも資金として二億圓、時日として、七年を假すとして尙此事業の成功を疑ふものがあつたら、歐米の事業家には到底諒解出來ないことであらう米國鋼鐵トラストの年額三千萬噸、獨逸鋼鐵カルテルの一千萬噸と云ふやうなものは暫く別としても、只だ一個私立會社

青銅の逆析出

で年間百萬噸以上の鐵鋼材製造や販賣を爲すものは、歐米にはざらにある、今日の世界に於て我國が官民の力を合して此位の鐵が自給出來ないで年々三億圓の巨財を外國に支拂ひつゝあると云ふことは、不思議と思ふ方が尤もである。我々として考ふべきことは、此出來得べき事が出來ないのは天爲でなくて人爲の故障であると云ふ事である。自國に鐵鑛が不足であるなどと云ふとは三四十年も昔なら兎に角、今日はそんなことは天爲の故障とは云へない、畢竟するに政治家にも事業家にも斯かる産業上の經綸を施すべき、考が無いのと、暇が無い爲めに所謂人爲の故障が何時までも排除されないのである。

(完)

松山實慈
五百旗頭啓

目次

- 一、緒言
- 二、實驗方法
- 三、實驗結果
- 四、實驗結果に對する所見
- 五、逆析出を示す他の實驗
- 六、結論

一、緒言

輓近種々の非鐵二元合金を鑄造するに當り一種の析出 (segregation) の起る事次第に發見せられ漸く人の注意を惹くに到れり。而して此所謂析出なる現象は從來人の知れる析出と全く其趣を異にせり、即ち從來吾人の鋼の凝固中に起る析出に就き知れる所は、凝固區域 (Solidifying range) に於ける冷却の速度遅ければ遅き程其程度甚だしく且つ比較的純粹なる鐵分に富める部分、即ち熔融温度高きもの程外周部より早く凝

固し始め、不純物に富める部分即ち熔融溫度低くなれるものが中心部に集まるものなり。而して是れに對し現今冶金學上にて一般に認められたる理論は次の如し、即ち熔融溫度高きものが外周部より結晶しはじめ、其結晶が成長すると共に相隣接せる他の結晶と出會ひ、未だ熔融状態にある不純物に富める部分を次第に中心部に向ひて押し行くと云ふに在り。

然るに茲に述べんとする析出は上述のものと全く其現象反對にして砂型鑄物、即ち鑄造の際冷却速度遅ければ遅き程兩金屬の成分の割合は鑄物中到處所齊一に分布せられ、是を金型に注ぎ込みて急冷すればする程析出の程度甚しく、而も多くの場合に於て高き熔融點を有するものが中心部に集まり、低き熔融點を有する部分が外周部より凝固し始む。故に後に紹介する如く此の現象を見て獨逸のバウエル (Bauer) 及アーント (Arndt) の兩氏は逆析出 (Umgekehrte Seigerung) と名付けられたり。

抑も本現象の初めて人の注意を惹きたるは約五〇年前にして當時英國造幣局に於て標準銀貨 (銀千分の九百二十五、残り銅) の地金を鑄造するに當り、材質の到る所成分の分布齊一なるを要するを以て之れが如何にして得らるゝかの方法に就きて熱心に研究せりと云ふ、當時ロバート、オーステン氏 (Robert Austen: "On the Ligation, Fusibility and Density of Certain Alloys of Silver and Copper." Proc. of the Royal Society. 1875. Olix. pp. 481-495. Also See Robert Austen; Record of his Work by S. W. Smith. pp. 256-265.) も亦稍之れを組織的に研究したるなり、氏は一日五四粒を有する煉瓦製の立方形の型を作り、是を常溫に保ち置きて上記の銀と銅の合金

を鑄造したるに冷却速度比較的早きため外周部に銅分多く中心部に銀の多き事を發見したり。之れに興味を得て次は銀の量七二% (共融點) 以下の合金を作り同様の事を檢したるに成分は丁度前と反對に分布し居たり。此結果を銀銅系の平衡線圖と對照するに正に逆析出と稱すべきものなり、次に鑄型を豫め赤熱溫度邊に熱し合金をして極めて徐々に冷却すれば、成分分布状態は齊一にして孰れも分析誤差より遙かに小なる差を示すと云へり。

次に同じ現象を記したるはボック氏 (A. Bock: Chem. Ztg. 1905, p. 1199) にして約一〇%の銅を有する銅と銀との合金に於て之を金型鑄造したるに、外周部に八九・五%中心部に九〇・六%の銀のあるを見出したりと。之れ上述のロバート、オーステン氏の實驗と等しき結果なり。

同様の現象は一九一七年スミス氏 (S. W. Smith: Jour. of the Inst. of Metals. 1917, No. 1.) に依りて銅、銀の他に金、銀の合金の場合にも起る事を示されたり。

最近に到り前述のバウエル、及アーント氏 (Zeit. für Metallkunde. 1921. xiii pp. 497-506. and pp. 559-564) は工業上重要なジュラルミン、アルミニウムブロンズ、青銅其他に於て此現象の起る事を見出したり。

是等の内容の必要なる部分は後に所見に於て多少述ぶる所ある可し。

さて上述のバウエル、アーント兩氏の研究は種々の組合せの二元合金に就きて最逆析出の起り易きと思はるゝ部分、即ち凝固區域の長さ一つの合金を取りて逆析出の有無を檢したるのみにて、一つの系に就きて是を組織的に研究したる跡な

さを遺憾とす、加之一つの系に就きて組織的に之れを行ふは或は本現象の正當なる説明を得るの資となる可く、又惹いては現在苦しみつゝある鑄物の缺陷の除去に一道の光明を與ふるの助ともなるべしと思惟し青銅に就きて實驗をなしたり。尙本報告は銅の含有量一〇〇より七五%迄(残り錫)の部に就きて記したるものなれど、近き將來に於て更に銅七五より〇%迄の部分をも併せて報告し大方諸賢の御指導を希はんとす。

二、實驗方法

所要の成分を有する合金を作るために用ひたる材料の成分は下の如し。

電氣銅	鐵及鉛	各約〇、〇二%	殘部銅
錫	鐵痕跡	鉛約〇、〇二%	殘部錫

上記の材料を用ひ第一圖に示せる青銅の平衡線圖 (W + Melts) の部分即ち銅一〇〇より七五%に亘る範圍内の凝固區域に於て純銅及銅九九、九五、九〇、八五、八〇、七五%の七種の合金を直径一〇〇耗、長さ三五〇耗の常溫(攝氏一五度)に保てる砂型及金型に鑄造したり。各々のインゴットの長さの中央部より、厚さ一〇耗の圓板を三枚宛輪切りとなし、一枚は中心部と外周部に於ける銅の含有量を分析し、一枚は全體の比重を測定したる後之れを外周部より直径一〇耗になる迄切削して夫れが比重を測定したり、他の一枚は外周部より常に半徑に沿ひて五耗宛削り行き(第四圖參照)、各層毎に其削り屑を分析し各回残れる圓板の比重を測定して更に詳細に成分と比重との分布状態を究めたり。

比重測定の方法は普通のアルキメデスの方法にて一疋まで

秤り得たる天秤を用ひ、直径一一〇耗深さ二〇〇耗のピカIに蒸溜水を入れ水溫は常に攝氏一五度に近く保ち、圓板状の試料には中心部の附近に直径約一耗の孔を穿ち、之に銅線を通して吊し空氣中及水中の重量を測定したり、尙銅線の水に浸る部分は常に長さ一五〇耗となし其の重量をも考慮に入れたる算式に依りて比重を求めたり。

$$(比重) S = \frac{W - W_1}{(W - W_1) - (w - w_1)}$$

Wは 試験片と銅線との空氣中の重さ

W₁は 試験片の水中の重さと銅線の一部水に浸りたる時の重さ

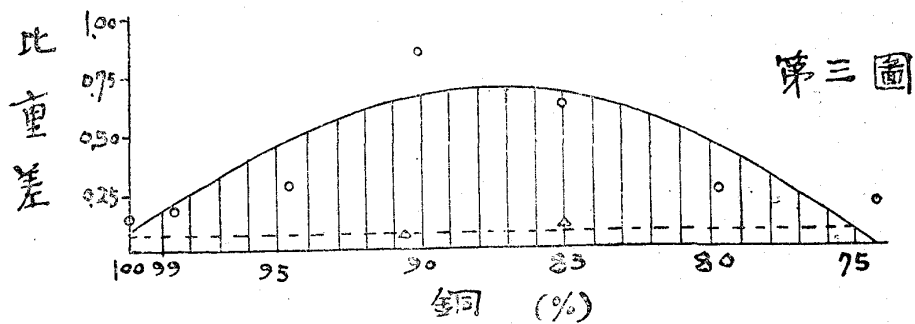
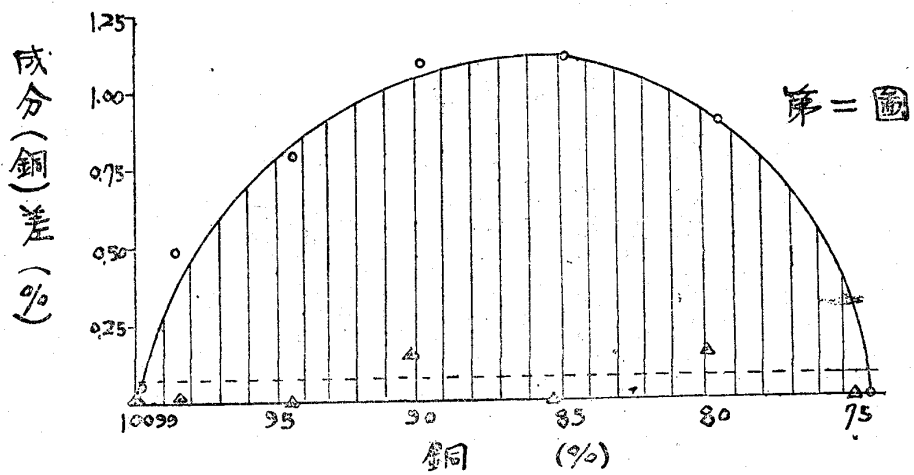
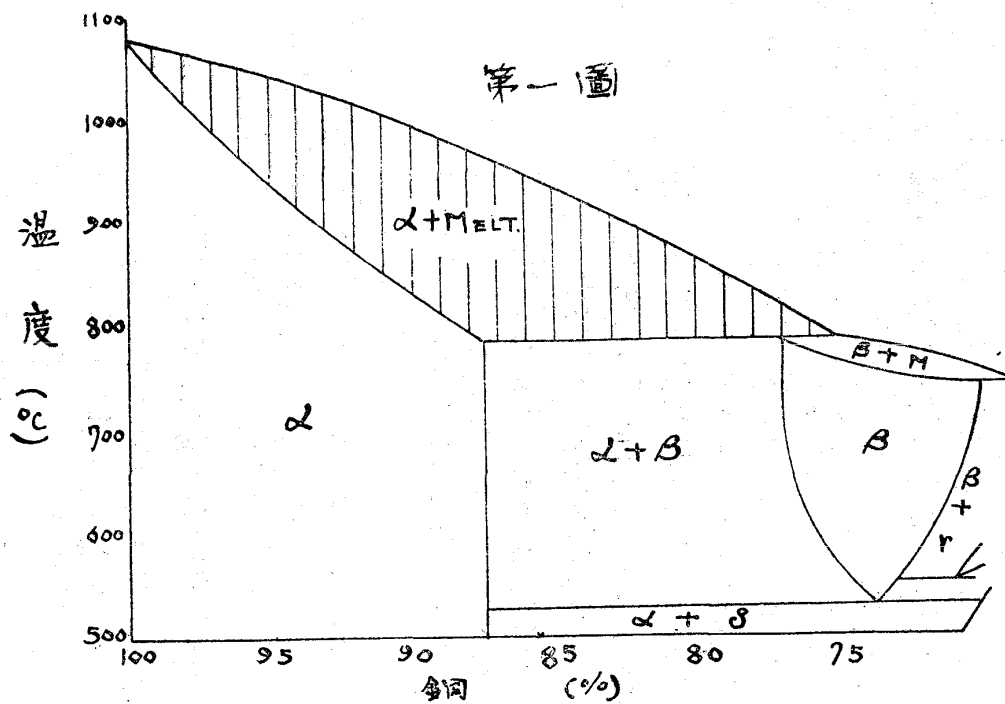
wは 空氣中の銅線の重さ

w₁は 一部分水中に浸りたる時の銅線の重さ

即ち本式に依れば空氣の比重に對する訂正は不必要なれば省略したる事となる、尙水は常に攝氏一五度にありしものと假定し一、二度の溫度差に對する訂正も略し常に比重を一と見做して計算したるなり。

三、實驗結果

第一表は急冷及緩冷鑄物に於ける中心部と外周部との銅の含有量を示し、第二表は同試料に對する比重測定の結果を示せり、尙此結果を一目瞭然たらしむる爲め第一圖銅錫合金の平衡線圖の一部と對照して其下部に第二圖第三圖として示せり、即ち縦軸には第二圖は中心部と外周部との銅の含有量の差を取り、第三圖は全體の比重と中心部直径一〇耗のもの、差を取り、横軸には兩圖共に中心部と外周部との平均銅量を取りて曲線を作りたり。



第一表 青銅の急冷緩冷鑄物の成分々布状態

配合成分%	試料試験	急冷		試料試験	砂型	緩冷	
		平均値	差			平均値	差
銅 錫	番號	銅	錫	番號	銅	錫	
100	0	外周部	中心部	外周部	中心部	外周部	中心部
		99.83	99.86	99.76	99.77	99.76	99.77
		0.07	0.07	0.01	0.01	0.01	0.01
99	1	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76
99	5	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76
99	9	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76
99	10	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76
99	15	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76
99	80	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76
99	85	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76
99	90	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76
99	95	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76
99	100	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76	99.76

第二表 青銅の急冷緩冷鑄物の密度の分布状態

配合成分%	試料	急冷		試料	砂型	緩冷	
		平均値	差			平均値	差
銅 錫	番號	銅	錫	番號	銅	錫	
100	0	外周部	中心部	外周部	中心部	外周部	中心部
		8.903	8.889	8.903	8.889	8.903	8.889
		0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014
99	1	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889
99	5	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889
99	9	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889
99	10	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889
99	15	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889
99	80	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889
99	85	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889
99	90	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889
99	95	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889
99	100	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889	8.889

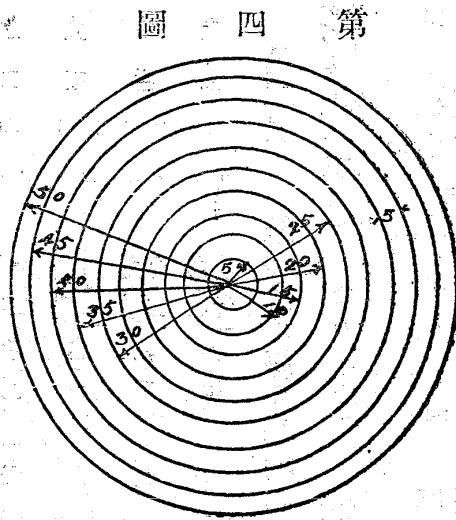
青銅の逆析出

第一表及第二圖の結果に依れば金型鑄物に於ては比較的凝固區域の大なる試料 k.95 k.90 k.85. は中心部と外周部との銅量の差も亦大なるも、凝固區域の小なる k.99 k.75 等にありてはそれに比例して銅量の差小なるを見るべし、凝固區域零なる純銅に於ては析出の起り得ざる事論を俟たず、此關係恰も逆析出の起る程度は試料の凝固區域と平行するを見るべし即ち凝固終線 (Solidus) を基線として其上に各成分に對する凝固區域を記し行きたると相似の曲線なり。

然るに砂型鑄物即ち徐々に冷却されたるものに在りては上の如き關係を見出さず、表中銅含有量の差の行に記しある數字は遙かに分析の誤差の限度以下にあり。故に砂型鑄物の成分は齊一に分布すと云ひ得べし。斯くの如くに金型鑄物に於ける所謂逆析出なる現象と合金の平衡線圖中の凝固區域と密接の關係あるは誠に興味ある事にして、著者の一人 (Tour. of Inst. of Metals, 1924, No.1) が既に銅、亞鉛合金中銅四〇%以下零迄の間に於て明に示したる所なり。

次に第二表第三圖に示す結果に依れば急冷鑄物の外周部(圓板全體)と中心部とに於ける比重の差も亦凝固區域と平行し緩冷鑄物に其差殆んど無きを知る。されど茲に一言し度きは成分の分布と比重の分布とは其の本性に在りては全然無關係のものなるが故に、此場合兩者共に凝固區域に平行せるの理由を以て成分の分布が斯かる状態にあるものは必ず比重の分布が斯くあるべしと斷言するに非ず、青銅系の合金にて尙銅量の少なき部分(銅七五%以下零迄)にては成分々布に大なる差あるも比重の分布には餘り差の無きものもあり) 近

き將來に於て之を示し得るの機會あらん事を望む、此場合即ち銅一〇〇より七五%迄の間に於て銅分遙かに多く中心に集まれるものなれば、成分の分布上より考ふれば中心部の比重外周部より大ならざる可からず、而も事實は之に反せり、是れ比重に差あるは成分々布とは全然無關係にして他の遙かに大なる原因、即ち凝固中外周部よりの收縮によるものにして最後に凝固する中心部は必ず之れに伴ひて多孔質となるを以てなり。唯此收縮による中心部の多孔質となる程度が或は凝固區域の大なるもの程大なるやも測られざる可し。此の事に就てはローゼンハイン及アーチブツト氏 (Jour. of the Inst. of Metals No. 1.192 3. pp. 191-209)



第四圖 試驗片切片削圖 (寸法消耗)

のY合金の急冷鑄物に關する優秀なる研究報告あるを以て讀者は之れを參考せられん事を希望す。

次に一層詳しく成分の分布状態を見んが爲めにインゴットの中心部と外周部との間を第四圖に示すが如く十層に分ち前に述べたると同様の方法に依り圓鋳の半徑に沿ひて五耗宛切削し各層の削り層の分析を行ひたり。同時に各回毎に残れる圓鋳の比重を測定して比重の分布をも究めたり、結果は第三表、第四表、及第五圖、第六圖に示すが如し。

第三表 試驗片番號と銅量分布(%)

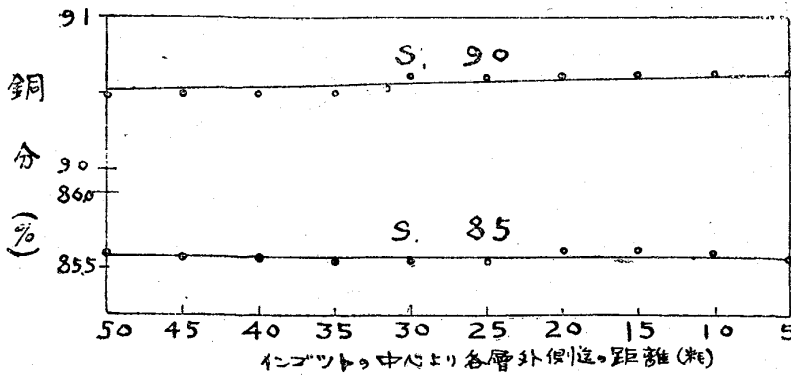
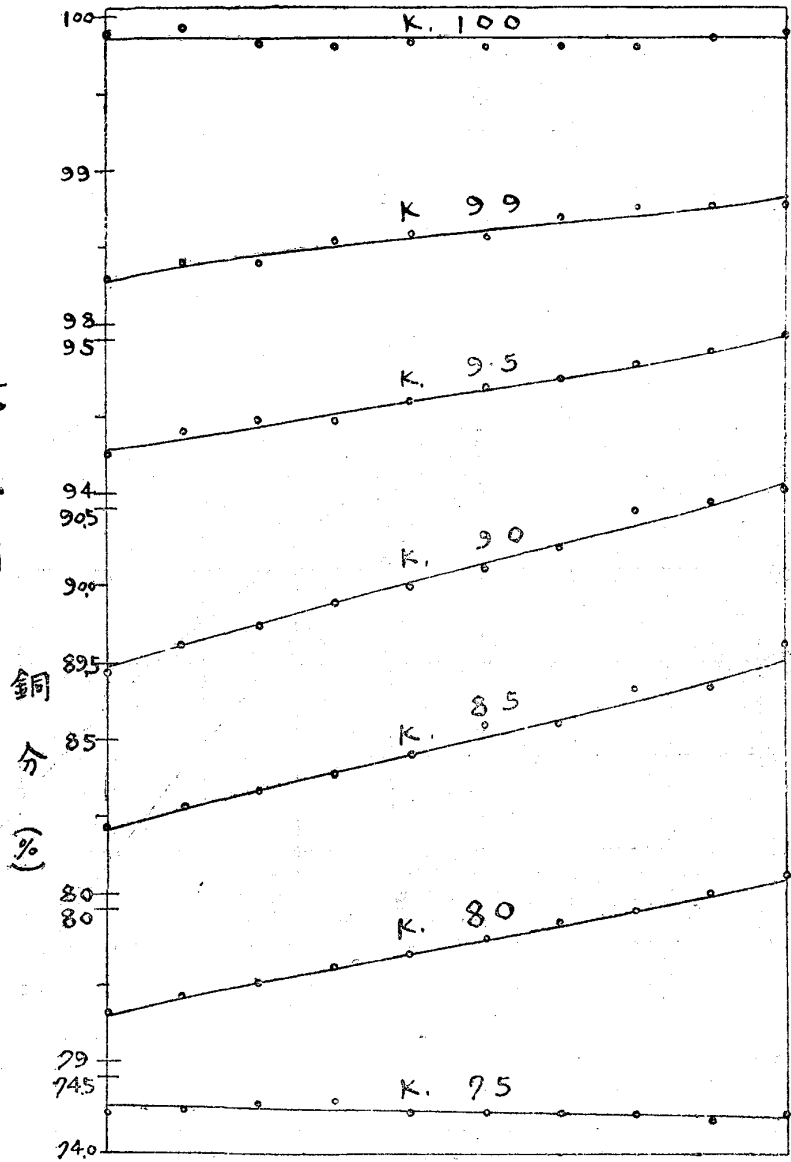
測定 番號	インゴットの中心より各層外側迄の距離(耗)	金	型	鑄物	砂型鑄物
第一	五〇	九九・八二	九九・六二	九九・四三	九九・三三
第二	四〇	九九・九二	九九・四〇	九九・九六	九九・五九
第三	三〇	九九・八二	九九・四一	九九・四六	九九・七三
第四	二〇	九九・七九	九九・五五	九九・四八	九九・八八
第五	一〇	九九・八二	九九・六六	九九・六〇	九九・九五
第六	五	九九・七九	九九・五六	九九・七一	九九・八五
第七	二〇	九九・七九	九九・七〇	九九・四四	九九・五五
第八	一五	九九・七七	九九・八七	九九・四五	九九・六三
第九	一〇	九九・八六	九九・七七	九九・九三	九九・八〇
第十	五	九九・八九	九九・七八	九九・〇二	九九・六八

第四表 試驗片番號と比重分布

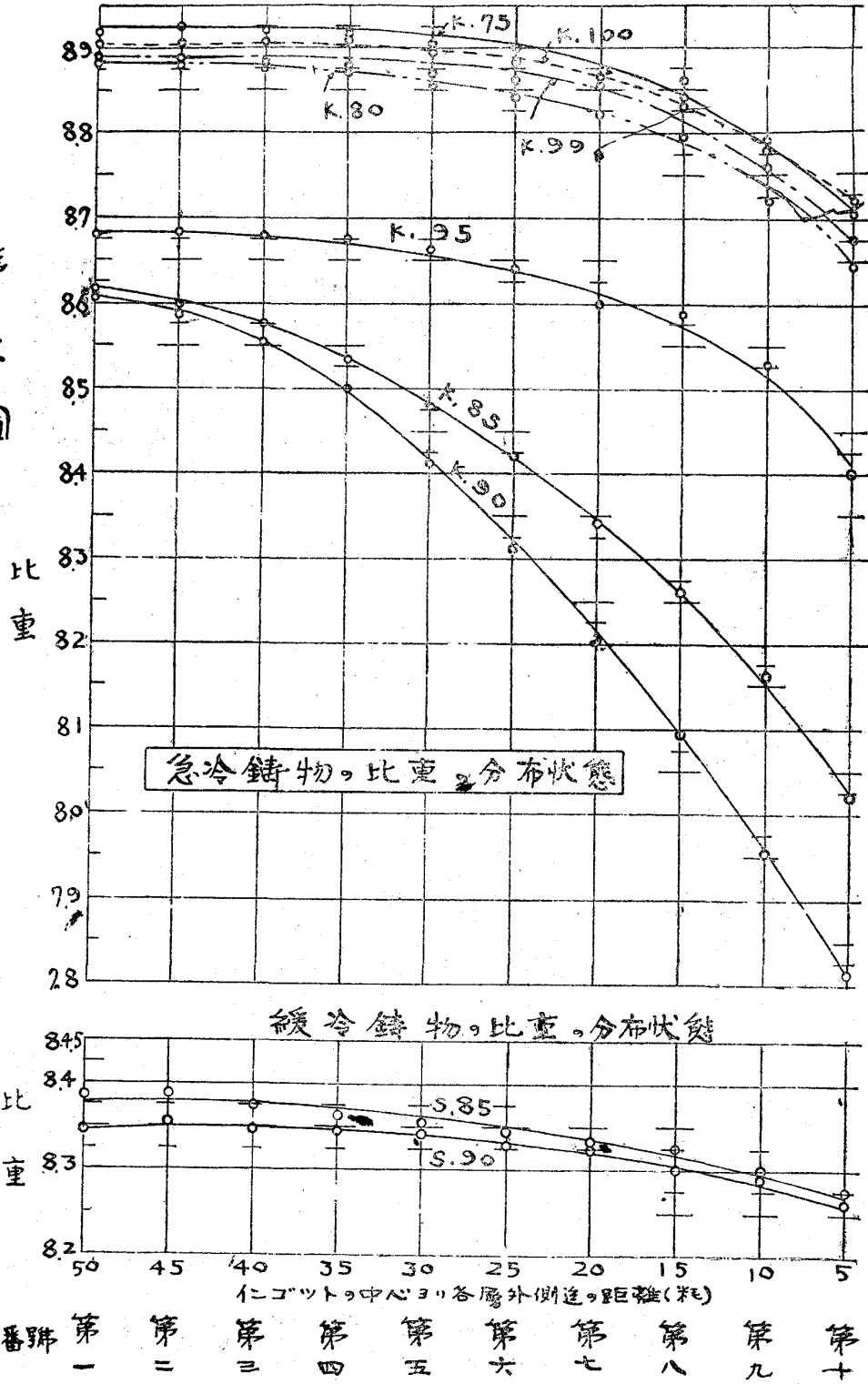
測定 番號	インゴットの中心より各層外側迄の距離(耗)	金	型	鑄物	砂型鑄物
第一	五〇	八・九〇三	八・八八九	八・八七六	八・八七〇
第二	四〇	八・九〇三	八・八八九	八・八七六	八・八七〇
第三	三〇	八・九〇三	八・八八九	八・八七六	八・八七〇
第四	二〇	八・九〇三	八・八八九	八・八七六	八・八七〇
第五	一〇	八・九〇三	八・八八九	八・八七六	八・八七〇
第六	五	八・九〇三	八・八八九	八・八七六	八・八七〇
第七	二〇	八・八八二	八・八五八	八・八五〇	八・八三三
第八	一五	八・八八二	八・八五八	八・八五〇	八・八三三
第九	一〇	八・八七六	八・八六一	八・八五九	八・八三二
第十	五	八・八七三	八・八六八	八・八三九	八・八二七

第三表及第五圖に依りて吾人は金型鑄物にありては外周部に進むに従ひ次第に銅の量の増加するを見る、然るに砂型鑄物に在りては殆んど横軸と平行にして僅に差あるも分析誤差

第五圖



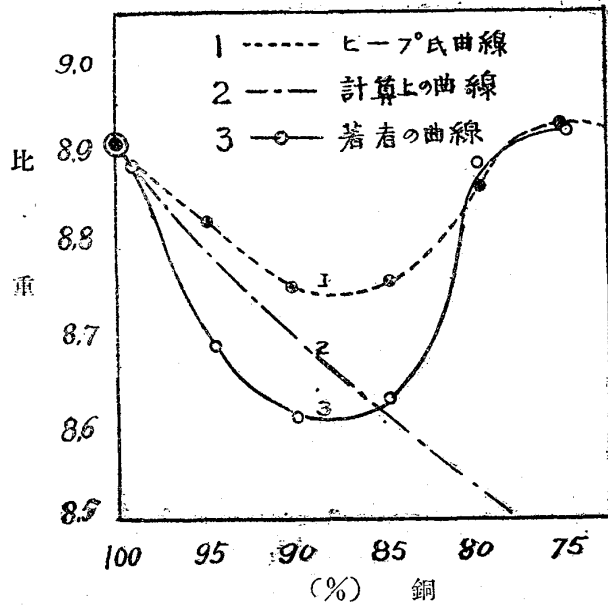
第六圖



以內なり、之によりて吾人若し砂型を豫め適當の溫度に熱し置くが如き方法によりて尙冷却速度を小とせば一層齊一の分布を見るべしと豫想せらる。

次に第四表第六圖比重の分布を見るに金型鑄物にありては孰れも外周部（圓鍛全體）に近き部分に其勾配小にして中心部に近附くに從ひて其勾配大となる、砂型鑄物にも多少の比重の差あれど之を金型に比すれば大いに小なり、是等の結果

第七圖



を綜合するに急冷鑄物となして凝固始線 (Liquidus) の直ぐ下に於ける瞬間溫度の勾配大なれば大なるもの程成分の分布大なる差を生じ、比重の分布も同様なるが如し、金型鑄物のみに就きて云へば凝固區域の大なれば大なるもの程内外に於ける成分、比重の差大なりと云ふべし。

此處に注意すべきは第二表銅一〇〇より七五%迄の各金型

鑄物の全體の比重が銅の減少に對し一度小となり最小を経て又 となる事なり、之れヒープ氏 (H. Heape: Jour. of the Inst. of Metals No. 1. 1923. Vol. XXXIX p. 467) の示せる銅錫合金の比重曲線と相似たり、唯同氏の試料は直徑二五耗なりしも著者のものは直徑一〇〇耗なるを以て凝固區域の大なる合金 K. 95 K. 90 K. 85 等は多少比重の減少あるも、區域小なる K. 100 即ち銅のみのもの及 K. 75 は全然同氏の結果と一致せり即ち第七圖に示すが如し。

四、實驗結果に對する所見

第三節に述べたる銅錫合金の凝固中即ち凝固始線及凝固終線の間を冷却するに際して、圓錐形鑄物の内外に逆析出の起る事及比重に大なる差を生ずる事につき、聊か諸家の意見を述べんとす。抑も一般に非鐵二元合金の凝固中に在りては單に上述の逆析出及比重の差を生ずるのみならず、他に種々の現象を起すものなり、凝固中の膨脹 (Jour. of the Inst. of Metals. 1909. Vol. II. No. 2, Jour. of the Inst. of Metals. 1913 Vol. X. No. 2.) 電気抵抗 (Sci. Rep. of Tohoku Imperial Univ. Vol. XI. No. 5. Nov. 1922) の變化等は是なり。ターナー氏 (E. Turner) 及ミウラー氏 (Murray) 等の實驗に依れば、銅、錫、銅、亜鉛等の合金が凝固中に膨脹する量は凝固區域に正比例し恰も前節に述べたる逆析出が之と平行に起ると同じ關係なり。銅、亜鉛合金中銅四〇%以下の場合にありても同様に逆析出も凝固中膨脹する量も共に凝固區域に平行する事を示されたり (前出)。

されば上述の事實が一般の合金の通有性と假定せば凝固區域のなき部分、即ち純金屬又は化合物 (Intermetallic Compo-

mind)に在りては凝固中に於ける膨脹もなければ逆析出も起る筈も無きなり、是れ從來如何なる人のなしたるエキステンソメーター (Extensometer) の方法に依る實驗に於ても均しく事實として證明せられたる所なり。但し最近東北大學金屬研究所に於て遠藤彦造氏 (Jour. of the Inst. of Metals No.2. 1923 pp. 121) は一層精密なる熱秤 (Thermo-Balance) の方法に依りて純金屬の場合にも凝固に際し僅かの膨脹ある事を示せり、之れ其方法從來のものよりも大いに精密にして、其膨脹する程度は今迄のエキステンソメーターの方法にて見出す事能はざりしなり。比重に關しても理論上、純金屬にありては冷却の遲速に拘らず倒る所齊一なるべき筈にして、小なる鑄物にありては事實に於て之を證明する事を得るも大なる鑄物にありては鑄造上の困難より多少の差は免れ難し。即ち中心の最後に凝固する部分は比重僅かに小なれ共之れを大なる凝固區域を有する合金の其れと比すれば其差大いに小なり。次に本論に入りて然らば何故に斯る逆析出が起るかにつき從來提出せられたる説を紹介すべし。事實の示す所に依れば逆析出の起る場合及起る有様は全然吾人の今迄に知れる析出と反對にして、早く冷却すればする程析出は大なる程度に起

第五表

Alloys	Rapidly Cooled			Slowly Cooled
	Without %	Intercrystalline	Normal Segregation	
1 Or-Sn	8 % Sn	Yes.	No.	Neither Inter-Crystalline nor Ingot Segregation
2 Cu-Mn	$\left\{ \begin{array}{l} 28 \\ 84 \\ 99 \end{array} \right. \% \text{ Cu}$	Yes.	No.	Intercrystalline but Not Segregated

り而かも熔融點高さものが中心部に集るなり。此の不思議なる現象に對し緒言中に述べたるロバート、オーステン氏(前出)は唯實驗の示す所を報告したるのみにて何等之れが説明を試みたる事なきが如し。次にボック氏(前出)は銀及銅の兩金屬と鑄型を成せる鑄鐵との間に起る電氣張力 (Electric Tension) の大小に依りて説明せんとせり、即ち銅と鐵との間に起るものよりも大なるを以て、銅が外周部へ惹かれ銀が中心部へ追ひやらるゝなりと云へり。次にスミス氏(前出)は合金をなす成分金屬の各々につきその内部壓力 (Internal or Intrinsic Pressure) 及び表面張力 (Surface tension) の二つが略ぼ同じ大きさのものならば斯る成分の不齊一は起らざれども若し其値に大なる差を有するものなる時は大なる析出を起すと云へり。最近一九二一年に提出されたるパウエル、及びアイント氏(前出)の實驗に依れば、析出を起す部分は常に相當凝固區域の在る所にして或るものは逆 (Inverse) に或るものは正 (Normal) に起る事を見出したる、第五表は氏の示したる總括的結果なり。

3	Cu-Ni	25 % Ni	yes.	No.	No.	Not examined.
4	Hg-Pb	25 % Hg	No.	No.	No.	No Segregation.
5	Al-Zn	18 % Zn.	Not remarkable	No.	Yes.	No
6	Al-Cu	10 % Cu 3.5 % Cu	"	No.	Yes.	No
7	Duralin- min	4.2 % Cu 5.0 % Cu	Not examined.	No.	Yes.	Only Slight Inverse Segregation.
8	Ag-Cu	10 % Cu	"	No.	Yes.	Not examined.
9	Au-Ag	20 % Ag	"	Yes.	No.	Not
10	Fe-C	0.3 % C	"	Yes.	No.	Slight Normal Segregation.
11	Cu-Zn	24 % Zn 28 % Zn 39 % Zn	No.	No.	No.	No Segregation.

之れに依りても青銅 (8%Sn) に逆析出の起るを示せり、今次に兩氏の説明を引用すべし、一般に合金が凝固區域を冷却するに際しては

(A) 固溶體中に初めて生ずる樹枝狀結晶 (Dendrite) の成長速度

(B) 兩金屬の有する相互の擴散度 (Coefficient of Diffusion)

(C) 結晶の特種の方角に成長する僻の有無

なる三つの原因に依りて凝固後の固溶體の有様が種々變化するものなり、此の他に勿論内外に於ける大なる温度の勾配も重要な關係あり、されば例へば青銅の場合に就て述べれば今熔融合金が高温度より金型中にて急に冷却されたりとせんに、先づ銅に富むる固溶體が樹枝狀結晶として外周部より結晶 (Separate out or Crystallize) し始む、而して非常に大なる速度にて中心部に向ひて成長し行くなり。故に若し成長速

度のみが主なる原因となり、兩金屬間に於ける相互の擴散度餘り大ならざる時は、尙熔融狀態として樹枝結晶の枝々の間に存在せる合金は結晶の成長と共に中心部に向ひて浚ひ行かるとなり、恰も水中に多くの枝を有する木を動かす時に枝々の極附近にある水は枝に附着 (Adhere) したるまゝ、共に浚はれて行くが如し、今斯くの如くに外周部より中心部に向ひ成長する二つの樹枝狀結晶の骨骸 (Crystal Skeleton) の間の部分を考ふるに、兩側に於て共に熔融合金を浚はれ行くが故に、其中間に空間を生ぜんとする傾向を生じ、隨つて尚インゴットの中心部にありて温度高さ合金は此空間を充填せんとして外周部に向ひ流れ出す、恰も水の對流の如し。然るに此外方に流れ行く合金は一つは急激なる温度の勾配に逆ひて流るるが故に急冷せられ、一つは結晶の茂りたる枝中を流るるが故に途中に於て銅に富む部分を枝々の上に沈澱せしむる事となる、故に最後に外周部に到着するものは銅分を多量に途中

に残したる爲め錫に富む事なるべし。之れ逆析出の起る場合なり。反對に若し結晶の成長速度餘りに大ならず又特種の方
向に長く成長する様の僻なきものならば、凝固の最初に於ける
骨格の形もすべての方向に一樣に成長するがため多角形
(Equiaxial) 的に近かるべく、随つて生ずる結果は普通の
ノルマルの析出なるべし。尙兩金屬間相互の擴散度非常に大
なるものにして結晶の成長速度餘りに大ならざるものは正、
逆孰れの析出も起らず成分は齊一に分布すべし。

然れ共此の説に依れば最初に外周部より生じ始むる樹枝狀
結晶は銅に富む部分なり。故に外周部に於ける此の樹枝狀結
晶の量よりも、中心部より銅を途中に残しつゝ到着する錫に
富む合金の量の方が大ならざれば結局想像するに困難なる説
なり。されど兩人 (Abstract, Jour. of the Inst. of Metals
1922 No. 2, p.613) は顯微鏡寫眞に依りて鑄物の外周部に於
ける銅に富む樹枝狀結晶の面積の方、其間を充填せる錫に富
む部分よりも小なる事を示したりと云ふ。

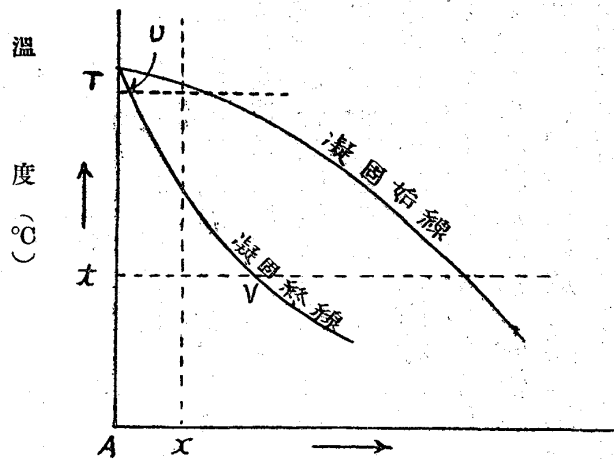
上述の報告をされたる直後メーシン氏 (G. Masing: Zeit.
f. Metallkunde. 1922. XIV. pp. 204-206) は此の現象を普通
の凝固の理論にて説明せんと試みたり、氏はタンマン氏 (Tan-
nman: Lehrbuch der Metallographie, pp. 141-142) の説を
引用して、此現象を急冷中に起る過冷却 (Super Cooling) に
依るものとせり、一般に鹽類の過冷却されたる溶液より結晶
するに當りては

結晶潜熱 (Latent Heat of Crystallization)

(J) 既に結晶したる 晶の面と是に接觸せる溶液との
間に起る擴散度

の二つが重要な役をなすものなり、氏は是を熔融せる合金
にも應用さるゝものとなし第八圖に示す如き假想的平衡線圖
につき次の如く云へり、今平均 $\alpha\%$ のB金屬を有する合金が
凝固終線以下の α 温度迄急冷に依りて過冷却され茲にて凝固
が始まる者とせば、若し結晶潜熱大いに大なる時は一時に多
量の熱を湧出すべし、随つて温度は忽ちT迄逆戻りをなし、 α

第八圖



點に相當する成分を
有する樹枝狀結晶を
生じ始むべし、之れ
量即ち合金が徐々に冷
有却されたるものと同
含じ結果となるべし、
屬然るに若し結晶熱大
金いに小にして兩金屬
B間の擴散度のみが狀
況を支配するが如き
時は、合金の温度は
Tに戻らず其儘に

結晶を始む。随つてV點即ち α よりもBに富む部分に相當
する成分を有する結晶が初めて結晶し始むると考ふるが至當
なりと云へり、之れ逆析出の場合なり。勿論之れは極端なる場
合の例にて事實に在りては兩原因共に或程度迄影響を及ぼす
ものなれば此兩極端の中間の狀況が起る可し、即ちV點に相
當する結晶が初めに出ると假定するも擴散度非常に大なら
ば、之れに依りて析出を打ち消す事となるべければ孰れの場

合にても兩者の關係的影響 (Relative Influence) に依りて析出の程度は千變萬化たるべし。

次に本問題に關する記録としてはキユーネル氏 (Dr. Kühnel: Zeit. f. Metallkunde XIV, 1922) のそれなり、氏は少量の亜鉛、鉛及硫黄を有する大なる青銅の鑄物に於て此の逆析出の起る事を觀測したり。大體としてはパウエルアイント氏の説を採れり。氏は鑄物の表面の極く薄き部分には特別に平均量よりは銅に乏しき層ある事を見たり、是れ凝固に際して前述の中心部より流れ來つて外周部迄到着せる錫に富める部分が、其熔融點低きため未だ熔融状態にある内に既に生じたる外殼の温度と共に收縮するが爲めに、之れを貫きて滲み出でたる (Squeeze out) なりと云へり、錫汗 (Tin Sweat) として吾人に知られたる現象ならんと信ぜらる。

以上は今迄に提出されたる逆析出に對する説なり。而して著者は未だ是れに對して何等定見を得る事能はず、唯從來の説を紹介して廣く經驗ある斯道の、大家先輩の、或は何等か一層決定的の意見の御教示を得んかと信じ記述したるなり。

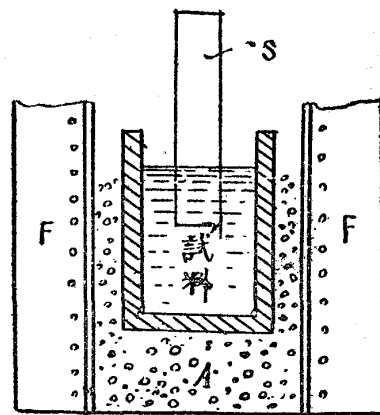
されど斯る奇現象の慥かに存在する事は本報告及著者の前報告(前出)に於て少なくとも青銅及銅四〇%以下の銅亞鉛合金に於て示されたり。又ターナー及ホートン氏 (Haughton) の青銅の凝固中に起る膨脹 (Jour. of the Inst. of Metals Vol. VI. No. 2. p. 192) をも併せ觀る時は此逆析出が凝固中に起る膨脹の程度にも平行せる事を知るべし。

五 逆析出を示す他の實驗

前第四節に述べたる温度の急激なる勾配を有すると云ふ事が又逆析出を起さしむると云ふ事實を證せんが爲めに次の如

き實驗を試みたり。今銅の量約二五%の合金を作り(此邊も又逆析出の非常に起る部分なり)之れを第九圖に示すが如き小なる坩堝に入れ、Fなる電氣爐に入れ約攝氏七〇〇度迄熱して熔融せしむ、Sは直徑約一五耗の鋼の棒にして常溫に保ち置くなり。Aは石綿層なり。

今適當の時に熔融合金を坩堝中にて完全に混る様に陶器棒にて攪拌し置き、其後直ちにSなる鋼棒を一瞬間合金の中心部に突き入れ、直ちに引き



第九圖

に、一方に於ては残れる坩堝中にある合金を適當の陶器棒にてよく攪拌し其一部を取り出して分析を行へり。

上記の試料より各三回宛鋼棒に附着したるものと残りの坩堝中の平均銅量とを檢したる結果は第六表に示す。

第六表

試料成分	凝固状態	試験回数	銅量 %	平均 %	差 %	
二五% Cu	坩堝中より攪ひ出したる部分	鋼棒に附着したる部分	一	二二、七五	二二、八三	一、七七
		二	二二、九〇			
		三	二二、九〇			
		坩堝中より攪ひ出したる部分	一	二四、三〇	二四、六〇	
		二	二四、三〇			
		三	二五、二〇			

是に依れば約二五%の銅を有するものに於ては一、七七%の差を示す、即ち此場合急冷せられて鋼棒に附着したる部分に銅の量小なるを示せり、之れ本報告に示したる金型に急冷鑄造したる場合と同じ事なり、即ち兩者を比較するに金型鑄造の場合に凝固に際し先づ急冷せらるゝ部分は外周部にして、熔融合金に鋼棒を突き入れたる場合には中心部に同じ現象起るなり、即ち此の二つの場合共に急冷さるゝ程度激しき部分に銅の量小なり、是れに依り急激なる温度の勾配も亦逆析出の原因なる事を推察し得。

六 結 論

本實驗に依りて示されたる事實のみにては逆析出なる現象

に決定的に論及するの材料としては不充分なり、第四節に述べたる諸先輩の意見の他に尙種々と討議する人あり。斯くの如く諸説未だ纏まらず著者も亦共に本現象に關し何等其の本性を明にするが如き實驗を爲し得ざるを大いに遺憾とし、茲に諸先輩に事實を紹介し何等か決定的の御教示あらん事を希ふなり。

本實驗に依りて得たる事實の結論は次の如し。

- (1) 逆析出は急冷すればする程激しく起る、即ち温度の勾配大なる部分に多く起る。
- (2) 逆析出は大體合金の凝固區域と平行して起る。

(完)

金屬固溶體と金屬化合物に就て

田邊友次郎

目 次

- 一、緒 言
- 二、金屬の空間格子
- 三、固溶體の構造と其性質
- 四、化合物の構造並に中間固溶體
- 五、結 論

一、緒 言

我々の如く金屬の研究に従事して居るものには勿論金屬合

金の製造乃至は冶金に携つて居らるゝ方々にとつても亦金屬の固溶體並に化合物と云ふことは相當に興味も深く且つは必要な概念であらうと思はれるので次に之等の事に就て現今行はるゝ考を綜合して述べて見たいと思ふ。一體我々が有する合金の智識は最近數年の間に固溶體に關する新說によつて非常に深められた氣がする。元來學術界に於ては其進歩發達は先づ理論に初まり、實際問題之れに従ふを常とする。(勿論染色の如きは反對の様にも思はれるが)然るにやがて種々の實